

Opinnäytetyö (AMK)

Kemiantekniikka

2023

Noora Kaaresmaa

# Fluoridiyhdisteiden käyttö hydrometallurgisessa laboratoriossa

– Työturvallisuus

Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka

Kevät 2023 | 50 sivua, 1 liite

Noora Kaaresmaa

## Fluoridiyhdisteiden käyttö hydrometallurgisessa laboratoriossa

- Työturvallisuus

Tämän opinnäytetyön aiheena on fluoridiyhdisteiden käyttö hydrometallurgisessa laboratoriossa. Opinnäytetyö toteutettiin Metso Oyj:n tutkimuskeskukselle, jossa fluoridiyhdisteitä käsitellään muun muassa hydrometallurgisissa prosesseissa eli niin sanotuissa pilot-ajoissa. Yleisimmin käytetyt fluoridiyhdisteet ovat fluorivetyhappo ja natriumfluoridi, joita käytetään tilavuudeltaan suurissa liuoksissa ja eri pitoisuuksina pilot-ajojen eri osissa.

Tässä opinnäytetyössä tehtiin riskiarviointi fluoridiyhdisteistä. Riskiarviointi aloitettiin selvittämällä riskit, joita mahdollisesti syntyy fluoridiyhdisteitä käsiteltäessä. Riskien tunnistamisen jälkeen arvioitiin altistumisen tasoa, eli kuinka paljon työntekijät altistuvat fluoridiyhdisteille. Altistumisen tasoa verrattiin viitearvoon, jonka perusteella arvioitiin, aiheuttavatko fluoridiyhdisteet terveystarvian.

Riskiarvioinnin kolmen ensimmäisen osan perusteella lopputuloksena on riskihallinta, jonka avulla riskejä pyritään hallitsemaan ja ehkäisemään. Tämän opinnäytetyön lopputuloksena on yleisohje, jota voidaan käyttää fluoridiyhdisteitä käsiteltäessä.

Asiasanat:

fluoridiyhdiste, fluoridi-ioni, työturvallisuus, riski

Bachelor's | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical Engineering

Spring 2023 | 50 pages, 1 appendix

Noora Kaaresmaa

## The Use of Fluoride Compounds in Hydrometallurgical Laboratory

- Occupational safety

The topic of this thesis is the use of fluoride compounds in a hydrometallurgical laboratory. The thesis was implemented for Metso Corporation's research center, where fluoride compounds are processed for example in hydrometallurgical processes, i.e., in so-called pilot runs. The most commonly used fluoride compounds are hydrofluoric acid and sodium fluoride which are used in large volume solutions at different concentrations in different parts of the pilot runs.

In this thesis, a risk assessment of the fluoride compounds was conducted. The risk assessment began by identifying potential risks that may occur while handling the fluoride compounds. After identifying the risks, the level of exposure was assessed, i.e., it was determined how much workers exposed to fluoride compounds. The level of exposure was compared with the reference value used to assess whether fluoride compounds pose a health risk.

Based on the first three parts of the risk assessment, the result is risk management which aims to manage and prevent risks. The final result of this thesis is a general guide for the use of fluoride compounds.

Keywords:

fluoride compound, fluoride ion, occupational safety, risk

# Sisältö

<b>1 Johdanto</b>	<b>6</b>
<b>2 Toimeksiantaja</b>	<b>8</b>
2.1 Metso Oyj	8
2.2 Hydrometallurginen laboratorio	9
<b>3 Fluoridit</b>	<b>11</b>
3.1 Fluoridi-ioni	11
3.2 Fluoridiyhdisteet	12
<b>4 Työturvallisuus</b>	<b>15</b>
4.1 Myrkyllisyys	16
4.2 Altistumistavat ja oireet	17
4.3 Hoito ja ennakointi	20
<b>5 Riskiarviointi</b>	<b>23</b>
5.1 Vaarojen tunnistaminen	26
5.2 Altistumisen arviointi	31
5.3 Terveysriskin arviointi	37
5.4 Riskihallinta	40
<b>6 Pohdinta</b>	<b>45</b>
<b>Lähteet</b>	<b>47</b>

## Liitteet

Liite 1. Yleisohje fluoridiyhdisteiden käsittelyyn

## Kaavat

Kaava 1. Fluorin redoxreaktio (Caskey).	12
Kaava 2. Fluoridin ja kalsiumin välinen reaktio (Rega 2016, 680).	19
Kaava 3. Fluoridin ja magnesiumin välinen reaktio (Rega 2016, 680).	19

## Kuviot

Kuvio 1. Riskiarviointi prosessi (THL 2023a).	23
Kuvio 2. Altistumisen ja terveysriskin arviointi (Hämäläinen ym. 2022, 31–32).	31

## Taulukot

Taulukko 1. Fluorivetyhapon (40 %) kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (Työterveyslaitos 2022).	13
Taulukko 2. Natriumfluoridin kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (Inchem 2023).	14
Taulukko 3. Epäorgaanisten fluoridien ja fluorivedyn HTP-arvot (Sosiaali- ja terveysministeriö 2020).	17
Taulukko 4. Yleiset ensiavut laboratoriossa (Hänninen ym. 2016, 13–15).	20
Taulukko 5. Vaaralausekkeisiin perustuva riskien luokittelu (Hämäläinen ym. 2022, 41).	24
Taulukko 6. Riskiluokitus ilman henkilönsuojaimia	27
Taulukko 7. Riskiluokitus henkilönsuojaimia käyttäen	29
Taulukko 8. Altistumisen tason arviointi hydrometallurgisessa laboratoriossa.	35

# 1 Johdanto

Lokakuussa vuonna 1987 Texasin osavaltiossa tapahtui onnettomuus, jossa osa fluorivetyalkyyli-ionilämmittimestä putosi nosturista ja lämmittimen varastosäiliöön kuuluvaa kaksi varoventtiiliä halkesi. Onnettomuuden seurauksena ympäristöön vapautui lähes 24 tonnia kaasumaista fluorivetyä sekä noin kaksi tonnia isobutaania. Yhdisteet muodostivat myrkyllisen pilven paikallisen kylän päälle, ja nopeasta evakuoinnista huolimatta tuhat ihmistä hakeutui sairaalahoitoon oireidensa vuoksi. Yleisimpiä oireita olivat pahoinvointisuus ja tukehtumisen tunne, jotka ovat tyypillisiä oireita fluorivedylle altistumisen jälkeen. Lisäksi 16,3 %:lla potilaista todettiin lievä hypokalsemia johtuen ilmaan päässeestä fluorivedystä. (Rega 2016, 680.)

Fluorivety kuuluu fluoridiyhdisteisiin, joiden kirjo on laaja. Fluori on halogeeniryhmän ensimmäinen alkuaine, mikä tekee siitä jaksollisen järjestelmän elektronegatiivisimman ja reaktiivisimman alkuaineen. Elektronegatiivisuuden vuoksi fluorilla on vahva taipumus muodostaa yhdisteitä lähes jokaisen alkuaineen kanssa, minkä vuoksi fluoridiyhdisteitä esiintyy lähes jokaisessa paikassa. Fluoridiyhdisteiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien vuoksi niitä käytetään laajasti muun muassa tuotannon prosesseissa ja reagensseina erilaisissa analyyseissä. Laboratoriotyöskentelyssä käytetyt fluoridiyhdisteet on luokiteltu terveydelle vaarallisiksi ja ne voivat aiheuttaa vakavia vammoja ja oireita päästessään ihmiskehoon.

Tämän opinnäytetyön aiheena on fluoridiyhdisteiden turvallinen käyttö hydrometallurgisessa laboratorioissa. Opinnäytetyön toimeksiantajan, Metso Oyj:n tutkimuskeskuksen hydrometallurgisessa laboratorioissa fluoridiyhdisteitä käytetään yleensä joko kiteisenä tai veteen liuotettuna. Tutkimuskeskuksessa yleisin käytetty fluoridiyhdiste on fluorivetyhappo, jonka käytöstä ja mahdollisista vaaroista on saatavilla paljon tietoa. Fluoridi voidaan lisätä liuokseen myös esimerkiksi fluoridisuolana, jonka mahdollisista riskeistä ei ole tietoa paljoa saatavilla. Tämä on herättänyt kysymyksiä liittyen työturvallisuuteen, sillä

liuoksen ominaisuuksien lisäksi työturvallisuuteen vaikuttaa esimerkiksi liuoksen käyttötapa ja käytetty lämpötila.

Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä toimeksiantajalle riskiarviointi hydrometallurgisessa laboratoriossa käytetyistä fluoridiyhdisteistä. Riskejä arvioitiin tunnistamalla vaarat ja arvioimalla työntekijöiden altistumista fluoridiyhdisteille ja niistä syntyviä terveysriskejä. Riskiarvioinnin perusteella opinnäytetyön lopputuloksena on yleisohje, jota voidaan käyttää yleisesti fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten käsittelemiseen.

## 2 Toimeksiantaja

### 2.1 Metso Oyj

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Metso Oyj, joka perustettiin, kun Metso Minerals Oy ja Outotec Oy yhdistyivät. Entisen Metso Minerals Oy:n liiketoiminta keskittyi kiviaineksen ja mineraalien käsittelyyn ja yritys toimitti louhoksille sekä kaivoksille laitteistoa. Outotec Oy:n liiketoiminta spesifioitui teknologiaratkaisuihin louhittujen malmien jalostukseen ja vesien käsittelyyn. Fuusion jälkeen Metso Oyj:n liiketoimintaan sisältyy kestävien ratkaisujen, palveluiden ja teknologioiden tuottaminen asiakkailleen. (Metso 2023a.)

Metso Oyj:n tärkeimmät toimialat ovat mineraalien ja metallien jalostus sekä kiviainesten käsittely. Yrityksen toiminnan tarkoituksena on edistää kestävästä elämäntapaa tuottamalla ratkaisuja, jotka edistävät vastuullisuutta asiakastoimialoillaan. Prosessien, ratkaisujen ja laitteistojen lisäksi yritys tarjoaa asiakkailleen erilaisia huolto- ja koulutuspalveluita. (Metso 2023a.)

Metson toimintaa ohjaa vastuullisuus, jonka kolme osa-aluetta ovat taloudellinen, sosiaalinen ja ympäristövastuullisuus. Opinnäytetyö keskittyy työturvallisuuteen, joka on Metsolle yksi tärkeimmistä arvoista. Yritykselle on tärkeää, että heidän tuotteensa ja palvelunsa ovat turvallisia niin asiakkaille kuin työntekijöille. Tämän vuoksi turvallisuus on yksi tutkimus- ja kehitystyön painopistealueista. (Metso 2023a.)

Metso työllistää yli 16 000 työntekijää ja yrityksen toimintaa on lähes 50 maassa (Metso 2023a). Tämä opinnäytetyö toteutettiin Metso Research Centerille, joka on tutkimuskeskus Porissa. Ennen vuoden 2020 fuusiota tutkimuskeskus oli Outotecin tuotekehitysyksikkö, joka oli keskittynyt metalleihin, niiden valmistukseen, teknologiaan ja kierrätykseen. (Metso 2008.)

Vuonna 1994 tutkimuskeskus oli ensimmäinen tutkimus- ja kehitystoimintaa tekevä yritys Suomessa, joka sai laatujärjestelmäsertifikaatin. Työterveys- ja turvallisuusjärjestelmä otettiin käyttöön vuonna 2005, ja ympäristöjärjestelmä



uudistettiin vuonna 2007. Laatujärjestelmien lisäksi osa tutkimuskeskuksen laboratoriotoiminnoista on akkreditoitu viralliseksi mittauslaboratorioksi. (Metso 2008.)

Vuoden 2020 yhdistymisen jälkeen tutkimuskeskus on jatkanut toimintaansa osana Metso Oyj:n konsernia. Tutkimuskeskuksessa suoritetaan erilaisia tutkimus- ja testauspalveluita, jotka sisältävät näytteenoton, materiaalin valinnan, analyttisen kemian, vuokaaviokehitykset, mineralogisen karakterisoinnin sekä malmiesiintymien ja -tyyppien arvioinnin.

Tutkimuskeskuksen tutkimusten ja analyysien tarkoituksena on taata tuotteelle laatu, johon kuuluu muun muassa tuotteen tai laitoksen optimaalisen suorituskyvyn varmistaminen koko sen käyttöajan ajan. (Metso 2023b.)

Tutkimuskeskus tekee asiakkailleen ratkaisuja ja teknologioita laboratoriosta pilot-mittakaavaiseen testaukseen. Kokeellinen tutkimus suoritetaan erikoislaboratoriossa kuten hydrometallurgisessa laboratoriossa, josta se jatkaa kehitystä täyden mittakaavan testauslaitokseen eli niin sanottuun koetehdasajoon. (Metso 2023b.)

## 2.2 Hydrometallurginen laboratorio

Metallialkuaineiden erottamiseen malmeista käytettäviä menetelmiä kutsutaan yleisesti uuttometallurgiaksi, jonka kaksi päähaaraa ovat pyrometallurgia ja hydrometallurgia. Näiden kahden menetelmän erona on tapa, jolla metallit erotetaan malmeista. Pyrometallurgiassa metallien uuttamiseen käytetään korkeita lämpötiloja, kun taas hydrometallurgiassa käytetään vesikemiaa metallialkuaineiden erottamiseen. (Murkherjee 2019.)

Hydrometallurgiassa malmeissa olevat arvokkaat komponentit, kuten jalometallit, kupari ja sinkki liuotetaan vesipohjaiseen liuokseen, josta ne uutetaan ja otetaan talteen. Hydrometallurgia on yksi nykypäivän kaivosmetallurgian vakiintuneista ja arvostetuista aloista, ja se koostuu kolmesta pääprosessista: liuotus, uutto ja metallien talteenotto. (Murkherjee 2019.)

