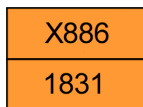
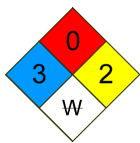


Oleum

Viimeksi päivitetty 11.07.2022



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



SO₃-väkevyys 20 - 65 %

CAS-numero

8014-95-7

Indeksinumero

016-019-00-2

YK-numero

1831 (RIKKIHAPPO, SAVUAVA (oleum))

Molekyylikaava

H₂O₄S × O₃S

Synonyymit

englanti: oleum, fuming sulfuric acid, fuming sulphuric acid, disulphuric acid, dithionic acid, pyrosulphuric acid

suomi: savuava rikkihappo

ruotsi: rykande svavelsyra

saksa: Oleum, rauchende Schwefelsäure, Dischwefelsäure, Pyroschwefelsäure

1. Aineen ominaisuudet, merkinnät ja käyttö

1.1 Aineen kuvaus

Oleum on vahva happo, joka reagoi kiivaasti veden kanssa lämpöä kehittäen. Aine on kirkas tai kellertävä, öljymäinen, pistävänhajuista valkeaa höyryä vapauttava neste. Oleumia valmistetaan imeyttämällä rikkiatrioksidia vedettömään rikkihappoon. Huoneenlämpötilassa oleumista vapautuu myrkyllistä rikkiatrioksidia, joka muodostaa ilman kosteuden kanssa rikkihapposumua. Aine absorboi ilmasta vettä ja syövyttää useimpia metalleja.

1.2 Yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia

Tiheys (vesi = 1)	1,9 - 2,0 SO ₃ -pitoisuudesta riippuen
Sulamispiste	-10 - +35 °C SO ₃ -pitoisuudesta riippuen -9 °C (20 % vapaata SO ₃) 33 °C (40 % vapaata SO ₃) 4 °C (65 % vapaata SO ₃)
Kiehumispiste	61 - 142 °C SO ₃ -pitoisuudesta riippuen 142 °C (20 % vapaata SO ₃) 115 °C (30 % vapaata SO ₃) 61 °C (65 % vapaata SO ₃)
Höyrynpaine 20 °C:ssa	1 - 25 kPa SO ₃ -pitoisuudesta riippuen
Höyryn tiheys	höyry on huomattavasti ilmaa raskaampaa
Liukoisuus	liukenee veteen täysin
Tasapainotilakonsentraatio (20 °C:ssa)	1 - 25 % (10 000 - 250 000 ppm) rikkiatrioksidia riippuen oleumin SO ₃ -pitoisuudesta; SO ₃ on helposti haihtuva
Hajukynnys	> 1 mg/m ³ ; haju ei varoita terveysvaarasta

1.3 Reaktiivisuus

Oleumin reaktio veden kanssa voi olla erittäin kiivas (SO₃-pitoisuudesta riippuen). Oleum aiheuttaa metallien syöpymistä (valuraudan rakokorroosio) voimakkaammin kuin rikkihappo. Toisaalta metallien korroosio vähenee SO₃-pitoisuuden kasvaessa. Oleum reagoi kiivaasti vesipitoisten aineiden kanssa.

Paperi ja puuvilla hiiltävät nopeasti oleumin vaikutuksesta ja voivat syttyä. Orgaanisten aineiden sulfonointireaktio voi kiihtyä räjähdysmäiseksi.

1.4 Palo- ja räjähdysvaara

Oleum ei ole syttyvä, mutta se voi sytyttää syttyviä materiaaleja. Oleumin reaktiossa metallien kanssa (esimerkiksi alumiini ja sinkki) voi kehittyä syttyvää vetykaasua. Oleumin kuumentumistuotteet ovat rikkidioksidi, rikkiatrioksidi ja rikkihappohöyryt.

1.5 Merkinnät

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

Varoitusmerkit

Huomiosana Vaara



Vaaralausekkeet

H314

Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.

H335

Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä.

