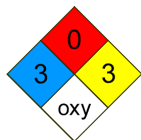


Klooridioksidi

Viimeksi päivitetty 12.08.2022



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



CAS-numero

10049-04-4

EY-numero (EINECS-numero)

233-162-8

Molekyylikaava

ClO₂

Synonyymit

englanti: chlorine dioxide, chlorine peroxide, chlorine(IV)oxide, chloroperoxyl

suomi: kloori(IV)oksidi, klooriperoksidi

ruotsi: klordioxid, klor(IV)oxid, klorperoxid

saksa: Chlordioxyd

1. Aineen ominaisuudet, merkinnät ja käyttö

1.1 Aineen kuvaus

Klooridioksidi on huoneenlämpötilassa punakeltainen kaasu. Haju on pienissä pitoisuuksissa makeahko, suurissa pitoisuuksissa tympeä ja pistävä. Klooridioksidin vesiliuos on punertava.

1.2 Yleisiä fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia

| | |
|---|--|
| Molekyyli massa | 67,5 |
| Tiheys | 1,6 (vesi = 1) 0 °C:ssa 1,01 (vesi = 1) klooridioksidin vesiliuos (8 g/l) |
| Sulamispiste | -59 °C |
| Kiehumispiste | 11 °C |
| Höyrynpaine | 142 kPa (1 064 mmHg) 20 °C:ssa, 8 kPa (60 mmHg) 15 °C:ssa klooridioksidin vesiliuos (8 g/l) |
| Höyryn tiheys | 2,3 (ilma = 1) |
| Tasapainotilakonsentraatio 15 °C:ssa | 8 % (80 000 ppm) klooridioksidin vesiliuos (8 g/l); helposti haihtuva |
| Liukoisuus | liukenee veteen (8 - 10 g/l 20 °C:ssa), emäksiin (muodostaen kloriitteja ja kloraatteja), rikkihappoon, hiilitetrakloridiin ja etikkahappoon |
| Muuntokertoimet (höyry) 20 °C:ssa | 1 ppm = 2,81 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,36 ppm |
| Hajukynnys | 0,1 - 0,5 ppm (0,28 - 1,4 mg/m ³); haju ei varoita terveysvaarasta |

1.3 Reaktiivisuus

Klooridioksidi on voimakas hapetin. Aine on epästabili kaasuna, joka hajoaa lämmön ja valon vaikutuksesta. Suurissa pitoisuuksissa hajoamisreaktiot ovat räjähdysnomaisia. Klooridioksidi reagoi voimakkaasti orgaanisten aineiden kanssa ja voi räjähtää sekoituessaan muun muassa hiilimonoksidin, butadieenin, etaanin, eteenin, metaanin tai propaanin kanssa. Aine reagoi räjähdysnomaisesti di- ja trifluoriamiinien sekä kaliumhydroksidin kanssa. Klooridioksidin ja elohopean seos räjähtää ravisteltaessa. Emästen kanssa sekoituessa muodostuu kloriitteja ja kloraatteja. Klooridioksidi reagoi veden ja kosteuden kanssa valon vaikutuksesta muodostaen pääasiassa kloorivetyä ja kloorihappoa sekä klooria ja kloorihapoketta. Klooridioksidi syövyttää useimpia metalleja ja kumia sekä rakennusmateriaaleja.

1.4 Palo- ja räjähdysvaara

Syttymisrajat:

10 - 100 %

Klooridioksidi voi sytyttää syttyviä materiaaleja. Puhdas klooridioksidi ja yli 10-prosenttinen seos voivat räjähtää voimakkaasti staattisesta varauksesta tai iskusta, kuumuuden vaikutuksesta, tai sekoituessaan polttoaineiden, öljyn, rasvan, ruosteen ja muiden yhteensopimattomien aineiden kanssa (katso yhteensopimattomat aineet kohdasta 1.3). Myös pienien klooridioksidipitoisuuksien hajoamisessa voi tapahtua räjähdyksenomainen reaktio. Sekoittuminen epämetallien, kuten fosforin ja rikin, sekä sokerin kanssa voi aiheuttaa palo- ja räjähdysvaaran. Klooridioksidin vesiliuosta sisältävä säiliö voi repeytyä tulipalon lämmittämänä. Klooridioksidi hajoaa lämmön vaikutuksesta klooriksi ja hapeksi sekä fosgeeniksi.