Hydrometallurgisten prosessien perustana on liuotus, joka tarkoittaa metallien talteenottamista malmeista liuottimella. Malmeissa olevat halutut alkuaineet liuotetaan joko veteen, sopivaan happoon tai emäkseen tai orgaaniseen liuottimeen. Liuotuksessa yleisimmin käytetyt hapot ovat rikki-, suola-, ja typpihappo. (Murkherjee 2019.)

Uutto on aineensiirtoprosessi, joka voidaan jakaa neste-nesteuuttoon ja kiintoaine-nesteuuttoon. Neste-nesteuutossa kaksi toisiinsa sekoittumatonta nestettä sekoitetaan voimakkaasti, minkä jälkeen faasien annetaan erottua toisistaan. Kiintoaine-nesteuutossa kiintoaineesta siirretään haluttu komponentti nesteeseen, joka on sopiva liuotin. (Pihkala 2018, 146–150.)

Liuokset johdetaan erotus- ja puhdistuskäsittelyyn, jossa liuos puhdistetaan saostamalla tai suodattamalla liukenematon ainesosa pois. Liuoksista saostetaan pois epätoivotut aineet, kuten epäpuhtaudet. Tämä on tärkeä osa prosessia, sillä epäpuhtauksien ilmeneminen halutussa komponentissa voi heikentää tuotteen laatua ja pahimmassa tapauksessa uhata koko tuotannon turvallisuutta. (Metso 2023c.)

Metallit erotetaan malmeista elektrolyysin avulla. Elektrolyysissä sähkövirta kulkee elektrolyytinä toimivan nesteen läpi ja tapahtuu pakotettu hapetus-pelkistysreaktio. Nesteeseen sähkövirtaa johtaa elektrodit, joita kutsutaan anodiksi ja katodiksi. Anodi on tasavirtalähteen positiiviseen napaan yhdistetty elektrodi ja katodi negatiiviseen napaan. Kun nesteeseen johdetaan elektrodien avulla sähkövirtaa, se hajoaa positiivisiksi ja negatiivisiksi ioneiksi. Elektrodit vetävät ioneja puoleensa. Positiiviset ionit kulkeutuvat katodille, jossa ne pelkistyvät ja negatiiviset ionit kulkeutuvat anodille, jossa ne hapettuvat. (Pihkala 2018, 157.)

Metson tutkimuskeskuksen hydrometallurginen laboratorio tekee asiakkailleen prosessitestauksia ja toimittaa laitossuunnitteluun ja hydrometallurgiseen käsittelyyn tarkoitettuja laitteita. Metson hydrometallurgiset prosessit – liuotus, uutto, saostus, ja elektrolyysi, soveltuvat perusmetallien, kuten kuparin, sinkin, nikkelin, jalometallien sekä akkumineraalien talteenottoon. (Metso 2023c.)

## 3 Fluoridit

### 3.1 Fluoridi-ioni

Jaksollisen järjestelmän 17. ryhmä on halogeeniryhmä, jonka alkuaineiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet muistuttavat toisiaan. Halogeeniryhmän alkuaineiden uloimmalla elektronikuorella on yhden elektronin vajoaus oktetista, minkä vuoksi ne ovat hyvin elektronegatiivisia ja reaktiivisia.

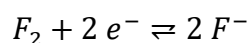
Elektronegatiivisuudella tarkoitetaan atomin kykyä vetää sidoselektroneja puoleensa – mitä lähempänä atomi on oktetista, sitä suurempi elektronegatiivisuus sillä on. Kun siirrytään jaksollisessa järjestelmässä alhaalta ylös ja vasemmalta oikealle, alkuaineiden elektronegatiivisuus kasvaa. Halogeeniryhmän ensimmäinen ja kevyin alkuaine on fluori. Sijaintinsa vuoksi fluori on jaksollisen järjestelmän elektronegatiivisin ja reaktiivisin alkuaine. (Preedy 2015.)

Alkuainemuodossa oleva fluori on kaksiatominen molekyyli, jossa fluoriatomien välinen sidossidosaatioenergia on alhainen verrattuna muihin halogeeniryhmän alkuaineisiin. Huoneenlämmössä fluori on myrkyllinen ja pistävän hajuinen kaasu, joka syövyttää metalleja. Fluori on luonnon kolmanneksitoista yleisin alkuaine, mutta sen reaktiivisuuden vuoksi sitä ei löydy alkuainemuodossa muualta kuin laboratorioista tai tuotannon prosesseista. (Preedy 2015.)

Fluorin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet johtuvat sen korkeasta elektronegatiivisuudesta, joka on 3,98 (Pauligin asteikko).

Elektronegatiivisuuden lisäksi fluorin taipumusta reagoida muiden alkuaineiden kanssa voidaan kuvata sen elektronirakenteella, joka on  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Fluorin 2p-orbitaalilla on yhden elektronin vajoaus ulkokuoren täydentämiseksi kahdeksaan elektroniin, jolloin elektronirakenne muuttuu:  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Tämän vuoksi minkä tahansa alkuaineen läsnäollessa fluorilla on taipumus sitoutua toisen alkuaineen kanssa ja muodostaa fluoridiyhdiste. (Tressaud 2018.)

Fluorin elektronegatiivisuuden ja reaktiivisuuden vuoksi se esiintyy luonnossa ionimuodossa eli fluoridi-ionina, joka on fluorin negatiivisesti varautunut ioni eli anioni. Kun fluori vastaanottaa sidoselektronin toiselta atomilta, sen elektronirakenne muuttuu ja syntyy fluoridi-ioni ( $F^-$ ). Tätä reaktiota (Kaava 1) voidaan kuvata redoxpotentiaalilla, joka kuvaa aineen taipumusta luovuttaa (hapettua) tai vastaanottaa (pelkistyä) elektroneja hapettumis-pelkistymisreaktiossa. Tätä reaktiota voidaan kuvata redox-potentiaalilla eli normaalipotentialilla, joka on määritetty galvaanisella mittauskennolla normaalivetyelektrodia vastaan. Mitä suurempi arvo, sitä vahvempi hapetin on kyseessä. Fluorin normaalipotentiali on +2,87 V, josta voidaan päätellä, että se on vahva hapetin. (Riddel 2023.)



Kaava 1. Fluorin redoxreaktio (Caskey).

Fluoridi-ioni eroaa muista halogeenien muodostamista ioneista. Se on kooltaan pieni, mutta siitä huolimatta erittäin reaktiivinen ja elektronegatiivinen ioni. Lähin fluoridi-ionin ominaisuuksia muistuttava ioni on hydroksidi-ioni.

Elektronirakenteensa vuoksi fluorin on helpompi muodostaa negatiivisesti kuin positiivisesti varautunut ioni eli kationi ( $F^+$ ). Lisäksi sen ensimmäinen ionisaatioenergia eli elektronin irtoamisenergia on suuri (1681,0 kJ/mol), minkä vuoksi se vaatisi paljon energiaa hapettavalta alkuaineelta. (Caskey 2014.)

### 3.2 Fluoridiyhdisteet

Orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet, jotka sisältävät fluoridi-ionin, ovat fluorideja. Fluoridiyhdisteillä on ominaisuuksia, jotka eroavat muista halogeenien muodostamista yhdisteistä. Fluoridiyhdisteiden valikoima on laaja – ne vaihtelevat voimakkaista myrkyistä, kuten aseissa käytetystä sariinista, viruslääkkeisiin, kuten HI-virukseen hoitoon tarkoitettuun efavirentsiin. Fluorin elektronegatiivisuuden vuoksi se muodostaa lähes kaikkien alkuaineiden kanssa yhdisteitä, jopa jalokaasujen kryptonin, xenonin ja radonin kanssa

(Caskey 2014). Metson tutkimuskeskuksessa käytetään epäorgaanisia fluoridiyhdisteitä, joista tärkeimmät ovat 40 % fluorivetyhappo ja natriumfluoridi.

Fluorin elektronegatiivisuus ja sidosvoimakkuus vaikuttavat fluoridiyhdisteiden ominaisuuksiin, ja tämän vuoksi ne ovat vakaita yhdisteitä. Fluori sitoutuu muihin alkuaineisiin kovalenttisilla sidoksilla tai ionisidoksilla. Fluoridien sitoutumisen tilaa voidaan kuvata hapetusluvun avulla. Hapetusluku kertoo, kuinka monta elektronia alkuaine on vastaanottanut tai luovuttanut. Kun alkuaine luovuttaa elektroneja, sen hapetusluku kasvaa. Fluorin hapetusluku on aina -I, sillä se vastaanottaa aina yhden elektronin. (Hänninen ym. 2018, 36.)

Fluorivety (HF) on vedyn ja fluorin muodostama fluoridiyhdiste, jota valmistetaan rikkihapon ja kalsiumfluoridin välisen reaktion avulla. Fluorivety on väritön, pistävän hajuinen kaasu, jonka liuetessa veteen syntyy väritöntä fluorivetyhappoa. Fluorivetyhappo on heikko happo, mutta siitä huolimatta erittäin reaktiivinen ja syövyttävä kemikaali. (Työterveyslaitos 2022.)

Fluorivetyhapon fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet (Taulukko 1) ovat osittain peräisin fluorin ja vedyn välisestä sitoutumisesta. Fluori on sitoutunut vetyyn vahvalla vetysidoksella, jossa sidoselektronit kuuluvat enemmän elektronegatiivisemmalle atomille. Tämän vuoksi vetyatomin ainoa elektroni on kaukana positiivisesti varautuneesta vety-ytimeistä. Ydin vetää naapuridipolien negatiivisesti varautuneita päitä tehokkaasti puoleensa, mikä tekee sidoksesta vahvan. Vetysidoksesta johtuen fluorivedyllä on molekyylimassaan suhteutettuna korkea sulamis- ja kiehumispiste. (Hänninen ym. 2018, 32.)

Taulukko 1. Fluorivetyhapon (40 %) kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (Työterveyslaitos 2022).

Ominaisuus	40 % fluorivetyhappo (HF)
Molekyylimassa	20,0 g/mol
Tiheys	0,92 g/cm <sup>3</sup>
Kiehumispiste	112°C
Sulamispiste	-84°C

Natriumfluoridi (NaF) on fluorin epäorgaaninen suola, jota käytetään esimerkiksi juomaveden fluoraukseen ja hammastahnoissa fluoridin lähteenä.

Natriumfluoridin kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet (Taulukko 2) eroavat fluorivetyhapon ominaisuuksista. Natriumfluoridi on kiinteä aine, joka liukenee hyvin veteen. Natriumfluoridi ei ole palava kemikaali, mutta joutuessaan kosketuksiin kuumien pintojen, liekkien tai happojen kanssa se voi muodostaa myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja kuten fluorivetyä. (Inchem 2023.)

Taulukko 2. Natriumfluoridin kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (Inchem 2023).

Ominaisuus	Natriumfluoridi (NaF)
Molekyyli massa	42 g/mol
Tiheys	2,8 g/cm <sup>3</sup>
Kiehumispiste	1700°C
Sulamispiste	993°C

Fluorivedyn ja natriumfluoridin lisäksi muita tunnettuja fluoridiyhdisteitä ovat rikkiheksafluoridi (SF<sub>6</sub>), ammoniumbifluoridi (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) sekä polytetrafluorieteeni (PTFE). Näillä fluoridiyhdisteillä on useita eri käyttötarkoituksia. Teollisuudessa fluoridiyhdisteitä käytetään lasien etsaukseen, metallien pintakäsittelyyn ja kemiallisiin kiillotuksiin. Rikkiheksafluoridia käytetään kytkentälaitoksissa suoja kaasuna tulipalojen estämiseksi sekä eriste kaasuna sähkötekniikassa. Polytetrafluorieteenille eli teflonille on materiaalina monia eri sovelluksia, joista tunnetuin on paistinpannuissa käytetty tarttumaton pinta. (Caskey 2014.) Ammoniumbifluoridi on kiinteässä olomuodossa oleva fluoridi, joka on miedon fluorivedyn kaltainen aine. Sitä käytetään reagenssina lievissä fluorausreaktioissa, ja reaktioissa jotka sisältävät oksideja. (Tressaud 2010, 210.)

## 4 Työturvallisuus

Työturvallisuuteen kuuluu turvallinen ja terveellinen työ, jotka yhdessä luovat edellytykset työntekijöiden hyvinvoinnille. Tässä opinnäytetyössä keskitytään kemikaaliturvallisuuteen, joka on osa työhygieniaa. Kemikaalien aiheuttamat riskit ovat riippuvaisia niiden ominaisuuksista, käyttömääristä ja -tavoista. Kemikaalien aiheuttamia haittoja terveydelle pyritään ehkäisemään muun muassa suojaruustuksella, työntekijöiden kouluttamisella sekä teknisillä keinoilla. (Työturvallisuuskeskus 2023.)

Kemikaalin vaaran tunnistaminen alkaa sen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien tunnistamisesta. Nämä löytyvät kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteista, jotka tulee olla työpaikalla koko henkilöstön saatavilla. Jokaisesta vaaralliseksi luokitellusta aineesta ja seoksesta on toimitettava ajan tasalla oleva käyttöturvallisuustiedote ensimmäisen kemikaalitoimituksen yhteydessä. (Tukes 2023.)

Fluoridiyhdisteet on luokiteltu syövyttäväksi ja myrkylliseksi niiden kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. Aineen myrkyllisyydellä tarkoitetaan sen kykyä aiheuttaa vammoja, kun se pääsee ihmiskehoon. Henkilön altistuessa kemikaalille vaikutukset voivat olla joko akuutteja tai kroonisia. Akuutit vaikutukset voivat olla seurausta suurista pitoisuuksista lyhyen ajan sisällä. Krooniset vaikutukset voivat olla seurausta pienimmistä pitoisuuksista pidemmän altistumisen aikana. (Carson & Mumford 2002, 67.)

