

Fluoripiihappo

Viimeksi päivitetty 20.05.2022

80
1778



Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008 (ns. CLP-asetuksen) mukaiset varoitusmerkit



CAS-numero	16961-83-4
Indeksinumero	009-011-00-5
EY-numero (EINECS-numero)	241-034-8
YK-numero	1778 (FLUORIPIIHAPPO)
Molekyylikaava	H ₂ SiF ₆

Synonyymit

englanti: hexafluorosilicic acid, fluorosilicic acid, fluorosilic acid, fluosilicic acid, silicofluoric acid, dihydrogen hexafluorosilicate, hexafluoro-silicate(2-) dihydrogen, hydrofluorosilicic acid, hydrosilicofluoric acid

suomi: piifluorivetyhappo, heksafluoripiihappo, divetyheksafluorisilikaatti, hydropiifluorihappo

ruotsi: divätehexafluorsilikat, fluorkiselsyra, hexafluorkiselsyra, hexafluorokiselsyra, kiselfluorvätesyra, kiselhexafluoridihydrid, vätefluorkiselsyra

saksa: Hexafluorokieselsäure, Hexafluorkieselsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kiselfluorwasserstoffsäure

1. Aineen ominaisuudet, merkinnät ja käyttö

1.1 Aineen kuvaus

Fluoripiihappo on väritön, pistävän hajuinen neste. Aine on kohtalaisen vahva happo. Puhdas fluoripiihappo ei ole stabiili, vaan hajoaa helposti fluorivedyksi ja piitetrafluoridiksi. Fluoripiihappoa onkin saatavilla ainoastaan eri vahvuisina, yleensä alle 35-prosenttisina vesiliuoksina.

1.2 Yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia

Molekyyli massa	144,09 g/mol
Tiheys 25 °C:ssa (vesi = 1)	1,38 (35-% vesiliuos)
Sulamispiste	alle -30 °C (35-% vesiliuos) -10 °C (28-% vesiliuos)
Hajoamispiste	hajoaa noin 110 °C:ssa (35-% vesiliuos)
Höyrynpaine 20 °C:ssa	fluorivety: 38 Pa (35-% vesiliuos) 5,9 Pa (28-% vesiliuos) piitetrafluoridi: 7 Pa (35-% vesiliuos) 0,2 Pa (28-% vesiliuos)
Tasapainotilakonsentraatio 20 °C:ssa	fluorivety: 0,037 % (370 ppm) (35-% vesiliuos) 0,006% (60 ppm) (28-% vesiliuos); vaikeasti haihtuva piitetrafluoridi: 0,007 % (70 ppm) (35-% vesiliuos) 0,0002 % (2 ppm) (28-% vesiliuos); vaikeasti haihtuva
Liukoisuus	liukenee veteen täysin

Muuntokertoimet
(höyry) 20 °C:ssa

1 ppm = 5,99 mg/m³
1 mg/m³ = 0,17 ppm

1.3 Reaktiivisuus

Fluoripiihappo reagoi kiivaasti emästen kanssa. Reaktiossa veden tai vesihöyryn kanssa muodostuu myrkyllisiä ja syövyttäviä huuruja, kuten fluorivetyä ja piitetrafluoridia. Fluoripiihappo syövyttää mm. metalleja, lasia ja keramiikkaa. Reaktiossa metallien kanssa muodostuu syttyvää vetykaasua.

1.4 Palo- ja räjähdysvaara

Fluoripiihappo ei ole palavaa. Tulipalossa siitä kuitenkin vapautuu myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja, kuten fluorivetyä ja piitetrafluoridia. Fluoripiihappo saattaa vapauttaa syttyvää vetykaasua ollessaan kosketuksissa metalliin.

1.5 Merkinnät

CLP-asetuksen ((EY) N:o 1272/2008) mukaiset varoitusmerkinnät

Varoitusmerkit

Huomiosana Vaara



Vaaralausekkeet

H314

Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.