EUH014



Reagoi voimakkaasti veden kanssa.

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:	1831 (RIKKIHAPPO, SAVUAVA (oleum))		
Kuljetusluokka:	maantiekuljetus 8 merikuljetus 8		
Pakkausryhmä:	I		
Varoituslipuke:	8 (syövyttävä aine) 6.1 (myrkyllistä)		
Vaaran tunnusnumero:	X886 (erittäin syövyttävä, myrkyllinen aine, joka reagoi vaarallisesti veden kanssa)		

1.6 Raja-arvoja

Akuutin altistumisen raja-arvot

Ulkona oleumista haihtuva rikkiatrioksidi reagoi ilman kosteuden kanssa muuttuen 50–100 m:n matkalla rikkihapposumuksi. Tämän vuoksi oleumin akuutin altistuksen raja-arvoina käytetään rikkihapposumun AEGL-arvoja.

AEGL-arvot

(Acute exposure guideline levels, USA)

rikkihapposumu:

AEGL 1

väliaikainen arvo:

0,20 mg/m³ /10 min

0,20 mg/m³ /30 min

AEGL 2

väliaikainen arvo:
8,7 mg/m³ /10 min
8,7 mg/m³ /30 min

AEGL 3

väliaikainen arvo:
270 mg/m³ /10 min
200 mg/m³ /30 min

Työhygieeniset raja-arvot

HTP (2020)
(työpaikan ilman haitalliseksi tunnettu pitoisuus)

rikkitrioksidi:
1 ppm (3,3 mg/m³) /15 min

rikkihappo:
0,05 mg/m³ / 8 h (torakaalijae)
0,1 mg/m³ /15 min (torakaalijae)

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

1.7 Käyttö

Oleumia käytetään Suomessa räjähdysaine- ja pesuaineteollisuudessa; nitraushapon valmistuksessa ja orgaanisten yhdisteiden sulfonointireaktioissa.

2. Terveysvaara

2.1 Välittömät vaikutukset

Oleumista vapautuu huoneenlämpötilassa rikkitrioksidia, joka ärsyttää ja syövyttää limakalvoja, silmiä ja ihoa. Rikkitrioksidi absorboi ilmasta ja limakalvoilta nopeasti vettä muodostaen syövyttävää rikkihappoa.

Rikkitrioksidin 1 ppm:n (3 mg/m³) pitoisuus ilmassa voi aiheuttaa yskänärsytystä ja hengenahdistusta. Voimakkaassa altistumisessa (yli 80 mg/m³) keuhkopuuston limakalvojen tulehdusmuutokset ja keuhkopöhö ovat mahdollisia.

Oleumista vapautuva höyry tai sumu ärsyttää ja syövyttää jo ylähengitysteitä aiheuttaen polttavaa tunnetta nenässä ja kurkunpäässä, liman muodostusta, yskänärsytystä ja hengenahdistusta. Seurauksena voi olla kurkunpään turvotus ja kouristus sekä hengitysteiden ahtautuminen.

Oleumin roiskuminen silmään aiheuttaa vakavia silmävaurioita. Näönmenetys on mahdollinen.

Oleum syövyttää voimakkaasti ihoa ja aiheuttaa syviä ja tuskallisia haavoja. Ihovammat paranevat hitaasti ja niistä jää arpia.

2.2 Toistuvan altistumisen vaikutukset

Pitkäaikainen altistuminen oleumhöyryille vaurioittaa hammaskiillettä, aiheuttaa silmien kroonista ärsytystä ja hengitysteiden kroonista tulehdusta. Voimakkaan äkillisen altistumisen jälkeen voi myöhäisvaikutuksena ilmetä kroonista keuhkoputkentulehdusta ja keuhkonlaajentumatautia.

Toistuva ihokosketus voi aiheuttaa ihotulehdusta ja ihottumaa.