Kemikaaliturvallisuutta valvotaan ja säädellään erilaisten lakien ja asetusten avulla. Näiden tarkoituksena on taata työntekijöille työturvallinen ympäristö kemikaaleja käsiteltäessä. Kemikaalilain (599/2013) tarkoituksena on ehkäistä ja torjua kemikaalien aiheuttamia terveys- ja ympäristöhaittoja. Laissa säädetään kemikaaleista sekä muun muassa niiden valmistuksesta ja hallussapidosta. Työturvallisuuslain (23.8.2002/738) tarkoituksena on parantaa työympäristöä ja -olosuhteita työkyvyn turvaamiseksi ja ylläpitämiseksi. Lakien lisäksi lupa- ja valvontaviranomaiset kuten Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes) valvovat käytettäviä kemikaaleja (Tukes 2023).

#### 4.1 Myrkyllisyys

Fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten myrkyllisyys johtuu niiden sisältämästä fluoridi-ionista, joka vereen päästessään estää hapen kuluttamisen, veren hyytymisen sekä vähentää veren punasolussa tapahtuvaa glykolyysiä. Fluoridi-ioni ei sitoudu veressä oleviin proteiineihin vaan esiintyy veressä vapaina ioneina. (Euroopan komissio 2001, 85.)

Kemikaalin myrkyllisyyttä ja sen vaikutusta ihmiseen määritetään erilaisten indikaattorien avulla, joiden arvot ovat peräisin eläinkokeista. Laboratoriossa tehtäviä in vivo- ja in vitro-menetelmiä käytetään pääasiassa ihon tai silmien ärsyyntymisen arvioimiseksi. Akuutin myrkyllisyyden indikaattori on LD<sub>50</sub>-arvo, jolla tarkoitetaan kerta-annosta kemikaalia, joka aiheuttaa kuoleman 50 %:lle näytepopulaatiosta. Ilman epäpuhtauksille voidaan käyttää LC<sub>50</sub>-arvoa, joka on tappava kemikaalipitoisuus, joka aiheuttaa kuoleman 50 %:lle näytepopulaatiosta. (Carson & Mumford 2002, 81.)

Fluoridiyhdisteiden myrkyllisyydestä on tehty useita tutkimuksia natriumfluoridin avulla. Akuutteja myrkyllisiä vaikutuksia on testattu hiirillä ja rotilla, joille annettiin suun kautta kerta-annoksena natriumfluoridia. Tutkimuksesta saatiin tulokseksi LD<sub>50</sub>-arvot, jotka olivat hiirillä 44-46 mg/kg ja rotilla 51,6 mg/kg. Kroonisia myrkyllisiä vaikutuksia on tutkittu nautaeläimillä ja lampailla, joiden päivittäiseen ruokavalioon lisättiin natriumfluoridia. Nautaeläimillä todettiin lievää fluoroosia ja lampaiden villantuotannossa sekä hampaissa havaittiin muutoksia. (WHO 2002, 2–3.)

LC<sub>50</sub>-arvon lisäksi ilman epäpuhtauksien pitoisuuksille on määritetty haitalliseksi tunnettu pitoisuus, HTP-arvo, joka työnantajan on otettava huomioon työpaikalla. HTP-arvot määritellään eri pituisina ajanjaksoina, jotka ovat riippuvaisia aineen pitoisuudesta ja myrkyllisyydestä. Aineille, joilla on haitallisia vaikutuksia jo lyhyen altistumisen seurauksena on ilmoitettu HTP<sub>15min</sub>-arvo ja pidemmän ajan altistumiselle HTP<sub>8h</sub>-arvo. (Sosiaali- ja terveysministeriö 2020, 12.)



Taulukossa 3 on esitetty epäorgaanisille fluorideille sekä fluorivedylle haitalliseksi tunnetut pitoisuudet (HTP-arvot). Arvot kuvaavat huoneilmassa olevien hiukkasten ja kaasujen pitoisuuksia, joita alittaessa altistumisesta ei ole todistettavaa haittaa tai vaaraa työntekijöiden turvallisuudelle, terveydelle tai lisääntymisterveydelle. Vaikka HTP-arvot on määritetty ajatellen altistumisen tapahtuvan hengitysteitse, fluorivedyn kohdalla on merkintä 'iho'. Merkintä viittaa siihen, että fluorivety imeytyy haitallisissa määrin elimistöön myös ehjän ihon läpi. Iho-merkinnässä ei ole otettu huomioon ihon ärsytystä tai syöpymistä. (Sosiaali- ja terveysministeriö 2020, 10–11.)

Taulukko 3. Epäorgaanisten fluoridien ja fluorivedyn HTP-arvot (Sosiaali- ja terveysministeriö 2020).

Aine	HTP <sub>15min</sub>		HTP <sub>8h</sub>		Huomaus
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	
<b>Fluorivety (HF)</b>	3	2,5	1,8	1,5	iho
<b>Epäorgaaniset fluoridit</b>	Tietoa ei saatavilla	Tietoa ei saatavilla	Tietoa ei saatavilla	2,5	

Fluoridiyhdisteet aiheuttavat sekä akuutteja että kroonisia myrkytyksiä. Lopulliseen tulokseen vaikuttavat yhdisteen luonne, pitoisuus, altistuksen kesto, altistumistapa ja happamuus (pH). Useimmat fluoridiyhdisteet ovat syövyttäviä ja niiden aiheuttamat oireet voivat viivästyä useammalla tunnilla. Fluoridi-ioni vaikuttaa ihmiskehoon systemaattisesti, eli se kulkeutuu kehon sisällä eri elimiin ennen kuin se aiheuttaa haitallisen vaikutuksen. (Carson & Mumford 2002, 77.)

#### 4.2 Altistumistavat ja oireet

Altistuminen tarkoittaa, että työntekijä on kosketuksissa kemikaalin kanssa hengitysteiden, ihon, ruuansulatuskanavan tai silmien välityksellä. Työntekijä voi altistua kemikaalin kaasumaiselle, kiinteälle tai nestemäiselle olomuodolle.

(Hämäläinen ym. 2022, 31–32.) Fluoridiyhdisteille yleisimpiä altistumistapoja ovat hengitysteitse tai ihokosketus. Kemikaalien nieleminen on harvinaista, mutta ei mahdotonta. Kemikaalia voi kulkeutua suuhun esimerkiksi onnettomuuden tai huonon henkilökohtaisen hygienian seurauksena. (Carson & Mumford 2002, 67.)

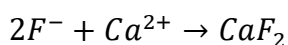
Hengitysteitse kehoon kulkeutuneet fluoridi-ionit voivat olla kaasumaisessa tai hiukkasmaisessa muodossa. Fluoridiyhdisteiden muodostamat kaasut ja hiukkaset voivat olla peräisin helposti liukenevista fluoridipitoisista liuoksista tai syntyneet esimerkiksi kemiallisen reaktion seurauksena. Fluoridihukkasten halkaisija vaihtelee välillä 0,1 µm-10 µm ja hengitettynä ne voivat päästä keuhkojen keuhkorakkuloihin ja näin ollen aiheuttaa oireita ja vakavia terveysvaikutuksia. Fluoridiyhdisteistä fluorivetyhappo muodostaa huoneilmaan helposti höyryä, jonka haju on havaittavissa pitoisuuksissa 0,033-0,1333 mg/m<sup>3</sup>. Haju ei kuitenkaan ole hyvä indikaattori altistumiselle, sillä oireita ja ärsytystä aiheuttava pitoisuus on 4,17 mg/m<sup>3</sup>. (WHO 2002 1–2.)

Iholle roiskunut kemikaali voi imeytyä kehoon eri nopeuksilla. Useimmat heikot hapot ja emäkset vahingoittavat ihoa vähemmän ja imeytyvät hitaammin johtuen niiden pienemmästä H<sup>+</sup>-pitoisuudesta. Fluorivetyhappo on poikkeus, sillä se imeytyy ihon läpi melko helposti. Fluorivetyhappo pystyy tunkeutumaan syväälle ihoon ennen kuin se hajoaa vety- ja fluoridi-ioneiksi. Tämän vuoksi fluorivetyhapon aiheuttamat iho-oireet voivat viivästyä jopa tunneilla. (Rega 2016, 680.)

Fluoridiyhdisteiden aiheuttamat oireet voivat olla akuutteja tai kroonisia. Akuutit oireet voivat olla peräisin esimerkiksi ilmaan päässeistä höyryistä tai kemikaaliroiskeista, jotka aiheuttavat ärsyyntymisoireita iholla, silmissä, limakalvoilla ja hengitysteillä. (Carson & Mumford, 67.) Ärsyyntymisoireet voivat olla myös kroonisia, jos altistuminen on kestänyt pidemmän ajan. Pidemmän altistumisen seurauksena fluoridi kertyy ihmisen kehossa luustoon, niveliin ja hampaisiin, joista se poistuu hitaasti. Sitoutumisen seurauksena altistunut henkilö voi sairastua fluoroosiin ja erilaisiin nivelsairauksiin. (Työterveyslaitos 2022.)

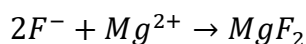
Useimmissa fluoridiyhdisteiden käyttöturvallisuustiedotteissa oireita on verrattu fluorivetyhapon aiheuttamiin oireisiin, sillä esimerkiksi ihon läpi fluoridit imeytyvät pääasiassa fluorivedyn muodossa (WHO 2002, 71). Kun fluoridipitoinen liuos pääsee kosketuksiin ihon kanssa, se aiheuttaa syöpymisen ihon pinnalle. Liuoksen fluoridi-ioni tunkeutuu ihon läpi syvälle kudokseen ja muodostaa veressä liukenemattomia yhdisteitä kaksiarvoisten kationien kanssa. Yhdisteiden muodostumisen seurauksena fluoridi-ioni poistaa verestä tärkeitä ainesosia, jotka säätelevät kehon toimintaa. (Kuespert 2016.)

Fluoridi-ionin päästessä vereen se muodostaa yhdisteen kalsiumin kanssa kaavan 2 mukaisesti ja näin ollen poistaa sen verestä (Rega 2016, 680). Kalsium säätelee ihmiskehon nestetasapainoa sekä sydämen ja hormonien toimintaa. Kalsiumfluoridin muodostumisen seurauksena altistuneelle henkilölle voi tulla hypokalsemia, joka on alhainen kalsiumpitoisuus veressä. Koska kalsium säätelee sydämen toimintaa, voi liian vähäinen kalsiumin määrä johtaa sydänkohtaukseen. (Mustajoki 2020.)



Kaava 2. Fluoridin ja kalsiumin välinen reaktio (Rega 2016, 680).

Fluoridin imeytymisestä ja hypokalsemiasta voi seurata myös hypomagnesimia, joka on veren alhainen magnesiumipitoisuus. Magnesium on kaksiarvoinen kationi, joka osallistuu kehossa yli 300 biokemialliseen sekä toiminnalliseen reaktioon, lisäksi magnesium säätelee kehon aineenvaihduntaa. (Mustajoki 2022.) Fluoridi-ionin päästessä vereen se sitoo itseensä magnesiumin kaavan 3 mukaisesti ja poistaa sen verestä. Kuten hypokalsemia, myös hypomagnesimia voi johtaa vaarallisiin sydämen rytmihäiriöihin tai sydänkohtaukseen. (Rega 2016, 680.)



Kaava 3. Fluoridin ja magnesiumin välinen reaktio (Rega 2016, 680).

Hengitysteitse fluoridi kulkeutuu keuhkoihin ja sieltä keuhkorakkuloihin, minkä seurauksena voi olla hengitysteiden ärsyyntymistä ja tukehtumisen tunnetta (Työterveyslaitos 2022). Suuren hengitetyn määrän seurauksena keuhkoihin voi kertyä nestettä, jolloin altistunut henkilö voi saada keuhkoödeeman eli niin sanotun keuhkopöhön. Nesteen kertymisen seurauksena altistunut henkilö voi kokea tukehtumisen tunnetta, hengityksen vinkumista, veristä yskää ja takykardiaa. (Askel terveyteen 2020.)

#### 4.3 Hoito ja ennakointi

Fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten aiheuttamien vammojen ensiapu tulee suorittaa mahdollisimman nopeasti altistumisen jälkeen. Kuten oireet, myös hoito on riippuvainen altistumistavasta ja yhdisteen ominaisuuksista. Altistumisen jälkeen voidaan suorittaa laboratoriossa yleisesti käytetyt ensiapukeinot, jotka on luokiteltu altistumistavan mukaan taulukossa 4.

Taulukko 4. Yleiset ensiavut laboratoriossa (Hänninen ym. 2016, 13–15).

Altistumistapa	Ensiapu
<b>Ihoteitse</b>	Poista saastunut vaatetus ja saata altistunut henkilö hätäsuihkuun. Huuhtelee altistumiskohtaa vedellä.
<b>Hengitysteitse</b>	Saata altistunut henkilö raittiiseen ulkoilmaan ja istuta puoli-istuvaan asentoon. Tarvittaessa anna tekohengitystä tai lisähappea.
<b>Suun kautta</b>	ÄLÄ oksetuta henkilöä. ÄLÄ anna mitään suun kautta, mikäli hän on tajuton. Tajuissaan hänelle voi antaa kemikaalikohtaiset vasta-aineet.
<b>Silmien kautta</b>	Silmää huuhdellaan vähintään 30 minuutin ajan silmäsuihkussa varoen tervettä silmää.