1.5 Merkinnät

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

Varoitusmerkit

Klooridioksidi

Huomiosana Vaara



Vaaralausekkeet

H270

Aiheuttaa tulipalon vaaran tai edistää tulipaloa; hapettava.

* H330

Tappavaa hengitettynä.

H314

Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.

H400

Erittäin myrkyllistä vesieliöille.

EUH006

Räjähäävää sellaisenaan tai ilman kanssa.

* Vähimmäisluokitus

Turvalausekkeet

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

M-kertoimet

M-kerroin:

M = 10

Klooridioksidi ... %

Huomiosana Vaara



Vaaralausekkeet

* H301

Myrkyllistä nieltynä.

H314

Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa.

H400

Erittäin myrkyllistä vesieliöille.

* Vähimmäisluokitus

Turvalausekkeet

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

Erityiset pitoisuusrajat

| Merkintä: | Pitoisuus (C): |
|--|-----------------|
| Ihosyövyttävyys (Skin Corr. 1B); H314: Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja silmiä vaurioittavaa. | C > 5 % |
| Ihoärsytys (Skin Irrit. 2); H315: Ärsyttää ihoa. | 1 % < C < 5 % |
| Vakava silmävaurio (Eye Dam. 1); H318: Vaurioittaa vakavasti silmiä. | 3 % < C < 5 % |
| Silmä-ärsytys (Eye Irrit. 2); H319: Ärsyttää voimakkaasti silmiä. | 0,3 % < C < 3 % |
| Elinkohtainen myrkyllisyys - kerta-altistuminen (STOT SE 3); H335: Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä. | C > 3 % |

M-kertoimet

| | |
|------------|--------|
| M-kerroin: | M = 10 |
|------------|--------|

Kuljetusluokitus ja -merkinnät

Klooridioksidikaasua ei saa kuljettaa. Laimeina vesiliuoksina (6 - 8 g/l) klooridioksidia saa kuljettaa.

1.6 Raja-arvoja

Akuutin altistumisen raja-arvot

AEGL-arvot

(Acute exposure guideline levels, USA)

| | |
|--------|--|
| AEGL 1 | 0,15 ppm (0,42 mg/m ³) /10 min 0,15 ppm (0,42 mg/m ³) /30 min |
|--------|--|

| | |
|--------|--|
| AEGL 2 | 1,4 ppm (3,9 mg/m ³) /10 min 1,4 ppm (3,9 mg/m ³) /30 min |
|--------|--|

| | |
|--------|--|
| AEGL 3 | 3,0 ppm (8,4 mg/m ³) /10 min 3,0 ppm (8,4 mg/m ³) /30 min |
|--------|--|

Työhygieeniset raja-arvot

| | |
|--|---|
| HTP (2020) (työpaikan ilman haitalliseksi tunnettu pitoisuus) | 0,1 ppm (0,28 mg/m ³) /8 h 0,3 ppm (0,84 mg/m ³) /15 min |
|--|---|

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

1.7 Käyttö

Klooridioksidia käytetään selluloosan valkaisuun ja vedenpuhdistuksessa veden desinfiointiin sekä hajun ja maun parantamiseen. Klooridioksidi valmistetaan yleensä käyttöpaikalla pelkistämällä natriumkloriitti tai natriumkloriitti happamassa liuoksessa ja liuottamalla syntynyt kaasu veteen. Räjähdyksen välttämiseksi klooridioksidikaasu laimennetaan prosessissa ilman ja/tai vesihöyryn kanssa. Klooridioksidi varastoidaan laimeina vesiliuoksina (6 - 8 g/l).