Kansainvälinen syöväntutkimuslaitos (IARC) on luokitellut väkevät rikkihappoa sisältävät epäorgaaniset happosumut ihmisessä syöpää aiheuttaviksi (ryhmä 1).

3. Vaikutukset ympäristöön

Maahan valuneesta oleumista vapautuu ilmaan rikkitrioksidia, joka reagoi ilman kosteuden kanssa muodostaen rikkihapposumua. Rikkihappolaskeumat aiheuttavat ajan kuluessa maaperän kasvukerroksen tuhoutumista, sillä laskeuma lisää maaperän happamuutta ja sulfaattipitoisuutta sekä vähentää maaperän mikro-organismien toimintaa. Maaperän kosteus edistää oleumin tunkeutumista maahan. Oleum liuottaa maaperästä etenkin karbonaattisuoloja. Onnettomuustilanteessa merkittäviä määriä happoa voi päästä pohjaveteen.

Oleum sekoittuu hyvin veteen ja reagoi veden kanssa kiivaasti vapauttaen lämpöä. Aineen haitallisuus vesieliöille perustuu veden pH:n nopeaan laskuun. Kaloille haitallinen veden pH on alle 5 ja muille vesieliölle alle 5,5. Oleum on haitallista vesieliöille, sillä sen LC50-arvo kalalle on 24 mg/l (24 h).

Oleumin ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon.

Voimassa olevien kriteerien perusteella oleumia ei luokitella ympäristölle vaaralliseksi.

4. Toiminta onnettomuustilanteissa

Palo- ja pelastushenkilöstö:

TOKEVA Ohje T8a (Syövyttävät nesteet) (oleum 20 % SO₃)

TOKEVA Ohje T8b (Haihtuvat syövyttävät nesteet) (oleum 65 % SO₃)

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

4.1 Palo ja räjähdys

Oleum ei ole syttyvä. Palojen sammutukseen tulee käyttää palavan materiaalin edellyttämää sammutetta. Vältä veden joutumista oleumiin kiivaan reaktion vuoksi. Vuotokohtaan ei tule ohjata vettä, koska veden kanssa reagoiva oleum syövyttää vuotokohdan suuremmaksi.

Siirrä oleumia sisältävät säiliöt paloalueelta tai jäähdytä säiliöitä vedellä. Älä päästä vettä säiliöihin. Pysy tuulen yläpuolella. Palon lämmittämästä oleumista vapautuu rikkidioksidia, rikkitrioksidia ja happohöyryjä. Käytä sumusuihkua sitomaan happohöyryjä.

4.2 Vuoto ja valuma

Vaara-alueen arviointi

Oleumista vapautuu myrkyllistä rikkitrioksidia, joka reagoi ilman kosteuden kanssa muodostaen rikkihapposumua.

Seuraavat vaaraetäisyydet on arvioitu 20 - 25-prosenttiselle oleumille:

pieni vuoto (noin 100 l): Välitön eristys 25 metriä kaikkiin suuntiin. Eristä näkyvän sumupilven alue.

suuri vuoto (noin 10 m³): Välitön eristys 50 metriä kaikkiin suuntiin. Eristä näkyvän sumupilven alue.

Seuraavat vaaraetäisyydet on arvioitu 60 - 65-prosenttiselle oleumille:

pieni vuoto (noin 100 l): Välitön eristys 50 metriä kaikkiin suuntiin sekä 100 metriä tuulen alapuolella. Eristä näkyvän sumupilven alue.

suuri vuoto (noin 10 m³): Välitön eristys 50 m kaikkiin suuntiin sekä 150 metriä tuulen alapuolella. Rikkihapposumu saattaa aiheuttaa altistuneille ärsytysoireita jopa 1000 metrin etäisyydellä tuulen alapuolella. Väestöä kehoitetaan suojautumaan sisätiloihin, sulkemaan ikkunat ja ovet sekä pysäyttämään ilmanvaihtolaitteet.

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 vuoto. Rajoita vaara-alueelle pääsyä.