Ensiapua annettaessa tulee huomioida fluoridi-ionin myrkyllisyys, jonka vuoksi ensiapua antavan henkilön tulee suojata myös itsensä. Lisäksi on suositeltavaa,

että työskentelypaikan lähetyvillä on vasta-aineet fluoridille. Fluorideille akuutin altistumisen jälkeen ensiapuna tulee antaa välittömästi hexafluoriini- ja kalsiumglukonaattivalmisteita, jotka toimivat vasta-aineina myrkylliselle fluoridi-ionille. Altistunut henkilö tulee aina saattaa sairaalahoitoon altistumisen jälkeen, vaikka oireita ei olisi ilmennyt. Sairaalahoitoon saapuessa mukana tulee olla kemikaalin käyttöturvallisuustiedote, josta selviää yhdisteen ominaisuudet. (Työterveyslaitos 2022.)

Iholle päässyt fluoridiyhdiste tulee huuhdella runsaalla vedellä vähintään minuutin ajan. Vesi ei kuitenkaan laimenna fluoridi-onia vaarattomaksi tai estä sen poistumista kudoksesta. Kemikaalin tunkeutumista kudoksiin voidaan estää hexafluoriinivalmisteen avulla. Hexafluoriini on ensiapuhuuhteluliuos, joka on kehitetty etenkin fluorivetyhapon, mutta myös muiden fluoridiyhdisteiden aiheuttamien vammojen hoitoon. Se muuttaa myrkyllisen fluoridi-ionin vaarattomaksi ja jopa poistaa jo imeytyneitä fluoridi-onia. Sen vaikutukset on määriteltä tieteilisesti ja käytännössä Ruotsin ympäristöraportissa 2010:6. (Medical Care System 2023.)

Hexafluoriinin lisäksi ensiapuna fluoridiyhdisteiden aiheuttamissa vammoissa käytetään kalsiumglukonaattia, joka estää fluoridi-ionin vaikutuksia kudoksissa. Kalsiumglukonaatti neutraloi imeytyneen fluoridi-ionin ja sen seurauksena muodostuu myrkytöntä ja liukenematonta kalsiumfluoridia. Kalsiumglukonaattia on saatavana myös silmähuuhteena, jota voidaan antaa ensiapuna silmään päässeeseen fluoridin neutraloimiseksi. (CVN 2023.)

Altistumisia ja vaaratilanteita pystytään ehkäisemään esimerkiksi työskentelytilojen suunnittelulla, suojaruustuksella ja kemikaalien varastoinnin suunnittelulla. Fluoridiyhdisteitä ja fluoridipitoisia liuoksia käsiteltäessä työskentelytilan tulisi olla hyvin ilmastoitu ja työt tulee suorittaa vetokaapissa mahdollisten höyryjen ja kaasujen sisäänhengittämisen ehkäisemiseksi. Lähellä työskentelytilaa tulee olla hätäsuihku sekä silmienhuuhtelupiste selvästi merkittynä kemikaaliroiskeiden varalle. (Työterveyslaitos 2022.)

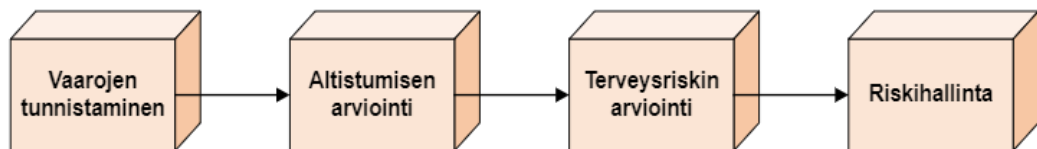
Myös suojarahustus ehkäisee ja jopa vähentää altistumisia ja vaaratilanteita. Fluoridipitoiset liuokset voivat tuottaa työskentelytilan ilmaan myrkyllisiä kaasuja, minkä vuoksi työskenneltäessä tulisi käyttää kokokasvon hengityssuojainta. Suojaimen suodatintyyppi tulee olla epäorgaanisille kaasuille ja höyryille sopiva (B2) ja suodatusteho suuritehoinen (P3). (Työterveyslaitos 2022.)

Varastointipaikka fluoridiyhdisteille tulee olla erillään työskentelyalueesta. Varaston tulee olla ilmastoitu sekä suojattu auringolta, kipinöiltä ja muilta syttymislähteiltä. Kun uusi säiliö otetaan käyttöön, tulee varmistaa säiliön mahdolliset vuodot ja varoa kolhimasta säiliötä. Fluoridipitoiset liuokset tulee säilöä muoviasiassa, sillä ne syövyttävät lasia ja näin ollen aiheuttavat työturvallisuusriskin. (Työterveyslaitos 2022.) Natriumfluoridi tulee säilöä erillään hapoista, sillä reagoidessaan happojen kanssa se muodostaa myrkyllistä kaasua (Inchem 2023).

Ennakoinnilla pyritään ehkäisemään altistumisia ja vaaratilanteita. Mahdollisia riskejä tulee kartoittaa, jotta niiltä välttyttäisiin. Työturvallisuuslain (738/2002) 5:38:n mukaan työntekijän altistumista kemiallisille tekijöille on rajoitettava niin, ettei se vaaranna työntekijän terveyttä, turvallisuutta tai lisääntymisterveyttä. Vaikka työnantajalla on suuri vastuu tästä, myös työntekijällä on vastuu huolehtia, ettei hänen työskentelynsä vaaranna omaa tai muiden työntekijöiden turvallisuutta tai terveyttä.

## 5 Riskiarviointi

Riskillä tarkoitetaan vaaran tai haitan vakavuutta ja todennäköisyyttä työskenneltäessä (Hämäläinen ym. 2022, 8). Riskejä pyritään arvioimaan, hallitsemaan ja ehkäisemään riskiarvioinnin avulla. Riskiarviointi on prosessi, jonka avulla selvitetään, voiko jokin tietty terveydelle haitallinen altiste aiheuttaa terveysriskin työntekijälle. (THL 2023a.) Tässä opinnäytetyössä tehdään hydrometallurgisessa laboratorioissa käytettyjen fluoridiyhdisteiden riskiarviointi kuvion 1 mukaisesti.



Kuvio 1. Riskiarviointi prosessi (THL 2023a).

Riskiarviointi aloitetaan vaarojen eli riskien tunnistamisesta, joka tarkoittaa työpaikalla olevien mahdollisten haittaa aiheuttavien tekijöiden tunnistamista ja kirjaamista. Riskien ja vaarojen tunnistaminen aloitetaan riskien suuruuden arvioimisella, jossa riskin luokka voi olla pienimillään merkityksetön ja suurimillaan sietämätön. Riskien suuruus arvioidaan niiden aiheuttamien seurausten vakavuuden ja todennäköisen ilmenemisen mukaan. (Työsuojelu 2022.)

Riskien suuruuden arviointi aloitetaan tutustumalla kemikaalin käyttöturvallisuustiedotteeseen, josta selviää sen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. Ominaisuuksien lisäksi käyttöturvallisuustiedotteesta löytyy kemikaalin vaaralausekkeet, jotka kuvaavat kemikaaliin liittyvää vaaraa ja merkitään H-lausekkein (Hänninen ym. 2016, 30). Vaaralausekkeiden avulla riskejä voidaan arvioida brittiläisen standardin BS 18004 mukaan, joka on Suomessa yleisimmin käytetty menetelmä kemiallisten vaarojen kartoitukseen ja riskien luokitukseen. Taulukossa 5 on esitetty standardin BS 18004 mukainen riskiluokitus.

Taulukko 5. Vaaralausekkeisiin perustuva riskien luokittelu (Hämäläinen ym. 2022, 41).

	<b>Seuraukset</b>		
	Vähäiset EUH066, H302, H312, H315, H319, H332, H335, H336	Haitalliset H301, H311, H314, H317, H331, H341, H351, H361d, H61f, H362, H371, H72, H73	Vakavat H300, H310, H314, H318, H330, H334, H340, H350, H350i, H360d, H360f, H370
<b>Todennäköisyys</b>			
<b>Erittäin epätodennäköinen</b>	Ei toimenpiteitä 1. Merkityksetön riski	Seuranta 2. Vähäinen riski	Toimenpiteitä tarvitaan 3. Kohtalainen riski
<b>Epätodennäköinen</b>	Seuranta 2. Vähäinen riski	Toimenpiteitä tarvitaan 3. Kohtalainen riski	Toimenpiteet välttämättömiä 4. Merkittävä riski
<b>Mahdollinen</b>	Toimenpiteitä tarvitaan 3. Kohtalainen riski	Toimenpiteet välttämättömiä 4. Merkittävä riski	Toimenpiteet välttämättömiä 4. Merkittävä riski
<b>Todennäköinen</b>	Toimenpiteet välttämättömiä 4. Merkittävä riski	Välittömät toimenpiteet 5. Sietämätön riski	Välittömät toimenpiteet 5. Sietämätön riski

Riskiluokitus aloitetaan määrittämällä kemikaalin riskien aiheuttamat terveydelliset seuraukset. Seuraukset jaetaan H-lausekkeiden mukaan vähäisiin, haitallisiin ja vakaviin seurauksiin. Kemikaalista riippuen seuraukset voivat vaihdella lievästä ihottumasta vakaviin, elämää lyhentäviin sairauksiin.



Kun riskien aiheuttamat seuraukset on määritetty, siirrytään riskien ilmenemisen todennäköisyyteen, joka on riippuvainen kemikaalin ominaisuuksista, pitoisuudesta ja käytötavasta. Riskin todennäköisyys kasvaa pitoisuuden, käytetyn tilavuuden ja käsittelykertojen kasvaessa. (Hämäläinen ym. 2022, 41.)

Riskiarvioinnissa pelkkä mahdollisten riskien ja niiden aiheuttamien seurausten luetteleminen ei riitä kuvaamaan työntekijöille aiheutuvaa terveysriskiä. Vaarojen tunnistamisen jälkeen arvioidaan altistumisen tasoa, jossa selvitetään, kuinka paljon työntekijä on todellisuudessa altistunut kemikaalille. Altistumisen arvioinnissa selvitetään altisteen määrää, alkuperää, altistumisreittiä, altistuneiden henkilöiden määrää sekä altistumisen kestoa. (THL 2023b.)

Altistumisen taso voidaan määrittää esimerkiksi sisäilman mittauksilla, joiden tuloksia verrataan viitearvoon, kuten HTP-arvoon. Jollei mittauksia suoriteta, altistumista voidaan arvioida esimerkiksi muista samankaltaisista työpaikoista saatujen mittaustulosten avulla. Vertailun tarkoituksena on selvittää, aiheuttaako altiste lopulta työntekijöille terveysriskiä. Jos altistumisen todetaan olevan viitearvoa vähäisempää, työntekijöille ei katsota aiheutuvan terveysriskiä. (THL 2023c.)

Viimeisenä riskiarvioinnin prosessin osana on riskihallinta, jossa selvitetään voidaanko riskejä, niille altistumista ja niistä aiheutuvia terveysriskejä vähentää tai estää (THL 2023a). Riskihallinnassa käytetään hyödyksi riskien tunnistamisessa käytettyä riskiluokitusta. Mitä suurempi riskin luokka on, sitä nopeammin on käynnistettävä toimenpiteet. Vaikka jollekin altisteelle tehdään riskiarviointi, riskihallinta vaatii jatkuvaa kehitystä ja toiminnan seuraamista. (Työsuojelu 2022.)

Tässä työssä tehtävä riskiarviointi keskittyy kemiallisten tekijöiden aiheuttamiin vaaroihin ja riskeihin. Kemiallisten tekijöiden aiheuttamat vaarat jaotellaan kemikaalien ominaisuuksien mukaan terveysvaaroihin, palo- ja räjähdysvaaroihin sekä ympäristövaaroihin. Fluoridihdisteet luokitellaan terveysvaaraa aiheuttaviksi kemikaaleiksi, sillä ne ovat ärsyttäviä, herkistäviä sekä osa erittäin syövyttäviä. Terveysvaaran arvioinnissa lähtökohdan

muodostavat kemikaalin luokitus, varoitusmerkit, vaaralausekkeet ja muut kemikaalikohtaiset tiedot, jotka on kirjattu käyttöturvallisuustiedotteisiin.

(Hämäläinen ym. 2022, 30.)

Hydrometallurgisessa laboratoriossa yleisimmin käytettyjä fluoridiyhdisteitä ovat natriumfluoridi ja fluorivetyhappo, joita käytetään riskiarvionnin esimerkkeinä.

Riskiarviointi on sovellettavissa myös muiden fluoridiyhdisteiden käyttöön johtuen fluoridiyhdisteiden samankaltaisista kemiallisista ominaisuuksista.

### 5.1 Vaarojen tunnistaminen

Vaarojen tunnistaminen aloitetaan tutustumalla fluoridiyhdisteiden käyttöturvallisuustiedotteisiin, joista selviää fluorivetyhapon ja natriumfluoridin vaaralausekkeet. Natriumfluoridin vaaralausekkeiden mukaan se on ihoa ärsyttävä (H315), voimakkaasti silmiä ärsyttävä (H319) ja nieltynä myrkyllinen (H301) kemikaali. Lisäksi natriumfluoridi kehittää myrkyllistä kaasua reagoidessaan hapon kanssa (EUH032). Fluorivetyhappo on voimakkaasti ihoa syövyttävää (H314) sekä tappavaa nieltynä, joutuessaan iholle tai hengitettynä (H300+H310+H330).

Riskiluokituksessa otetaan huomioon ainoastaan fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten aiheuttamat mahdolliset riskit. Fluoridiyhdisteiden vaaralausekkeiden mukaan mahdollisia riskejä ovat ihon syöpyminen, silmien tai ihon ärtyminen, kaasujen muodostuminen ja niiden hengittäminen sekä kemikaalin päätyminen ruuansulatuskanavaan. Näiden tietojen perusteella tehdään riskiluokitus. Riskit luokitellaan pahimman mahdollisen tilanteen ja seurauksen mukaan.