Turvalausekkeet

Ennaltaehkäisyyn, pelastustoimenpiteisiin, varastointiin ja jätteiden käsittelyyn liittyvät turvalausekkeet valitaan aineen vaaraluokituksen ja käyttötapojen perusteella.

Kuljetusluokitus ja -merkinnät

Kuljetusluokitus ja -merkinnät määräytyvät kansainvälisten ja kansallisten kuljetusmääräysten mukaan.

YK-numero: 1778 (FLUORIPIIHAPPO)



Kuljetusluokka: maantiekuljetus 8
merikuljetus 8

Pakkausryhmä: II

Varoituslipuke: 8 (syövyttävää)

Vaaran tunnusnumero: 80 (syövyttävä tai lievästi syövyttävä aine)

1.6 Raja-arvoja

Fluoripiihapolle ei ole asetettu raja-arvoja. Ilmaan haihtuessaan se hajoaa nopeasti fluorivedyksi ja piitetetrafluoridiksi, joten alla olevat fluorivedyn raja-arvot ovat sovellettavissa myös fluoripiihapolle.

Fluorivedyn raja-arvot ovat:

Akuutin altistumisen raja-arvot

AEGL-arvot (Acute exposure guideline levels, USA)	AEGL 1	1,0 ppm (0,8 mg/m ³) /10 min 1,0 ppm (0,8 mg/m ³) /30 min
	AEGL 2	95 ppm (79 mg/m ³) /10 min 34 ppm (28 mg/m ³) /30 min
	AEGL 3	170 ppm (141 mg/m ³) /10 min 62 ppm (51 mg/m ³) /30 min

Työhygieeniset raja-arvot

HTP (2020)

(työpaikan ilman haitalliseksi tunnettu pitoisuus)

1,8 ppm (1,5 mg/m³) /8 h (iho)

3 ppm (2,5 mg/m³) /15 min (iho)

Huomautus (iho): imeytyy ihon kautta.

Raja-arvojen määritelmät on esitetty käyttäjän oppaassa (kappale 1.6).

1.7 Käyttö

Fluoripiihappoa käytetään juomaveden fluoraamisessa, kemiallisena välituotteena kemikaalien valmistuksessa (esim. alumiinitrifluoridi, kryoliitti, piitetrafluoridi), nahan käsittelyssä, kovettajana keramiikassa ja sementissä, lasin lisäaineena, desinfioinnissa (esim. pullotus- ja panimolaitteet), galvanoinnissa ja puunkyllästeenä.

Suomessa fluoripiihappoa käytetään lähinnä metallien pintakäsittelyaineissa.

2. Terveysvaara

2.1 Välittömät vaikutukset

Ilmaan haihtuessaan fluoripiihappo hajoaa nopeasti fluorivedyksi ja piitetrafluoridiksi. Yli 5 ppm:n (4 mg/m³) fluorivedyn pitoisuudet ilmassa aiheuttavat silmien ja hengitysteiden ärsytystä. Vaikutukset voivat viivästyä. Suuret pitoisuudet aiheuttavat vaikeita, tuskallisia vammoja iholla, silmissä ja limakalvoilla. Kasvoilla ilmenee herkästi ärsytystä ja punoitusta. Höyryt voivat aiheuttaa hengitysteiden syöpymiä ja keuhkopöhön. Fluorivedylle altistuttaessa saattaa lisäksi esiintyä sydämen rytmihäiriöitä, mitkä johtuvat fluorivedyn veren kalsiumpitoisuuksia laskevasta vaikutuksesta. Lyhyt altistuminen fluorivedyn 50 - 250 ppm:n (42 - 210 mg/m³) pitoisuuksille on vaarallista.

Fluoripiihapposumu ärsyttää silmiä ja hengitysteitä, aiheuttaen punoitusta, polttavaa kipua ja yskää. Roiskeet silmään voivat aiheuttaa vakavia silmävaurioita.