2. Terveysvaara

2.1 Välittömät vaikutukset

Klooridioksidi ärsyttää voimakkaasti hengitysteitä. Klooridioksidi ärsyttää silmiä, nenää ja kurkkua jo 0,2 ppm:n ($0,5 \text{ mg/m}^3$) pitoisuudessa; 1 ppm:n ($2,8 \text{ mg/m}^3$) pitoisuus aiheuttaa yskimistä ja polttavaa kipua silmissä. Vakavia hengitysvaikeuksia ja voimakasta päänsärkyä on havaittu puolen tunnin oleskelun jälkeen 1,3 ppm:n ($3,6 \text{ mg/m}^3$) pitoisuudessa. Altistuminen 20 ppm:n (56 mg/m^3) pitoisuudelle on tapausraportin mukaan aiheuttanut kuoleman. Klooridioksidin hengittämisestä johtuvia oireita ovat yskä, hengenahdistus, limaneritys nenästä, päänsärky ja oksentelu. Voimakas altistuminen voi aiheuttaa vakavan hengenahdistuksen, sydänpysähdyksen tai useiden tuntien kuluttua ilmenevän keuhkopöhön.

Klooridioksidikaasu ja sen vesiliuokset ärsyttävät voimakkaasti silmiä ja ihoa. Väkevät klooridioksidiliuokset voivat aiheuttaa silmän sarveiskalvon ja ihon syöpymistä.

Väkevän klooridioksidiliuoksen nieleminen voi aiheuttaa suun, kurkun ja ylemmän ruuansulatuskanavan ärsytystä ja syöpymistä, sekä yleismyrkytyksen oireita.

2.2 Toistuvan altistumisen vaikutukset

Altistumisen pienille klooridioksidipitoisuuksille on vain yksittäisissä tapauksissa todettu aiheuttaneen pitkäaikaishaittoja. Krooninen keuhkoputkentulehdus ja keuhkolaajentumatauti voivat kuitenkin olla seurauksena toistuvista altistumisista suurehkoille pitoisuuksille. Klooridioksidi on lievästi mutageeninen aine.

3. Vaikutukset ympäristöön

Klooridioksidi hajoaa ilmassa valon vaikutuksesta ensin klooritrioksidiksi, joka kuivassa ilmassa dimeroituu tai hajoaa klooriksi ja hapeksi. Reaktio on lämpötilasta riippuvainen. Kosteassa ilmassa klooritrioksidi reagoi ilman vesihöyryn kanssa ja samalla muodostuu kloorin happihappoja. Hajoaminen on kosteassa ilmassa hitaampaa kuin kuivassa.

Vesiliukoisena klooridioksidi on maaperässä hyvin kulkeutuvaa. Se hajoaa kosteassa maaperässä kloorivedyksi ja kloorihapoksi. Tällöin maaperään muodostuu klorideja ja kloraatteja, joiden muodostumisnopeus ja käyttäytyminen ovat riippuvaisia maaperän ominaisuuksista.

Klooridioksidi liukenee hyvin veteen. Vesiliuoksessa se hajoaa valon vaikutuksesta, jolloin muodostuu pääasiassa kloorivetyä (HCl) ja kloorihappoa (HClO_3). Auringon valossa hajoaminen kestää muutamia tunteja.

Klooridioksidi hajoaa vedessä kloorivedyksi ja kloorihapoksi, jolloin veteen muodostuu klorideja (Cl^-) ja kloraatteja (ClO_3^-). Alkalisessa sekä humuspitoisessa vedessä muodostuu kloriitteja (ClO_2^-) ja kloraatteja. Kloraatti on vesiliuoksessa varsin stabiili anioni. Sillä ei ole akuutteja myrkyvaikutuksia vesieliöihin, mutta jo alhaisten pitoisuuksien on todettu hävittävän rakkoleväkasvustoja. Kloriitti on

vesiliuoksessa pysymätön ja se voi reagoida veden orgaanisten yhdisteiden kanssa muodostaen ympäristölle haitallisia orgaanisia klooriyhdisteitä. Klooridioksidi on erittäin myrkyllistä vesieliöille. Sen akuutit LC50-arvot kalalle ovat 0,02 - 0,17 mg/l (96 h) ja sen akuutti EC50-arvo vesikirpulle on 1,8 mg/l (48 h).