Henkilönsuojaimina tulee käyttää paloasua ja tarvittaessa paineilmahengityslaitetta. Jos on olemassa oleumin roiskevaara tai ilman rikkiatrioksidipitoisuus on suuri, käytä kaasutiivistä kemikaalisuojapukua.

Patoa vuotanut happo esimerkiksi maavallilla. Huolehdi, ettei vuotanut happo joudu kosketuksiin veden kanssa. Lammikon peittäminen muovilla, parafiini- tai silikonijäljellä hidastaa rikkiatrioksidin haihtumista. Öljyä kaadetaan ohut kerros (2 mm eli 2 litraa öljyä/lammikon m²) lammikon pinnalle.

Alueen puhdistaminen

Pienet määrät oleumia imeytetään maahan, hiekkaan tai tehokkaampaan kaupalliseen imeytysaineeseen ja kerätään kannellisiin merkittyihin astioihin neutralointia varten. Älä imeytä oleumia sahanpuruun, puunkaarnaan tai muuhun syttyvään materiaaliin. Aine voidaan neutraloida kalkilla tai soodalla. Padottu oleum pyritään keräämään talteen ja maahan jäänyt oleum neutraloidaan ja maan pinta kuoritaan.

4.3 Ensiapu

Hengitysteitse tapahtunut altistuminen

Siirrä altistunut henkilö raittiiseen ilmaan puoli-istuvaan asentoon. Jos henkilöllä on hengitysvaikeuksia, anna hänelle happea ja tekohengitystä, joka on tehokkainta palkeella. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Roiskeet silmään

Huuhtelee silmiä juoksevalla vedellä 15 minuuttia pitäen silmäluomia auki. Estä huuhteluveden valuminen puhtaaseen silmään. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Ihokosketus

Käytä hätäsuihkua ja riisu oleumin likaama vaatetus välittömästi. Huuhtelee ihoa runsaalla juoksevalla vedellä tarvittaessa 15 minuuttia. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Pesussa avustavan henkilön tulee käyttää suojakäsineitä (katso materiaalit kohdasta 5). Älä vie oleumin saastuttamia vaatteita sisätiloihin vaan laita ne välittömästi muovisäkkiin, koska vaatteista haihtuvat höyryt ärsyttävät hengitysteitä.

Suun kautta tapahtunut altistuminen

Potilaan suu huuhdotaan hyvin vedellä. Ei oksettamista. Juota potilaalle 1 - 2 juomalasillista vettä tai maitoa. Tajuttomalle tai kouristelevalle potilaalle ei saa antaa mitään suun kautta. Jos potilas oksentaa itsestään, huuhtelee suu ja juota lisää vettä. Potilas tulee toimittaa nopeasti ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

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

4.4 Lääkärin antama hoito

Hengityksen, verenkierron ja sokin hoito.

Oleumin ihovammoja hoidetaan palovammahoidon periaatteiden mukaisesti. Voimakkaassa altistumisessa on varauduttava hengitysvaikeuksiin: kurkunpään turvotus, keuhkoputkien supistukset, keuhkotulehdus ja keuhkopöhö.

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).

Suurille pitoisuuksille 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 systeemisteroideja, esim. metyyliprednisoloni 40-80 mg neljä kertaa suoneen.

4.5 Jätteen käsittely

Oleumjätteet voidaan käsitellä neutraloimalla. Ennen oleumin neutraloimista laimenna oleum varovasti vedellä. Vettä lisätään ainakin hapon tilavuuden verran. Vesi ja oleum sekoittuvat huonosti, koska oleum on vettä raskaampaa. Varo mahdollisia happoroiskeita. Laimennettu oleum neutraloidaan kalkilla. Kalkittu happojäte kuljetetaan viranomaisten kanssa sovittavaan paikkaan.