Iholla fluoripiihappo aiheuttaa ärsytystä ja syöpymisvammoja. Ihon kosteuden vaikutuksesta fluoripiihaposta voi muodostua fluorivetyhappoa, joka syövyttää ihoa ja ihonalaista kudosta ja voi tunkeutua syvälle kudoksiin. Fluorivetyhapon vaikutukset voivat viivästyä tunteja.

2.2 Toistuvan altistumisen vaikutukset

Fluoripiihaposta elimistöön vapautuva fluoridi kertyy luustoon ja nivelsiteisiin, kun imeytynyt määrä toistuvassa altistuksessa ylittää noin kymmenkertaisesti väestön normaalin päiväannoksen. Suuret

fluoridimäärät aiheuttavat luuston heikkenemistä ja jäykkyyttä nivelissä (krooninen fluoroosi). Fluoridi poistuu hitaasti luustosta.

3. Vaikutukset ympäristöön

Ilmaan haihtunut fluoripiihappo hajoaa nopeasti fluorivedyksi ja piitetrafluoridiksi, jotka voivat edelleen muuntua erilaisiksi fluoriyhdisteiksi. Fluorivety reagoi ilman kosteuden kanssa muodostaen fluorivetyhappoa, joka laskeutuu maanpinnalle tai huuhtoutuu sateen mukana maahan.

Maahan valunut fluoripiihappo voi haihtua kuivasta pintamaasta. Kosteassa maaperässä se on dissosioituneessa muodossa, eikä haihtumista tapahdu. Kosteassa maaperässä fluoripiihaposta todennäköisesti muodostuu fluorivetyhappoa ja fluorideja. Maaperässä fluorivetyhapon kulkeutuminen riippuu pH:sta ja maaperän laadusta. Jos maaperän pH on suurempi kuin 6,5, voivat fluoridit sitoutua tiukasti maa-ainekseen.

Fluoripiihappo on veteen hyvin liukenevaa ja esiintyy vesiympäristössä hydronium- ja heksafluorosilikaatti (SiF_6)-ioneiksi dissosioituneena. Vedessä fluoripiihappo hydrolysoituu helposti fluorivetyhapoksi ja erilaisiksi piihapoiksi (esim. $\text{Si}(\text{OH})_4$). Vesiympäristön pH:sta riippuen on todennäköistä, että myös fluorideja muodostuu. Onnettomuustilanteessa fluoripiihapon haitallisuus vesielioille perustuu sen voimakkaaseen happamuuteen. Natriumheksafluorosilikaattien on todettu olevan haitallisia vesielioille. Niiden akuutit LC50-arvot kalalle ovat 65-190 mg/l (96 h ja 48 h). Myös fluoridien on todettu olevan haitallisia vesielioille. Niiden akuutit LC50-arvot kalalle ovat 51 - 340 mg/l (96 h) ja EC50-arvot vesikirpulle ovat 97 - 352 mg/l (48 h) ja levälle 43 - 122 mg/l (96 h).

Fluoripiihapon ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon.

Voimassa olevien kriteerien perusteella fluoripiihappoa ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi.

4. Toiminta onnettomuustilanteissa

Palo- ja pelastushenkilöstö: TOKEVA Ohje T8a (Syövyttävät nesteet)

Varmista oma turvallisuutesi ennen kuin ryhdyt pelastustoimiin: käytä henkilönsuojaimia äläkä pelasta yksin.

4.1 Palo ja räjähdys

Fluoripiihappo ei ole palavaa. Tulipalossa siitä kuitenkin vapautuu myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja, kuten fluorivetyä ja piitetrafluoridia. Palojen sammutukseen tulee käyttää palavan materiaalin

edellyttämää sammutetta. Vältä veden joutumista fluoripiihappoon. Väkevän happoliuoksen joutuessa kosketuksiin veden kanssa vapautuu lämpöä, mikä voi aiheuttaa kuuman hapon roiskumisen sekä happohöyryjen vapautumisen.