Riskiluokituksia tehdään kaksi, sillä työskenneltäessä fluoridiyhdisteiden tai fluoridipitoisten liuosten kanssa työntekijät käyttävät henkilönsuojaimia, kuten hengityksen-, kasvojen- ja silmiensuojaimia, työjalkineita, työasuja ja suojakäsineitä. Ensimmäinen riskiluokitus ilman henkilönsuojaimia on luokiteltu H-lausekkeiden mukaan taulukossa 6.

Taulukko 6. Riskiluokitus ilman henkilösuojaimia

Todennäköisyys	Seuraus		
	Vähäinen (H319, H315)	Haitallinen (H301)	Vakava (H300, H310, H314, H330)
<b>Mahdollinen</b>			<b>4. Merkittävä riski</b> Natriumfluoridista muodostuvien kaasujen hengittäminen
<b>Todennäköinen</b>	<b>4. Merkittävä riski</b> Ihon tai silmien ärtyminen	<b>5. Sietämätön riski</b> Natriumfluoridin päätyminen ruuansulatuskanavaan	<b>5. Sietämätön riski</b> Fluorivetyhapon päätyminen ruuansulatuskanavaan  Ihon syöpyminen  Sokeutuminen  Fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen hengittäminen

Taulukon 6 mukaan riskien seuraukset vaihtelevat vähäisistä vakaviin. Seuraukset ovat riippuvaisia käytetyn fluoridiyhdisteen ominaisuuksista ja tässä luokituksessa myös vaaralausekkeista. Vähäisiä seurauksia aiheuttaa natriumfluoridin käsittely, joka aiheuttaa silmien ja ihon ärtymistä. Haitallisia seurauksia voi tulla natriumfluoridin päätyemisestä ruuansulatuskanavaan, koska suurina pitoisuuksina se aiheuttaa myrkytyksen. Vakavia seurauksia aiheuttaa fluorivetyhappo ja sen käsittely. Fluorivetyhappo on erittäin syövyttävä, ja aiheuttaa vakavia vammoja jo pieninä pitoisuuksina.

Todennäköisiä riskejä ovat ihon tai silmien ärtyminen, ihon syöpyminen sekä sokeutuminen. Ilman henkilönsuojaimia riskit ovat todennäköisiä, sillä työntekijöillä ei ole esimerkiksi muodostuvilta kaasuilta tai kemikaaliroiskeilta suojaavaa varustusta. Tilanteita, joissa riskit voivat tapahtua, ovat liuoksen valmistuksen, sekoittamisen tai astioiden täyttämisen ja tyhjentämisen aikana. Myös näytteen käsittely voi johtaa ihon syöpymiseen tai ärsytykseen, sillä näytteeseen on voinut jäädä kemikaalijäämiä jopa pesun jälkeen.

Silmien ärtymistä esiintyy, jos silmä pääsee kosketuksiin fluoridiyhdisteen tai fluoridipitoisen liuoksen kanssa. Fluoridiyhdisteitä voi päästä silmään liuosroiskeiden tai muodostuvien kaasujen ja haihtuvien höyryjen välityksellä. Mikäli silmään päätyvä fluoridiyhdiste on fluorivetyhappoa, se aiheuttaa pysyvän silmävaurion ja jopa sokeutumisen. Liuosroiskeiden seurauksena fluoridiyhdisteitä voi päätyä myös ruuansulatuskanavaan. Myös huonon käsihygienian tai automaattisen ”kädestä suuhun”-efektin vuoksi fluoridiyhdisteitä voi päästä suuhun ja sitä kautta ruuansulatuskanavaan.

Todennäköinen riski on fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen hengittäminen. Ilman kohdepoistoa fluorivety pääsee sisäilmaan, ja höyry kulkeutuu hengitysilman mukana hengitysteihin ja päätyy keuhkojen keuhkorakkuloihin. Vaikka fluorivety on pistävän hajuisen kaasu, haju itsessään ei kerro kaasun pitoisuudesta tai riskin suuruudesta, jolloin se voi aiheuttaa jo lyhyen ajan sisällä vakavia oireita.

Taulukon 6 mukaan riskien luokitukset ovat merkittäviä (4) tai sietämättömiä (5), joten riskien pienentämiseksi ja ehkäisemiseksi on tehtävä välittömiä toimenpiteitä. Riskien ilmenemisen todennäköisyyttä ja luokkaa voidaan vähentää henkilönsuojaimien avulla.

Hydrometallurgisessa laboratorioissa kaikille pakollisia henkilönsuojaimia ovat suojalasit sekä työasut ja -jalkineet. Käsiteltäessä fluoridiyhdisteitä tai fluoridipitoisia liuoksia henkilönsuojaimiin kuuluu myös hengityksensuojain sekä suojakäsineet. Työt suoritetaan vetokaapissa, jonka ulkopuolella pidetään kannettavaa fluorivetykaasuhälytintä. Taulukon 7 riskiluokitus esittää riskien

luokituksen käyttäen henkilönsuojaimia, joita pidetään fluoridiyhdisteitä käsiteltäessä.

Taulukko 7. Riskiluokitus henkilönsuojaimia käyttäen

Todennäköisyys	Seuraus		
	Vähäinen (H319, H315)	Haitallinen (H301)	Vakava (H300, H310, H314, H330)
<b>Epätodennäköinen</b>	<b>2. Vähäinen riski</b> Silmien ärtyminen	<b>3. Kohtalainen riski</b> Natriumfluoridin päätyminen ruuansulatuskanavaan	<b>4. Merkittävä riski</b> Natriumfluoridista muodostuvien kaasujen hengittäminen  Fluorivetyhapon päätyminen ruuansulatuskanavaan  Sokeutuminen
<b>Mahdollinen</b>	<b>3. Kohtalainen riski</b> Ihon ärtyminen		<b>4. Merkittävä riski</b> Ihon syöpyminen  Fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen hengittäminen

Taulukosta 7 voidaan nähdä, että riskien luokitus ja riskien ilmenemisen todennäköisyys laskee henkilönsuojaimien käytön seurauksena.

Henkilönsuojaimia käyttäen aiemmat todennäköiset riskit ovat luokiteltu mahdollisiksi. Tämä johtuu käytettyjen liuosten suuresta tilavuudesta ja niiden kohtalaisesta fluoridipitoisuudesta (Hämäläinen ym. 2022, 41). Riskien

todennäköisyyteen vaikuttaa myös aiempien riskien ja vaaratilanteiden tapahtuminen. Riskien seurausten vakavuus ei muutu johtuen fluoridiyhdisteiden kemiallisista ominaisuuksista ja vaaralausekkeista.

Kohdepoiston, kuten vetokaapin ja hengityksensuojaimen, käytön seurauksena natriumfluoridista muodostuvien kaasujen hengittämisen todennäköisyys laskee mahdollisesta epätodennäköiseen. Riskiluokitus pysyy samana johtuen muodostuvan kaasun myrkyllisyydestä. Fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen hengittämisen riskiluokka laskee sietämättömästä (5) merkittävään (4). Tähän vaikuttaa myös fluorivetykaasuhälyttimen käyttö, sillä hälyttäessään se mahdollistaa henkilökunnalle nopean reagoinnin muodostuneisiin kaasuihin ja näin ollen vähentää altistumisen kestoa.

Huomattava riskiluokituksen muutos tapahtuu suojalasien käytön seurauksena, sillä se alentaa silmien ärtymisen riskiä merkittävästä (4) vähäiseen (2). Myös sokeutumisen riski vähenee sietämättömästä merkittävään. Riskien esiintyminen on laskenut epätodennäköiseen, mutta riskien ilmenemisen mahdollisuus on silti olemassa, sillä esimerkiksi liuosroiske voi päästä silmään esimerkiksi suojalasien ohi, jos suojalasit eivät ole sivuilta umpinaiset.

Hengityksensuojaimen ja suojakäsineiden käytön seurauksena fluoridiyhdisteiden päätyminen ruuansulatuskanavaan on laskenut epätodennäköiseen ja näin ollen alentanut molempien riskien riskiluokkaa. Hengityksensuojaimet ovat suojana kasvoille, jolloin ne estävät tehokkaasti liuosroiskeiden pääsemisen suuhun. Suojakäsineet edistävät oikein käytettyinä käsihygieniaa, mutta eivät estä liuoksen pääsemistä suuhun. Jotta riskien luokitus saataisiin vielä alemmas, tulee kädet pestä aina fluoridiyhdisteiden käsittelyn jälkeen.

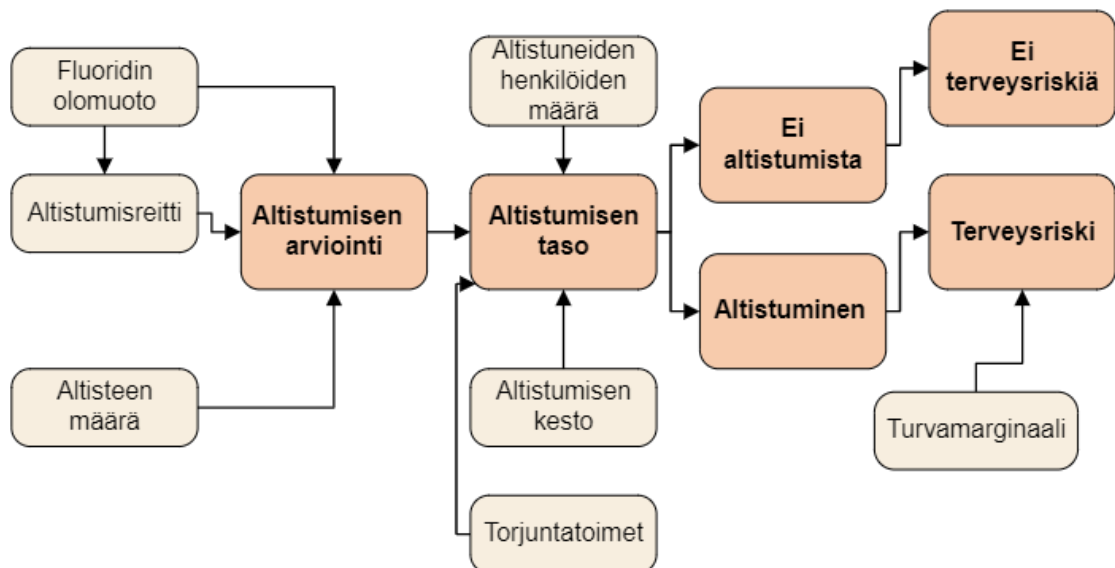
Suojakäsineet sekä käytössä oleva työvaatetus alentavat ihon ärtymisen ja syöpymisen riskiä. Ne suojaavat jonkin verran liuosroiskeilta ja esimerkiksi kemikaalijäämiltä, joita voi esiintyä näytteen käsittelyn yhteydessä. Ihon syöpymisen ja ärtymisen todennäköisyys ovat silti olemassa, sillä

fluoridiyhdistettä tai sitä sisältävää liuosta voi päästä iholle esimerkiksi suojakäsineen ja hihan välistä.

Vaikka henkilönsuojaimet alentavat riskien todennäköisyyttä ja luokitusta, riskit ovat silti olemassa. Tilannetta tulee seurata, ja joitakin toimenpiteitä on tehtävä riskien alentamiseksi entisestään. Luokituksen perusteella voidaan todeta, että riskiarviointia ja -hallintaa tarvitaan fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten käytössä.

## 5.2 Altistumisen arviointi

Fluoridiyhdisteet on luokiteltu terveydelle haitallisiksi, mutta ne eivät aiheuta terveysriskiä ennen kuin niille altistuu yli haitalliseksi tunnetun pitoisuuden. Altistumisen arvioinnin tarkoituksena on selvittää, onko työntekijöiden altistuminen fluoridiyhdisteille niin suurta, että ne aiheuttavat terveysriskin. (THL 2023b.) Kuviossa 2 on esitetty mistä altistumisen arviointi koostuu ja miten terveysriskin toteamiseen päädytään.



Kuvio 2. Altistumisen ja terveysriskin arviointi (Hämäläinen ym. 2022, 31–32).

Altistumisen arviointi aloitetaan selvittämällä altisteen määrä, olomuoto ja altistumisreitti. Selvityksen jälkeen voidaan siirtyä määrittämään altistumisen tasoa, joka on riippuvainen altistumisen arvioinnin lisäksi altistuneiden henkilöiden määrästä, altistumisen kestosta ja käytössä olevista torjuntatoimista. Altistumisen tason perusteella arvioidaan, tapahtuuko altistumista ja siitä seuraavaa terveysriskiä vai ei. (Hämäläinen ym. 2022, 31–32.)

Hydrometallurgisessa laboratorioissa fluoridiyhdisteet esiintyvät kaasumaisessa tai kiinteässä olomuodossa tai veteen liuotettuina. Olomuotojen perusteella yleisimpiä altistumisreittejä ovat hengitystiet ja iho. Myös ruuansulatuskanavan, limakalvojen tai silmien kautta tapahtuva altistuminen on mahdollista. Altisteen määrä on riippuvainen käytetystä prosessista ja fluoridiyhdisteestä. Altisteen määrää verrataan vastaavanlaisissa työpaikoissa saatuihin mittaustuloksiin, joita verrataan voimassa olevaan fluorivedyn  $HTP_{15\text{min}}$ -arvoon ( $2,5 \text{ mg/m}^3$ ).