Klooridioksidin ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon.

Vesieliömyrkyllisyyden perusteella klooridioksidi on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi.

4. Toiminta onnettomuustilanteissa

Klooridioksidille ei ole määritelty TOKEVA-ohjetta.

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

4.1 Palo ja räjähdys

Prosessihäiriö klooridioksidia valmistavassa tehtaassa voi johtaa räjähdykseen. Palon tai räjähdysten seurauksena klooridioksidia käyttävässä tehtaassa voi vapautua klooridioksidikaasua. Pysy tuulen yläpuolella. Klooridioksidikaasun pitoisuutta ilmassa on tarkkailtava.

Klooridioksidi voi hapettavana aineena sytyttää syttyviä materiaaleja ja muodostaa räjähtäviä yhdisteitä. Palon sammutukseen tulee käyttää palavan materiaalin edellyttämää sammutetta.

Käytä henkilönsuojaimina paloasua ja paineilmahengityslaitetta. Tarvittaessa käytä kaasutiivistä kemikaalisuojapukua.

4.2 Vuoto ja valuma

Vaara-alueen arviointi

Prosessihäiriön seurauksena voi ilmaan vuotaa klooridioksidipitoista kaasua. Myrkytysvaara on selvitettävä mittaamalla. Alue, jossa ilman klooridioksidipitoisuus on yli 3 ppm (9 mg/m³), on eristettävä. Myös klooridioksidin vesiliuosta voi vuotaa ja muodostuneesta lammikosta haihtua klooridioksidia.

Seuraavat etäisyydet on laskettu klooridioksidin vesiliuokselle (enintään 8 g/l ClO₂).

pieni vuoto
(noin 0,1 l/s):

Välitön eristys 25 metriä kaikkiin suuntiin.

suuri vuoto
(noin 10 l/s):

Välitön eristys 50 m kaikkiin suuntiin sekä 250 m tuulen alapuolella. Klooridioksidi saattaa aiheuttaa altistuneille ärsytysoireita jopa 400 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, jos sen voi tehdä turvallisesti. Rajoita vaara-alueelle pääsyä. Poista syttymis- ja lämmönlähteet sekä palavat materiaalit. Estä liuoksen valuminen viemäriin ja vesistöön patoamalla.

Käytä henkilönsuojaimina paineilmahengityslaitetta, suojakäsineitä (katso materiaalit kohdasta 5), kumisaappaita ja tarvittaessa kaasutiivistä kemikaalisuojapukua.

Alueen puhdistaminen

Maahan vuotanut klooridioksidin vesiliuos pumpputaan säiliöihin ja loput imeytetään hiekkaan tms., laimennetaan vedellä ja neutraloidaan emäksellä. Vähäiset määrät voidaan huuhtoa suurella vesimäärällä laimennettuna viemäriin. Haihtunutta kaasua laimennetaan sumusuihkuilla. Saastunutta maata voidaan huuhdella vedellä. Vuodon lakattua tuuletetaan sisätilat.

4.3 Ensiapu

Käytä suojavaatetusta ja kokokasvon hengityksensuojainta (suodatin E2-P3) tai paineilmahengityslaitetta potilaiden vaatetuksesta vapautuvien ärsyttävien kaasujen takia.

Hengitysteitse tapahtunut altistuminen

Siirrä klooridioksidille altistunut henkilö raittiiseen ilmaan puoli-istuvaan asentoon. Jos potilaalla on hengitysvaikeuksia, anna tekohengitystä palkeella. Jos mahdollista, anna 100-prosenttista happea. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Roiskeet silmään

Jos klooridioksidin vesiliuosta on roiskunut silmään, huuhtelee silmää juoksevalla vedellä 15 minuuttia silmäluomia auki pitäen. Estä huuhteluveden valuminen puhtaaseen silmään. Toimita potilas ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

Ihokosketus

Jos klooridioksidin vesiliuosta on roiskunut iholle, riisu likaantunut vaatetus. Huuhdo ihoa huolellisesti runsaalla juoksevalla vedellä ja pese saippualla. Ota yhteys lääkäriin. Pesussa avustavan henkilön tulee käyttää tarvittaessa suojakäsineitä ja kokokasvon hengityksensuojainta.