Siirrä fluoripiihappoa sisältävät säiliöt paloalueelta tai jäähdytä säiliöitä vedellä. Älä lähesty säiliöitä päätyjen suunnasta, sillä kuumentunut säiliö voi revetä. Pysy tuulen yläpuolella.

Käytä henkilönsuojaimina paloasua ja paineilmahengityslaitetta.

4.2 Vuoto ja valuma

Vaara-alueen arviointi

Seuraavat vaaraetäisyydet on arvioitu 35-prosenttiselle fluoripiihapolle:

pieni vuoto (noin 100 l):	Välitön eristys 25 metriä kaikkiin suuntiin.
----------------------------------	--

suuri vuoto (noin 10 m³):	Välitön eristys 25 metriä kaikkiin suuntiin.
---	--

Vaaraetäisyydet on laskettu Tukesin suositusten mukaisesti. Eristysrajana on käytetty AEGL 3 ja varoitusrajana AEGL 2 30 minuutin arvoa. Ohimeneviä, esimerkiksi ärsytysoireita voi kuitenkin esiintyä myös näitä vaaraetäisyyksiä pidemmillä etäisyyksillä.

Torjunta ja suojautuminen

Sulje tai tuki vuoto mahdollisuuksien mukaan. Rajoita vaara-alueelle pääsyä. Vältä fluoripiihapon kosketusta veden kanssa. Pidä lammikon koko pienenä patoamalla ja estä nesteen valuminen vesistöihin ja viemäriin. Tuuleta sisätilat.

Käytä henkilönsuojaimina roisketiivistä tai nestetiivistä kemikaalisuojapukua ja paineilmahengityslaitetta.

Alueen puhdistaminen

Pienet määrät fluoripiihappoa imeytetään hiekkaan tai tehokkaampaan kaupalliseen imeytysaineeseen ja kerätään tiiviisiin astioihin neutralointia varten. Liuokset voidaan neutraloida kalkilla, jolloin muodostuu veteen niukkaliukoista kalsiumfluoridia. Padottu fluoripiihappo pyritään keräämään talteen ja maahan jäänyt fluoripiihappo neutraloidaan ja kuoritaan.

4.3 Ensiapu

Oireet voivat viivästyä - tarkkaile potilasta.

Hengitysteitse tapahtunut altistuminen

Siirrä altistunut henkilö raittiiseen ilmaan puoli-istuvaan asentoon. Jos henkilöllä on hengitysvaikeuksia, anna hänelle happea. Jos hengitys on pysähtynyt, anna potilaalle tekohengitystä, joka on tehokkainta palkeella. Pidä altistunut levossa ja lämpimänä. Ota yhteys lääkäriin.

Roiskeet silmään

Huuhtelee silmää haalealla juoksevalla vedellä 15 minuuttia silmäluomia auki pitäen (poista piilolinssit, mikäli mahdollista). Estä huuhteluveden valuminen puhtaaseen silmään. Lääkärin arvioitava tarvitaanko kalsiumhoitoa (kts. 4.4 Lääkärin antama hoito). Toimita potilas välittömästi ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Ihokosketus

Riisu fluorippiihapon likaama vaatetus ja huuhtelee ihoa välittömästi juoksevalla vedellä minuutin ajan. Hiero ihoon vesihuuhtelun jälkeen kalsiumglukonaattigeeliä. Hieronta sormin on tärkeää geelin imeytymisen edistämiseksi. Hoito on annettava välittömästi, sillä fluoridi-ionit tunkeutuvat nopeasti syvälle kudoksiin. Jos kipu palautuu, hoito on uusittava. Mikäli liuos oli laimea eikä kipua ole ehtinyt ilmetä, hierontaa jatketaan kunnes iho näyttää normaalilta. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten. Vamma peitetään sidetaidoksella, jolle on levitetty runsaasti geeliä.

Ensiapua antavan henkilön tulee käyttää suojakäsineitä (katso materiaalit kohdasta 5).