Altistumisen tasoa verrataan  $HTP_{15\text{min}}$ -arvoon, koska useimmissa altistumistiedoissa on käytetty lyhytaikaisia mittauksia, ja tuloksia on verrattu  $2,5 \text{ mg/m}^3$  pitoisuuteen. Jos pidemmän ajan altistus on yli kyseisen arvon, altistuminen tapahtuu, ja se aiheuttaa työntekijöille terveysriskin. Pidemmän ajan altistumisen arvioidaan käytetään  $HTP_{8\text{h}}$ -arvoa, joka on fluorivedylle  $1,5 \text{ mg/m}^3$  ja epäorgaanisille fluorideille  $2,5 \text{ mg/m}^3$ .

Altistumisen kesto on yhden työpäivän ajan eli noin 8 tuntia päivässä, ja altistumisen keston ajan työntekijöitä on paikalla kerrallaan noin 5-6 henkilöä. Hydrometallurgisessa laboratorioissa käytetyt prosessit eli pilot-ajot ovat jatkuvia. Fluoridiyhdisteet esiintyvät prosessien eri osissa ja eri pitoisuuksissa, mutta joissakin pilot-ajoissa fluoridiyhdisteitä ei käsitellä ollenkaan. Altistumisen kesto voi siis olla jatkuvaa, satunnaista tai sitä ei tapahdu ollenkaan.

Käytetyt torjuntatoimet tällä hetkellä ovat käytössä olevat henkilönsuojaimet, mukaan lukien vetokaappi. Lisäksi käytössä on fluorivetykaasuhälytyn ja altistumisen jälkeen annettavat hexafluoriini- ja kalsiumglukonaattivalmisteet. Tässä altistumisen arvioinnissa ei oteta huomioon henkilönsuojaimien käyttöä.



Jos työssä käytetään eristävää suojainta, kuten hengityksensuojainta, todellinen altistumisen taso arvioidaan sekä suojainta käyttäen että ilman. (Hämäläinen ym. 2022, 32.)

Altistuminen hengitysteitse tapahtuu fluoridiyhdisteiden kaasumaiselle tai hiukkasmaiselle olomuodolle. Työskenneltäessä ei käytetä tarkoituksellisesti kaasumaisessa olomuodossa olevaa fluoridiyhdistettä, vaan sitä syntyy esimerkiksi fluorivetyhappoa käsiteltäessä. Yleisin huoneilmassa oleva kaasumainen fluoridiyhdiste on fluorivety, jolle voi altistua suorasti tai epäsuorasti. Epäsuorassa altistumisessa fluorivetyä muodostuu esimerkiksi epäorgaanisen fluoridiyhdisteen käsittelyn seurauksena. (Euroopan komissio 2001, 45.)

Hydrometallurgisessa laboratoriossa epäsuora altistuminen fluorivedylle voi tapahtua natriumfluoridin käsittelyn seurauksena. Natriumfluoridin käsittelystä johtuvaa kaasumaisten fluoridien muodostumisesta on tehty sisäilmamittaus HelioVolt Corporation-nimiselle yritykselle. Yritys valmistaa ohutsähkökalvopaneeleja ja käyttää prosesseissaan natriumfluoridia tyhjiöpinnoitukseen. Yritys epäili natriumfluoridin muodostavan haitallisen määrän kaasumaista fluorivetyä ja hiukkasmaisia fluorideja työtilaan. (Jeffcoat & McKenna 2012.)

Yritys suoritti ilmanäytteenoton, jonka tarkoituksena oli määrittää työntekijöiden altistumisen taso. Edustavat ilmanäytteet kerättiin paikoista, joissa työntekijät hengittivät todennäköisesti eniten ilman epäpuhtauksia. Kontrollinäytteissä ei havaittu fluorideja, ja lopullisina mittaustuloksina saatiin fluorivedylle alle 0,0011 ppm ja hiukkasmaisille fluorideille alle 0,0089 mg/m<sup>3</sup> pitoisuudet. (Jeffcoat & McKenna 2012.) Molemmat tulokset olivat alle viitearvon, jolloin työntekijät eivät altistuneet epäsuorasti fluorivedylle eikä heille syntynyt siitä terveysvaaraa.

HelioVolt Corporationin tutkimuksen perusteella voidaan arvioida altistumisen tason natriumfluoridista muodostuville kaasuille olevan satunnaista ja pientä hydrometallurgisessa laboratoriossa. Tähän vaikuttaa myös se, ettei kidemäinen natriumfluoridi muodosta kaasuja, ellei se kuumene esimerkiksi

tulipalon seurauksena. Myöskään liuoksessa oleva natriumfluoridi ei muodosta kaasuja, sillä kuumentuminen ei ole kovinkaan suurta. Käytettäessä henkilönsuojaimia, kuten hengityksensuojainta sekä vetokaappia, altistumista ei tapahdu.

Suorassa altistumisessa fluorivetyä haihtuu reagenssina käytetystä fluorivetyhaposta. Hydrometallurgisessa laboratoriossa liuokset tehdään tilavuudeltaan suuriin astioihin, joissa fluorivetyhapon pitoisuus voi vaihdella. Samankaltaisista kylvyistä on mitattu haihtuvan fluorivedyn määrää. Eräässä tutkimuksessa oli kaksi kylpyä, joista ensimmäisessä fluorivetyhapon pitoisuus oli 13 % ja toisessa fluorivetyhapon pitoisuus tuntematon. 13 % sisältävän kylvyn reunalta fluorivedyn pitoisuudeksi saatiin 2,7 mg/m<sup>3</sup> ja toisen kylvyn pitoisuudeksi 0,14-0,19 mg/m<sup>3</sup>. (Euroopan komissio 2001, 47.)

Hydrometallurgisen laboratorion fluorivedylle suoran altistumisen arvioinniksi tulee huomioida fluorivedyn höyrynpaine laimennetuissa liuoksissa. Jos liuoksen pitoisuus on fluorivetyhapon osalta 40 %, sen höyrynpaine on 6 hPa kun taas esimerkiksi 10% liuoksen höyrynpaine on 26 Pa. Alle 40 % fluorivetyhappoa sisältävät liuokset ovat siis niin sanotusti vähän haihtuvia huoneenlämmössä. Lämpötilaa kohotettaessa haihtuvuus on nopeampi, mutta sen ei pitäisi nostaa altistumisen tasoa. (Euroopan komissio 2001, 48.)

Metson tutkimuskeskuksella käytössä oleva fluorivetyhappo on pitoisuudeltaan 40 %, ja yleensä sitä laimennetaan riippuen prosessissa tarvittavasta fluorivetyhapon pitoisuudesta. Altistumisen tason huoneenlämmössä voidaan siis arvioida olevan samaa luokkaa kuin toisesta astiasta haihtuvan fluorivedyn pitoisuus eli alle 0,14-0,19 mg/m<sup>3</sup>. Jos liuoksen fluorivetyhappopitoisuus nousee yli 13 prosenttiin, altistumisen taso on luokkaa 2,7 mg/m<sup>3</sup>, jolloin syntyy terveysriski. Kohdepoistoa kuten vetokaappia käytettäessä altistumisen taso voi olla noin 0,4-2,4 mg/m<sup>3</sup>, teoreettisesti siis työntekijät eivät altistu yli haitalliseksi tunnetun pitoisuuden. (Euroopan komissio 2001, 48.)

Hengitysteitse altistumisen arvioinnin (Taulukko 8) perusteella työntekijät eivät altistu yli haitallisen pitoisuuden epäsuorasti fluorivedylle. Jos pitoisuus

kuitenkin nousee yli  $HTP_{15min}$ -arvon esimerkiksi liuoksen liiallisen kuumennuksen seurauksena, terveysriski syntyy. Hydrometallurgisessa laboratoriossa on käytössä fluorivetykaasuhälytin, joka lyhentää soidessaan mahdollista altistumisen kestoja. Suoran altistumisen taso vaihtelee riippuen käytetystä lämpötilasta ja fluorivetyhapon pitoisuudesta.

Taulukko 8. Altistumisen tason arviointi hydrometallurgisessa laboratoriossa.

Altistuminen	Altistuminen ilman henkilönsuojaimia	Altistuminen henkilönsuojaimia käyttäen
<b>Epäsuora</b>	0,0011 ppm (kaasu) 0,0089 mg/m <sup>3</sup> (hiukkaset)	0 mg/m <sup>3</sup>
<b>Suora</b>	<13% sisältävät HF liuokset: <0,9-2,7 mg/m <sup>3</sup> >13% sisältävät HF liuokset: >2,7 mg/m <sup>3</sup>	0,4-2,4 mg/m <sup>3</sup>

Hengitysteitse altistumisen lisäksi suuri riski altistua fluoridiyhdisteille on ihon kautta. Ihoaltistus tapahtuu pääasiassa fluoridiyhdisteiden nestemäistä ja kiinteää olomuotoa käsiteltäessä. Myös kaasumaiselle olomuodolle altistuminen ihon kautta on mahdollista, sillä esimerkiksi fluorivety imeytyy ihon läpi haitallisin määrin. Hengitysteitse altistumisen tason arvioinnin perusteella tämä ei aiheuta terveysriskiä hydrometallurgisessa laboratoriossa työskenteleville. (Hämäläinen ym. 2022, 34.)

Ihoaltistumista nestemäisille ja kiinteille fluoridiyhdisteille arvioidaan selvittämällä työtapoja sekä ihokontaktin laajuutta ja toistuvuutta. Ihon kautta tapahtuvan altistumisen toistuvuus voidaan jakaa satunnaiseksi, toistuvaksi tai päivittäiseksi ja pitkäaikaiseksi. Toistuvuuden perusteella altistumisen tasoa arvioidaan vähäiseksi, kohtalaiseksi tai liialliseksi altistumiseksi. (Hämäläinen ym. 2022, 34.)

Ihon kautta tapahtuvaa fluorivetyhapolle altistumisen tasoa voidaan arvioida satunnaisesti tai jatkuvaksi johtuen hydrometallurgisista pilot-ajoista.

Fluorivetyhapon käyttö voi kohdistua tiettyyn osaan pilot-ajoa, ja sen pitoisuus on vaihteleva. Vaikka fluorivetyhapon pitoisuus olisi alhainen ja altistumisen toistuvuus satunnaista, fluorivetyhappo aiheuttaa aina terveystarvian päästessään kosketuksiin ihon kanssa.

Natriumfluoridille ihoteitse altistuminen luokitellaan satunnaiseksi, sillä sitä ei käsitellä hydrometallurgisessa laboratorioissa jokaisessa pilot-ajossa. Jos kiteinen natriumfluoridi pääsee kosketuksiin ihon kanssa, se ei aiheuta niin vakavia terveystarvian kuin fluorivetyhappo. Natriumfluoridia käytetään yleensä kohtalaisissa pitoisuuksissa liuksissa, joissa on muitakin kemikaaleja. Tällöin altistumisen tason arvioinnissa tulee ottaa huomioon muiden kemikaalien aiheuttamat riskit, ja altistumisen taso arvioidaan summattavaksi. Jos liuksessa on muutakin ihoa ärsyttävää kemikaalia, aiheuttavat ne yhdessä terveystarvian työntekijöille. (Hämäläinen ym. 2022, 36.)

Käytettäessä suojakäsineitä ja -vaatetusta molempien fluoridiyhdisteiden altistumisen tason arvioidaan olevan vähäinen, sillä suojakäsineet suojaavat ihoa kemikaaleilta. Altistuminen voi silti olla mahdollista ja aiheuttaa iho-oireita, sillä fluoridiyhdisteitä voi päästä iholle esimerkiksi suojavarustuksen ollessa esimerkiksi pituudeltaan puutteellista.

Muita altistumisreititettä fluoridiyhdisteille ja niiden kaikille olomuodoille ovat ruuansulatuskanavan, limakalvojen tai silmien kautta. Jos fluorivetykaasun pitoisuus ilmassa on yli  $1,16 \text{ mg/m}^3$ , se voi aiheuttaa silmien ja limakalvojen ärtymistä (Euroopan komissio 2001, 64). Jos silmään pääsee nestemäistä tai kiinteää fluoridiyhdistettä, voi se aiheuttaa jo pieninä pitoisuuksina pysyviä silmävaurioita tai jopa sokeutumista. Altistuminen suun kautta on mahdollista, esimerkiksi tapaturman seurauksena. Natriumfluoridin ja fluorivetyhapon pääseminen ruuansulatuskanavaan voi aiheuttaa myrkytyksen. Altistumisen tason tällä altistumisreitillä voidaan arvioida olevan samaa luokkaa kuin fluorivetyhapon ihon kautta tapahtuvan altistumisen.

Altistumisen arvioinnin perusteella nestemäisen fluorivetyhapon päästessä elimistöön, se aiheuttaa jo pieninä määrinä terveysriskin työntekijöille.

Natriumfluoridin altistumisen taso on vähäinen ja satunnainen, joten se ei aiheuta terveysriskiä. Hengitysteitse altistumisen tason perusteella alle 40 % sisältävät liuokset eivät haihduta fluorivetyä ilmaan yli haitallisen tunnetun pitoisuuden, jolloin terveysriskiä ei synny.

### 5.3 Terveysriskin arviointi

Terveysriskin arviointi on riippuvainen altistumisesta. Jos altistumista ei tapahdu haitalliseksi tunnetun pitoisuuden yli, myöskään terveysriskiä ei teoreettisesti synny. Kuten altistuminen, myös terveysriski on riippuvainen altistumisreitistä ja kemikaalin olomuodosta. Esimerkiksi altistuminen pienelle pitoisuudelle kaasumaista fluorivetyä ei aiheuta akuuttia vakavaa terveysriskiä, mutta kädelle roiskunut fluorivetyhappo voi aiheuttaa jo pieninä pitoisuuksina vakavia terveyshaittoja. (Hämäläinen ym. 2022, 31.)