Suun kautta tapahtunut altistuminen

Jos klooridioksidin vesiliuosta on nielty, eikä potilas ole tajuton tai kouristeleva, auta potilasta huuhtomaan suunsa ja anna pari lasillista vettä. Älä oksennuta. Potilas on toimitettava mahdollisimman nopeasti ensiapuasemalle lääkärin tutkimusta varten.

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

4.4 Lääkärin antama hoito

Oireinen potilas pidetään täydellisessä levossa. Hoitotoimenpiteet kohdistetaan hengityksen ja verenkierron turvaamiseen sekä sokin estämiseen. Koska keuhkopöhö ilmenee viivästyneenä, on potilasta huolellisesti seurattava ja niukkaoireista potilasta kehoitetaan ottamaan yhteyttä lääkäriin, mikäli oireet myöhemmin pahenevat.

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.

5. Käsittely ja varastointi

Prosessitilat tulee varustaa tehokkaalla ilmanvaihdolla ja kaasunilmaisimilla. Häiriötilanteiden varalta tulee olla saatavilla kokokasvon hengityksensuojaimia (suodatintyyppi E2-P3). Suojalaseja, suojakäsineitä ja muuta suojavaatetusta käytetään liuosten käsittelyssä. Alle 30-prosenttiselta klooridioksidilta suojaava materiaali on esim. Responder™.

Käsittele ainetta erillään syttymis- ja lämmönlähteistä ja palavista aineista. Tupakointi on kielletty. Huolto- ja korjaustöissä on noudatettava kirjallista työlupamenettelyä. Työpisteen läheisyydessä on oltava hätäsuihku ja silmienhuuhtelupaikka.

Klooridioksidi valmistetaan yleensä käyttöpaikalla. Laimeita vesiliuoksia varastoidaan viileässä, auringonvalolta suojatussa ja hyvin tuuletetussa tilassa. Varastoi erillään palavista aineista. Tarkkaile mahdollisia vuotoja.

Klooridioksidin 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

Klooridioksidikaasua ei saa kuljettaa. Klooridioksidi valmistetaan yleensä käyttöpaikan läheisyydessä liuoksen laimeuden ja klooridioksidin pysymättömyyden takia. Laimeina vesiliuoksina (6 - 8 g/l) klooridioksidia saa kuljettaa.

7. Kirjallisuus

Huom. Tähdellä (*) merkityt ovat maksullisia tietokantoja.

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

CESARS: Chemical evaluation search and retrieval system. Ontario Ministry of the Environment and Michigan Department of Natural Resources. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Chlorine dioxide.

* CHEMINFO database. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Chlorine dioxide.

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

Farligt gods. Stockholm, Svenska brandförsvarsförningen, nr 78.

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

Health Council: Dutch Expert Committee on Occupational Standards (DECOS). The Hague: Health Council, 1996; publication no.1995/07WGD (chlorine dioxide).

HSDB (Hazardous Substance Data Bank). National Library of Medicine, Bethesda, Maryland. Micromedex, Inc. Eaglewood, Colorado.

International chemical safety cards (ICSC). ICSC: 0127. Chlorine dioxide. WHO, ILO, IPCS, 1999.

Komission asetus (EY) N:o 790/2009, aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008 muuttamisesta sen mukauttamiseksi tekniikan ja tieteen kehitykseen.

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

Richardson ML & Gangolli S eds. The dictionary of substances and their effects. Vol. 2. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994.

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

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

Tämä turvallisuusohje on tehty Työsuojelurahaston tuella.