Suun kautta tapahtunut altistuminen

Älä anna mitään suun kautta, jos potilas on tajuton tai jos hänellä on kouristuksia. Mikäli potilas on tajuissaan, auta häntä huuhtomaan suunsa ja anna ensiapuna 0,5–1 dl maitoa, 30–40 ml magnesiumamaitoa (aikuiselle), pari kappaletta pureskeltavia kalsiumkarbonaattitabletteja (500 mg Ca²⁺) tai muutama ampulli kalsiumglubionaattiliuosta (Calcium-Sandoz 9 mg Ca²⁺/ml injektioneste) tai kalsiumglukonaattiliuosta (Calciumgluconat B. Braun 100 mg/ml injektioneste (6,3 mg Ca²⁺/ml)) lasillisessa vettä. Älä oksennuta. Jos potilas oksentaa luonnostaan, huuhtelee suu vedellä ja juota lisää vettä 0,5–1 dl. Potilas on toimitettava heti ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Lisäohjeita saa tarvittaessa yleisestä hätänumerosta puh. 112 ja Myrkytystietokeskuksesta puh. (09) 471 977.

4.4 Lääkärin antama hoito

Kurkunpään turvotusta voidaan hoitaa adrenaliini-inhalaatioaerosolilla. Jos nielun-kurkunpään turvotus alkaa vaikeuttaa hengitystä, potilas tulee ajoissa intuboida. Intubaatio voi olla tarpeen myös potilaille, joiden bronkospasmi ei laukea lääkityksellä. Alempien hengitysteiden ahtautumista, keuhkoputkien supistelua ja yskää voidaan lievittää inhaloitavilla beeta-2-selektiivisillä sympatomimeeteillä (esim. salbutamoli tai terbutaliini).

Fluoripiihapolle altistuneelle potilaalle annetaan keuhkopöhön ehkäisemiseksi kortikosteroidi-inhalaatioaerosolia (beklometasoni, budesonidi tai flutikasoni). Hoitoa jatketaan neljän päivän ajan. Viidentenä päivänä hoito lopetetaan, jos keuhkolöydöksiä ei ole. Muutoin jatketaan toipumiseen asti. Erittäin voimakkaan altistumisen jälkeen voidaan harkita systeemisteroidia, esim. metyyliprednisoloni 40-80 mg neljä kertaa suoneen.

Fluoripiihapon roiskuessa silmään voidaan hoitona huuhtelun jälkeen käyttää steriiliä kalsiumglubionaattiliuosta tai kalsiumglukonaattiliuosta.

Ihoaltistuksessa ensiapuna ovat vesihuuhtelu ja kalsiumglukonaattigeelillä hierominen (ks. kohta 4.3). Jos vamman päälle on muodostunut nekroottisen kudoksen ketto, se tulisi poistaa kirurgisilla toimenpiteillä ja jatkaa geelin käyttöä haavapohjassa. Kivun häviämisen jälkeen vamma voidaan peittää kompressilla, jolle on levitetty runsaasti geeliä. Kompressi voidaan vaihtaa puolen vuorokauden kuluttua ja se voidaan poistaa vuorokauden kuluttua tapaturmasta. Jatkohoitona haavan hoito tavanomaisilla periaatteilla.

Jos nielty määrä on suuri eikä spontaania oksentelua ole esiintynyt, voidaan harkita mahantyhjennystä huuhtelemalla 10 % kalsiumglukonaattiliuksella tai vastaavalla kalsiumglubionaattiliuksella varovasti käyttäen pehmeää letkua (kuitenkin perforaatiovaara huomioitava).

4.5 Jätteiden käsittely

Vedellä varovasti laimennettu fluoripiihappo voidaan neutraloida kalkilla. Kalkittu happojäte toimitetaan viranomaisten kanssa sovittavaan paikkaan.