Terveysriskien arviointiin vaikuttaa turvamarginaali, jonka avulla otetaan huomioon riskiarviointiin liittyvät epävarmuudet kuten herkkyserot yksilöiden välillä. Mitä vähäisempää altistuminen on, sitä kauempana ollaan viitearvosta ja terveysriskin synnystä. Kemiallisille altisteille pidetään riittävänä turvamarginaalina 100, joka tarkoittaa että altistumisen ja viitearvon välillä tulisi olla 100-kertainen ero. Mikäli tieto altisteen aiheuttamasta haitallisuudesta on saatu ihmisillä tehdystä tutkimuksesta, turvamarginaaliksi riittää 10 tai alle. (THL 2023c.)

Natriumfluoridista muodostuvien kaasujen ja hiukkasten altistumisen taso on alhainen ja arviolta  $0,0089 \text{ mg/m}^3$  fluoridihiuksille ja  $0,0011 \text{ ppm}$  fluorivety kaasulle. Molemmat näistä arvoista ovat alle  $\text{HTP}_{15\text{min}}$ -arvon ja turvamarginaali on yli 100, jolloin voidaan todeta, ettei altistuminen aiheuta työntekijöille terveysriskiä.

Fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen hengitysteitse altistumisen taso on vaihteleva ja voi olla työntekijöille satunnaista, jatkuvaa tai sitä ei ole ollenkaan.

Jos altistumisen taso pysyy alle  $2,5 \text{ mg/m}^3$ , se ei aiheuta työntekijöille terveysriskiä. Jos altistumisen taso nousee yli tämän arvon, voi se aiheuttaa akuutteja hengitysoireita, kuten hengenahdistusta tai pahimmassa tapauksessa keuhkopöhön. Akuutteja ja kroonisia hengitysteiden sairauksia on tutkittu vapaaehtoisten henkilöiden avulla. Työperäisen altistumisen tutkimuksissa alle  $0,82 \text{ mg/m}^3$  pitoisuuksissa ei ole havaittu aiheuttavan muutoksia työntekijöiden keuhkojen toiminnassa eikä keuhkojen hengitysvaivojen lisääntymistä alle  $2,5 \text{ mg/m}^3$  pitoisuuksissa. (Euroopan komissio 2001, 65.)

Largent (1960) altisti viisi vapaaehtoista henkilöä kaasumaiselle fluorivedylle kuusi tuntia päivässä pitoisuuksissa  $0,74\text{-}1,64 \text{ mg/m}^3$  15 päivän ajan. Tämän jälkeen pitoisuus nostettiin  $2,21\text{-}6,64 \text{ mg/m}^3$  50 päivän ajaksi. Pitoisuudella  $1,64 \text{ mg/m}^3$  ei havaittu systeemisiä vaikutuksia, mutta epämukavuutta kuten lievää silmien ja kasvojen pistelyä sekä lievää limakalvojen ärtymistä havaittiin. Tutkimuksessa kymmenen päivän ajalta keskimääräinen fluorivety pitoisuus oli  $2,78 \text{ mg/m}^3$ , joka ylittää  $\text{HTP}_{15\text{min}}$ -arvon. Henkilöillä havaittiin epämukavuuden tunteen lisäksi kasvojen punoitusta ja ihon hilseilyä. Altistumisen loppumisen jälkeen epämukavuuden oireet hävisivät, mutta ihon punoitus jatkui. (Euroopan komissio 2001, 65.)

Largentin tutkimuksen tuloksia on käsitelty toisessa raportissa, jossa todettiin että keskimääräisellä pitoisuudella  $1,16 \text{ mg/m}^3$  työskentely oli siedettävää, eikä aiheuttanut havaittavia vaikutuksia. Raportit ovat jossain määrin ristiriitaisia ja turvallisuuden vuoksi todettiin, että myös alhaisemmat altistumistasot voivat aiheuttaa lieviä terveysriskejä. (Euroopan komissio 2001, 65.) Largentin tutkimuksen perusteella voidaan arvioida, ettei akuuttia terveysriskiä synny alle  $\text{HTP}_{15\text{min}}$ -arvon.

Kroonisia terveysriskejä syntyy, jos altistumisen kesto on pitkäaikaista ja altistumisen taso on yli  $\text{HTP}_{8\text{h}}$ -arvon ( $1,5 \text{ mg/m}^3$ ). Viragh E. (2006) teki aiheeseen liittyen seitsemän vuotta kestäneen tutkimuksen arvioidakseen fluoridiyhdisteiden aiheuttamia kroonisia hengitysteiden vaikutuksia (Tandon ym. 2015, 27). Tutkimuksen aikana ilman fluoridipitoisuus vaihteli pitoisuuksien

0,1-3,7 mg/m<sup>3</sup> välillä. Tuloksina saatiin, että 25,7 %:lla altistuneista henkilöistä havaittiin kroonista nuhaa ja keuhkoputkentulehdusta. (Tandon ym. 2015, 65.)

Hydrometallurgisessa laboratorioissa ei aiheudu työntekijöille kroonisia hengitysteiden vaikutuksia, jos työtilan fluorivetyypitoisuus pysyy esimerkiksi aikaisemmassa mainitussa 0,19 mg/m<sup>3</sup> pitoisuudessa. Tässä pitoisuudessa työntekijöille ei aiheudu akuutteja hengitysteiden oireita, ja altistumisen tasot ovat viitearvojen alapuolella. Turvamarginaali vaihtelee käytetystä pitoisuudesta riippuen. Isompana terveysriskin aiheuttavana tekijänä voidaan pitää ihon kautta tapahtuvaa altistumista, sillä esimerkiksi iholle roiskunut fluorivetyhappo aiheuttaa poikkeuksetta terveysriskin.

Pienin pitoisuus fluorivetyhappoa, joka ei aiheuta ihon syöpymistä on tuntematon. Eläinkokeista saadut tulokset ovat osoittaneet, että jopa laimennettu liuos aiheuttaa iho-oireita. Jo 5 % fluorivetyhappoa sisältävä liuos on syövyttänyt kanin ihoa. Ihovaurioita havaittiin jopa sen jälkeen, kun kaneja altistettiin 0,01 % fluorivetyhappoa sisältävälle liuokselle viiden minuutin ajan. (Euroopan komissio 2001, 87.)

Jo pieni tippa tutkimuskeskuksella käytössä olevasta fluorivetyhaposta iholla riittää aiheuttamaan iho-oireita. Fluorivetyhapon sisältämä fluoridi-ioni poistaa tehokkaasti veressä olevia tärkeitä kationeja ja voi aiheuttaa laajamittaisen häiriön solujen toiminnassa. Tämä voi johtaa fluorivety myrkytykseen tai jopa sydämen vajaatoimintaan, joka on aiheutunut sydämen hermovauriosta. Oireet voivat alkaa vasta tuntien kuluttua, jolloin terveysriski on voinut laajentua ihoa pidemmälle. Hengenvaarallisia vaikutuksia voi aiheutua jo halkaisijaltaan 5 senttimetrin altistumisen jälkeen. (Kuespert 2016.)

Natriumfluoridia käsiteltäessä terveysriskinä on ihon ja silmien ärtyminen. Mikäli työntekijät kokevat käsittelyn jälkeen ihon tai silmien ärtymistä, tulee heidän välittömästi mennä lääkäriin. Natriumfluoridi ei aiheuta iholla samoja oireita kuin fluorivetyhappo, mutta tiedossa ei ole pitoisuutta, joka aiheuttaisi edes vähäiset oireet. Ihon kautta altistumiselle ei voi asettaa turvamarginaalia, sillä

fluorivetyhappo aiheuttaa aina terveysriskin päästessään kosketuksiin ihon kanssa.

Muita altistumisreittejä ajatellen terveysriskin arvioiminen ja niille turvamarginaalin asettaminen on hankalaa. Koska fluorivetyhapon nestemäiselle olomuodolle altistumisen taso suun, limakalvojen tai silmien kautta arvioitiin samaksi kuin ihon kautta, fluorivetyhapon pääseminen elimistöön aiheuttaa aina terveysriskin jo pieninä pitoisuuksina. Roiskeet silmään aiheuttavat jo pieninä pitoisuuksina silmän syöpymistä ja pahimmassa tapauksessa sokeutumisen.

Ruuansulatuskanavan välityksellä päässyt natriumfluoridin on havaittu aiheuttavan muutoksia luun tiheydessä, kun vapaaehtoisille on annettu keskimäärin 0,48 mg natriumfluoridia painokiloa kohden neljän vuoden ajan. Myös fluoroosin oireita on havaittu paikoilla, joissa juomaveden fluoridipitoisuus on korkea. (Euroopan komissio 2001, 68.) Suun kautta altistuminen on kuitenkin harvinaista, joten fluoridiyhdisteiden aiheuttamat terveysriskit päästessään ruuansulatuskanavaan ovat epätodennäköisiä, mutta siitä huolimatta vakavia.

Arvioinnin perusteella työntekijöillä on suurempi riski altistua liuosroiskeille ja niistä aiheutuville terveysriskeille kuin kaasumaisille fluoridiyhdisteille hengitysteitse. Teoreettisesti terveysriskejä ei aiheudu natriumfluoridista muodostuvista kaasuista eikä kaasumaisen fluorivedyn hengittämisestä sisään. Terveysriskin aiheuttaa fluorivetyhappo päästessään iholle, silmille tai ruuansulatuskanavaan.

#### 5.4 Riskihallinta

Riskihallinnan tavoitteena on ehkäistä mahdollisten altistumisten ja niistä aiheutuvien terveysriskien syntyminen. Työnantajan tehtävänä on pyrkiä poistamaan kaikki työhön liittyvät vaarat. Kaikkia riskejä ei voida aina kuitenkaan poistaa, joten tulee arvioida jäljelle jäävän vaaran merkitys työntekijän terveydelle ja turvallisuudelle. Tässä käytetään apuna vaarojen tunnistamisessa käytettyä riskiluokitusta. (Työsuojelu 2022.)



Merkityksettömät riskit eivät tarvitse toimenpiteitä, mutta tilannetta on seurattava, ettei riskin luokitus pääse nousemaan. Siedettävän ja kohtalaisen riskin kohdalla tilannetta tulee seurata ja lisäksi tulee varmistaa, että työntekijät tuntevat turvalliset työmenetelmät. Merkittävän ja sietämättömän riskin kohdalla riskien pienentämiseksi on alettava heti toimiin. Riskiluokan kohotessa olosuhteita on tarkkailtava jatkuvasti, eikä merkittävän tai sietämättömän riskin kohdalla työtä saa jatkaa tai edes aloittaa. (Työsuojelu 2022.)

Riskien luokituksessa silmien ja ihon ärtyminen sekä natriumfluoridin päätyminen ruuansulatuskanavaan ovat luokiteltu siedettäväksi ja kohtalaisiksi riskeiksi. Näiden riskien kohdalla tilanteen seuranta olisi siis riittävä toimenpide riskien hallitsemiseksi. Merkittäviä riskejä aiheuttavat fluoridiyhdisteistä muodostuvien kaasujen hengittäminen, fluorivetyhapon päätyminen ruuansulatuskanavaan, sokeutuminen sekä ihon syöpyminen. Näiden riskien kohdalla riskejä on pyrittävä hallitsemaan torjuntatoimenpiteiden avulla.

Riskejä ei voida ehkäistä esimerkiksi poistamalla kemikaaleja käytöstä, sillä korvaavia kemikaaleja ei voida käyttää. Henkilönsuojaimet alentavat altistumisen todennäköisyyttä, mutta eivät poista riskejä. Riskejä pyritään hallitsemaan yleisohjeistuksen avulla (Liite 1). Yleisohjeistuksen tarkoituksena on varmistaa, että työntekijät tuntevat yleisimpien käytettyjen fluoridiyhdisteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet sekä turvalliset työskentelymenetelmät. Yleisohje on tarkoitettu käytettäväksi yleisesti fluoridiyhdisteiden käyttöön. Myös pelastusohjeet ovat luokiteltu yleisohjeeseen, sillä se voidaan laskea ennakoivaksi riskihallinnaksi.

Yleisohjeen alkuun on kirjattu myrkytystietokeskuksen, Satakunnan hyvinvointialueen päivystysavun numero sekä yleinen hätänumero, jotta ne olisivat nopeasti henkilökunnan saatavilla. Numeroihin tulee ottaa matalalla kynnyksellä yhteyttä, jos epäilee altistumista tai myrkytystilaa. Yleisohjeesta löytyy myös tilanteet milloin näihin numeroihin täytyy ottaa yhteyttä.

Tärkeiden puhelinnumeroiden jälkeen yleisohjeessa on natriumfluoridin ja fluorivetyhapon käsittelyssä huomioonotettavat asiat sekä molempien

fluoridiyhdisteiden fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet taulukkojen muodossa. Ensimmäisessä taulukossa esitetään GHS-järjestelmän mukaiset varoitusmerkit sekä fluoridiyhdisteiden H- ja P-lausekkeet. P-lausekkeet ovat turvalausekkeita, joilla tuodaan ilmi kemikaalien käsittelyssä huomioitavia turvallisuusseikkoja, kuten varastointiin liittyvät toimenpiteet sekä pelastustoimenpiteet (Hänninen ym. 2016, 30).

Taulukoiden jälkeen yleisohjeeseen on kirjattu muistilista, joka tulisi tarkastaa ennen töiden aloittamista. Listassa on muistutettu muun muassa fluorivetyhapon käsittelystä. Fluorivetyhappoa saa käsitellä ainoastaan kokenut henkilö, joka on tutustunut käyttöturvallisuustiedotteeseen ennen työn aloittamista. Työn aloittamisesta tulee aina ilmoittaa muille työtilassa oleville, eikä fluorivetyhapon kanssa saa työskennellä yksin. Lähettyvillä tulee aina olla vähintään toinen henkilö, joka voi onnettomuuden tapahtuessa suorittaa tarvittavat ensiaputoimenpiteet.