5. Käsittely ja varastointi

Oleum on voimakkaasti syövyttävä happo. Henkilönsuojaimina tulee käyttää suojavaatetusta, suojakäsineitä, kasvonsuojaa roiskevaaran vuoksi ja tarvittaessa hengityksensuojainta (suodatintyyppi E2-P3). Henkilönsuojaimiin erittäin hyviä materiaaleja ovat mm. fluorikumi-butyylikumi, Trelchem[®] HPS, Tychem[®] F, Tychem[®] BR/LV, Tychem[®] Responder[®] ja Tychem[®] TK; sekä hyviä materiaaleja ovat mm. fluorikumi (Viton[®]), Trelchem[®] VPS ja Tychem[®] SL (Saranex[®]). Käytä vetokaappia tai kohdepoistoa. Älä koskaan kaada vettä oleumiin. Laimennettaessa oleum lisätään varovasti laimeampaan rikkihappoon. Työskentelypisteen läheisyydessä on oltava hätäsuihku ja silmienhuuhteluallas.

Varastointipaikan tulee olla viileä, kuiva, hyvin tuuletettu ja auringonvalolta suojattu. Varastoi erillään hapettavista ja syttyvistä aineista sekä metallijauheista. Säilytä erillään lämmönlähteistä.

Rakennusmateriaalien, valaistuksen ja ilmanvaihtojärjestelmän tulee kestää syövyttävää oleumia. Säiliöiden kuntoa tulee valvoa säännöllisesti.

Varastointitilan tulee olla suunniteltu niin, ettei oleum joudu kosketuksiin veden kanssa.

Oleumin 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" (oleum: UN 1831). Kalli on varustettava myös kyseisen aineen varoituslipukkeella (oleum: varoituslipukkeet 8 ja 6.1).

7. Kirjallisuus

Huom. Tähdellä (*) merkityt ovat maksullisia tietokantoja.

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

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 6th ed. Cincinnati, Ohio: ACGIH, 1991.

* CHEMINFO database. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Issue 98-1 (February 1998).

Encyclopaedia of occupational health and safety. 4th ed. Geneva: ILO, 1998.

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

Forsberg K & Mansdorf SZ. Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007.

* Hall AH & Rumack BH (eds.). HAZARTEXT Hazard Managements, Micromedex, Inc., Englewood, Colorado.

Hommel G. Handbuch der gefährlichen Güter. Merkblätter 174, 184. Berlin: Springer-Verlag, 1997.

HSDB (Hazardous Substances Data Bank). National Library of Medicine, Bethesda, Maryland; Micromedex, Inc. Englewood, Colorado.

IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 54. Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids; and other industrial chemicals. Lyon: IARC (International Agency for Research on Cancer), 1992.

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; 1996. Data sheet: Sulphur trioxide.

Kemikaalien ympäristötietorekisteri/Data bank of environmental properties of chemicals. Helsinki: Suomen ympäristökeskus; 1998.

Lääkinnällinen toiminta kemikaalionnettomuudessa, Lääkintähuollon neuvottelukunnan kemikaalionnettomuustyöryhmä II:n mietintö. Helsinki: Lääkintöhallitus, Julkaisu 149, 1989.

National Fire Protection Association (NFPA). Fire Protection Guide to Hazardous Materials. 12th ed. Quincy, MA, USA: NFPA, 1997.

NIOSH. Chemical listing and documentation for immediately dangerous to life or health concentrations (IDLHs).

Sosiaali- ja terveysministeriö. HTP-arvot 2020. Sosiaali- ja terveysministeriö; Helsinki, 2020.

Sulphuric acid and oleum, Environmental and technical information for problem spills. Ottawa: Environment Canada, Environmental Protection Service, 1984.

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.

Toxicological profile for sulfur trioxide and sulfuric acid. Draft for public comment. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health & Human Services, 1997.

Treatment and disposal methods for waste chemicals. Geneva: International register of potentially toxic chemicals, 1987.

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

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

Weiss G. Hazardous chemicals data book. 2nd ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1986.

Tämä turvallisuusohje on tehty Työsuojelurahaston tuella.