5. Käsittely ja varastointi

Työskentelytilan läheisyydessä tulee olla hätäsuihku ja silmienhuuhtelupaikka. Käytä tehokasta kohdepoistoa tai laboratoriotyössä vetokaappia. Käytä suojavaatetusta, suojakäsineitä ja hengityksensuojainta (suodatintyyppi B-P3) tai kasvojen suojainta tarpeen mukaan. Erittäin hyviä materiaaleja henkilönsuojaimiin ovat mm. Tychem[®] F, Tychem[®] BR/LV, Tychem[®] Responder[®] ja Tychem[®] TK.

Varastotilassa tulee olla hyvä ilmanvaihto. Varastoi fluoripiihappo viileässä ja kuivassa tilassa, tiiviisti suljetuissa säiliöissä. Käytä happoa kestävästä pakkausmateriaalista. Säiliöiden kuntoa tulee valvoa

säännöllisesti. Fluoripiihappo on varastoitava erillään vahvoista emäksistä ja metallijauheista.

Fluoripiihapon käsittelyä ja varastointia koskevat valtioneuvoston asetus vaarallisten kemikaalien käsittelyn ja varastoinnin valvonnasta (685/2015) ja valtioneuvoston asetus vaarallisten kemikaalien teollisen käsittelyn ja varastoinnin turvallisuusvaatimuksista (856/2012).

6. Kuljetusmääräyksiä

Aineen pakkaus sekä kollien ja säiliöiden merkinnät on tehtävä kuljetusmääräyksissä annettujen yksityiskohtaisten ohjeiden mukaisesti.

Jokaiseen kalliin on merkittävä aineen YK-numero ja sen eteen kirjaimet "UN" (fluoripiihappo: UN 1778). Kalli on varustettava myös kyseisen aineen varoituslipukkeella (fluoripiihappo: varoituslipuke 8).

7. Kirjallisuus

Huom. Tähdellä (*) merkityt ovat maksullisia tietokantoja.

American Industrial Hygiene Association (AIHA). Emergency response planning guidelines. Fairfax: AIHA, 2010.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), David R. Lide, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

Environmental Health Criteria 227: Fluorides. International Programme of Chemical Safety (IPCS), WHO, Geneva, 2002.

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1272/2008 (CLP-asetus).

Euroopan parlamentti. Vetoamusvaliokunta. Ilmoitus jäsenille (CM\698769FI). Komission vastaus (annettu 29.11.2007) vetoomuksiin nro 210/2007 ja 211/2007.

Fluorivedyn OVA-ohje. Työterveyslaitos.

Forsberg K & Mansdorf SZ. Quick Selection Guide to Chemical Protective Clothing. 5th ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007.

GESTIS (Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften). Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), Deutschland; 2008.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB). National Library of Medicine, 2008.

International chemical safety cards (ICSC). ICSC: 1233. Fluorosilicic acid. IPCS, European Commission, 2004.

International Maritime Organization (IMO). International maritime dangerous goods code, Amdt. 33-06, London: IMO, 2006.

IUCLID (International Uniform Chemicals Information Database). Brussels: European Commission, European Chemicals Bureau, 2000. Data sheet: Hexafluorosilicic acid.

* J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J.P. Cuer: " Fluorine Compounds, Inorganic", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim 2007.

K.E. Haneke, B.L. Carson. Toxicological Summary for Sodium Hexafluorosilicate [16893-85-9] and Fluorosilicic Acid [16961-83-4]. Integrated Laboratory Systems, Research Triangle Park, North Carolina, 2001.

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö. HTP-arvot 2020. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö; Helsinki, 2020.

The National Advisory Committee for the Development of Acute Exposure Guideline Levels for Hazardous Substances. Acute Exposure Guideline Levels. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2017.

The N-CLASS Database on Environmental Hazard Classification. Version Web 6.2 Brussels: European Commission, European Chemicals Bureau & Copenhagen: Nordic Council of Ministers; 2008.

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). Tuotantolaitosten sijoittaminen - Opas; Tukes, 2015.

Vaarallisten aineiden kuljetus tiellä. Lakikokoelma. Edita Publishing Oy, Helsinki, 2009.