Tärkeää on myös ennen fluoridiyhdisteiden käsittelyn aloittamista varmistaa missä on lähin hätä- ja silmäsuihku, jotta riskin sattuessa niitä ei tarvitse etsiä. Fluoridiyhdisteitä käsiteltäessä vetokaapin lähellä tulee olla myös hexafluoriinia ja kalsiumglukonaattivalmistetta sisältävä ensiapukärry, jotta ensiavun antaminen tapahtuu mahdollisimman nopeasti.

Natriumfluoridin ja fluorivetyhapon P-lausekkeet voidaan jakaa ennaltaehkäiseviin ja pelastustoimenpiteisiin. Molempien fluoridiyhdisteiden P-lausekkeissa on ennaltaehkäisevänä lausekkeena ohjeistus henkilönsuojaimien käyttöön. Ennen työn aloittamista henkilönsuojaimien tarve tulee tarkistaa, eikä työtä saa aloittaa ellei sitä tehdä vetokaapissa asianmukaiset henkilönsuojaimet yllään. Henkilönsuojaimet ja vetokaappi suojaavat henkilökuntaa muun muassa fluorivetyhaposta haihtuvien höyryjen päätymistä hengitysteihin. Käytettäviin henkilönsuojaimiin kuuluu suojavaatetus ja -käsineet, suojalasit ja hengityksensuojaimet.

Suojakäsineiden laatu tulee varmistaa fluoridiyhdisteen käyttöturvallisuustiedotteesta, sillä kyseistä laatua on testattu nimenomaisella

kemikaalilla. Väärän materiaalin vuoksi nestemäinen tai kiinteä fluoridiyhdiste voi päästä imeytymään suojäkäsineen läpi ja aiheuttaa terveysriskin. Suojäkäsineiden laatu on jaettu pitkäaikaiseen ja lyhytaikaiseen kosketukseen. Pitkäaikaista kosketusta varsinkaan fluorivetyhapon kanssa ei suositella ja sitä tulisi välttää. Jos tältä ei voida kuitenkaan välttyä, on varmistettava kemikaalille sopiva suojäkäsineen laatu.

Hydrometallurgisessa laboratorioissa käytössä oleva kannettava fluorivetykaasuhälytín tulee aina pitää vetokaapin ulkopuolella. Hälytín on tarkoitettu valvomaan työtilaa ympäröivää ilmaa. Hälytín alkaa soida, jos työtilan fluorivetypitoisuus nousee yli haitalliseksi tunnetun pitoisuuden 1,8 ppm ( $HTP_{8h}$ ). Hälyttimen soidessa vetokaapin luukku tulee sulkea välittömästi ja muuttaa imuteho suuremmaksi.

Fluorivetykaasu ja -höyryt ovat ilmaa raskaampaa, joten tilasta tulee poistua mahdollisimman nopeasti. Hälytyksestä tulee ilmoittaa muille, jotka ovat noin 50 metrin etäisyydellä sekä pääportille. Suositeltavaa on myös laittaa hengityksensuojain sekä tuulettaa tila. Tärkeintä on kuitenkin vähentää altistuksen kesto, joten ensisijaisesti tilasta tulee poistua ja jättää tilan tuulettaminen esimerkiksi paikalle kutsutulle pelastushenkilökunnalle. (Työterveyslaitos 2022.)

Työt suoritetaan aina vetokaapissa. Jos se ei ole mahdollista, työtä ei saa aloittaa. Jos vetokaapissa on käynnissä työ, jossa käsitellään fluoridiyhdisteitä, tulee siitä ilmoittaa selvästi kyltein vetokaapin ulkopuolella. Jos fluoridipitoista liuosta lämmitetään, tulee lämpötilaa tarkkailla työn edetessä ettei liuoksen lämpötila nouse yli fluoridiyhdisteen kiehumispisteen. Vetokaapin luukku avattaessa olisi suositeltavaa käyttää hengityksen- ja kasvojen suojainta, jotta haihtuneet höyryt eivät pääse hengitysteihin tai kasvoille.

Hengityksensuojaimen suodatintyyppi tulee olla vähintään B2 ja suodatusteho P3.

Yleisohjeessa on myös ohjeistettu miten toimitaan ensiaputilanteessa. Ennen ensiavun antamista tulee varmistaa oma turvallisuus pukeutumalla

henkilönsuojaimiin, eikä pelasta yksin. (Työterveyslaitos 2022.) Ensiavun antamisesta on tehty kuvio yleisohjeeseen, josta selviää ensiavun antaminen altistumisreitien ja fluoridiyhdisteen olomuodon perusteella. Kuviossa on myös ohjeistettu, milloin tulee ottaa yhteyttä yleisohjeen alussa lueteltuihin tärkeisiin puhelinnumeroihin.

Yleisohjeesta löytyy myös ohjeistus fluoridiyhdisteiden varastoinnista ja säilytyksestä. Natriumfluoridi tulee säilyttää erillään hapoista jotta natriumfluoridi ei säilytysastian vahingoittuessa reagoi happojen kanssa. Fluorivetyhappo varastoidaan työtilasta erikseen muovista tai teflonista tehdyssä astiassa. Uutta säilytysastiaa hakiessa tulee varmistaa, ettei säiliö ole haljennut. Säilytysastiaa siirrettäessä on suositeltavaa käyttää suojalaseja sekä -käsineitä.

(Työterveyslaitos 2022.)

Yleisohje on tarkoitus jakaa henkilökunnalle, joka voi sijoittaa yleisohjeen haluamaansa, mieluummin näkyvään paikkaan. Yleisohje on osatekijänä riskien hallitsemisessa. Riskien hallinta vaatii jatkuvaa toiminnan seuraamista ja kehittämistä. Työympäristöä on tarkkailtava ja tietoa kerättävä esimerkiksi työterveyshuollon työpaikkaselvityksien avulla. Vaaralliset tilanteet ja niihin johtaneet tekijät on selvitettävä, ja koko työyhteisön on tehtävä toimenpiteitä ettei tilanteet tapahdu uudelleen. Kun työturvallisuus on kaikin puolin hallinnassa työtapaturmat, sairastumiset sekä poissaolot vähenevät. Samalla työpaikan tuottavuus paranee ja työntekijöiden terveys ja turvallisuus pysyvät hyvinä. (Työsuojelu 2022.)

## 6 Pohdinta

Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä toimeksiantajalle riskiarviointi fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten käsittelystä hydrometallurgisessa laboratoriossa. Riskiarvioinnin lopputuloksena oli tavoitteena tehdä yleisohje, jota henkilökunta voi käyttää yleisesti fluoridiyhdisteiden käsittelyn tukena. Opinnäytetyön tavoitteet saavutettiin ja opinnäytetyön lopputulokseksi saatiin liitteessä 1 oleva yleisohje, joka on osa riskihallintaa. Opinnäytetyön raportti on myös osana riskihallintaa, sillä siinä ollaan perehdytty aiheeseen yleisellä tasolla.

Riskiarviointi aloitettiin riskien luokituksella sekä henkilönsuojaimia käyttäen että ilman. Riskien luokitus pohjautui brittiläiseen BS 18004 standardiin, sillä se on yksinkertainen tapa luokitella kemiallisten tekijöiden aiheuttamat riskit kemikaalien vaaralausekkeiden mukaisesti. Lisäksi se on Suomessa yleisimmin käytetty menetelmä kemiallisten tekijöiden aiheuttamien riskien luokituksessa.

Luokitus on tehty täysin teoreettisesti fluoridiyhdisteiden vaaralausekkeiden mukaisesti, minkä vuoksi niiden luokitus voi olla korkeampi mitä se todellisuudessa on. Turvallisuuden vuoksi luokitus täytyykin olla korkeampi, ettei esimerkiksi sietämätöntä riskiä arvioida kohtalaiseksi. Myös riskien ilmenemisen todennäköisyys on todellisuudessa alempi mitä se on luokituksessa. Riskiluokituksessa on mietitty pahinta mahdollista skenaariota mitä voi tapahtua käsiteltäessä fluoridiyhdisteitä, jonka vuoksi seurauksetkin ovat pahimpia mahdollisia.

Riskien luokituksen jälkeen arvioitiin altistumisen tasoa, josta saatiin selville todellisen terveystarvituksen uhka. Opinnäytetyössä todellisen altistumisen tason määrittäminen oli haasteellista, sillä varsinaisia mittauksia ei suoritettu. Altistumisen taso on siis arvioitu lähdemateriaalia käyttäen, jolloin opinnäytetyössä esitetyt tulokset ovat suuntaa antavia. Jotta todellinen altistumisen taso voitaisiin arvioida, tulisi suorittaa sisäilmamittaus.

Altistumisen tason määrittämisen hankaluuden vuoksi myös terveysriskien arviointi on hankalaa. Terveysriskien arvioiminen on siis myös suuntaa antava, mutta ei välttämättä vastaa todellista terveysriskin syntyä. Luotettavana tuloksena voidaan pitää nestemäisen fluorivetyhapon aiheuttamia terveysriskejä johtuen sen syövyttävistä ominaisuuksista.

Tulosten perusteella työntekijöille suurempi terveysriski on fluoridiyhdisteiden pääseminen kehoon ihon kautta kuin hengitysteitse. Fluoridiyhdisteet ja fluoridipitoiset liuokset voivat päästä iholle liuosroiskeiden kautta, mikä on todennäköisempää kuin esimerkiksi kohdepoiston hajoaminen, jolloin ilmaan pääsisi vaarallinen määrä kaasumaista fluoridiyhdistettä. Tulosten perusteella työntekijöillä ei ole riskiä sairastua kroonisiin hengitysteiden sairauksiin varsinkaan, jos he käyttävät henkilönsuojaimia työskennellessään.

Fluoridiyhdisteiden ja fluoridipitoisten liuosten aiheuttamat riskit ovat olemassa aina, kun niitä käsitellään. Riskejä ei pystytä poistamaan, vaan niitä pitää pyrkiä hallitsemaan. Tästä ovat vastuussa niin työnantaja kuin työntekijätkin. Työntekijöiden vastuulla on työskennellä niin, ettei heidän työskentelynsä aiheuta haittaa heille itselleen eikä kanssa työskenteleville. Tällaiseen vaikuttaa rauhallinen työskentely, jolla voidaan välttää esimerkiksi liuosroiskeiden syntyminen. Työnantajan vastuulla on pitää huolta siitä, että työntekijät noudattavat oikeanlaisia työtapoja ja käyttävät oikeanlaista varustusta.

Sekä tämän opinnäytetyön että yleisohjeen tarkoituksena on tuoda toimeksiantajalle ja henkilökunnalle ilmi mahdollisia riskejä, joita fluoridiyhdisteiden käsittelyyn sisältyy. Kun henkilökunta on tietoinen mahdollisista riskeistä, altistumisista ja niistä aiheutuvista terveysriskeistä, työ on helpompi suunnitella ja toteuttaa niin, ettei riskejä pääsisi syntymään.

## Lähteet

Askel terveyteen. 2020. Keuhkoödeema: Oireet ja aiheuttajat. Viitattu 7.3.2023.

<https://askelterveyteen.com/keuhkoödeema-oireet-ja-aiheuttajat/>

Carson, P.A. & Mumford, C.J. 2002. Hazardous Chemicals Handbook. E-kirja Ebook Central Palvelussa. 2. painos. Alankomaat: Elsevier Science & Technology. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 2.3.2023.

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/turkuamk-ebooks/detail.action?docID=297102&query=hazardous>

Caskey, J. 2014. Fluorine and Chlorine (Chemistry and Applications). E-kirja Perlego palvelussa. Delhi: Library Press. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.2.2023. <https://www.perlego.com/book/1239618/fluorine-and-chlorine-chemistry-and-applications-pdf>

CVN, Medical Solutions for Demanding Situations. 2023.

Kalsiumglukonaattigeeli (2,5 %) 25 G. Viitattu 8.3.2023.

<https://www.cvn.fi/tuote/kalsiumglukonaattigeeli-25-25-g/>

Euroopan komissio. 2002. European Union Risk Assessment Report: Hydrogen fluoride. Alankomaat: Euroopan komissio. Viitattu 20.4.2023.

<https://echa.europa.eu/documents/10162/be5a5363-654a-4efd-beae-1abdf730245b>

Hämäläinen, M.; Kallio, N.; Taxell, P.; Uljas, J.; Irpola, E. & Pakkanen, P. 2022.

Kemikaaliturvallisuus työpaikalla. 4. painos. Helsinki: Työturvallisuuskeskus (TTK), Kemianteollisuuden työalatoimikunta. Viitattu 13.4.2023. <https://ttk.fi/wp-content/uploads/2023/02/Kemikaaliturvallisuus-tyo%CC%88paikalla.pdf>

Hänninen, H.; Ruismäki, M.; Seikola, A. & Slöör, S. 2016. Laboratoriotyön perusteet. 1–4. painos. Helsinki: Edita.

Hänninen, H.; Karppinen, M.; Leskelä, M. & Pohjakallio, M. 2018. Tekniikan kemia. 14–15. painos. Helsinki: Edita.

Inchem. 2023. Sodium Fluoride. Viitattu 27.2.2023.

<https://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0951.htm>

Jeffcoat, K.C. & McKenna, M. 2012. Industrial hygiene (IH) exposure monitoring results for major Preventive Maintenance chamber clean tasks for the 38<sup>th</sup> IEEE photovoltaic specialists conference. Viitattu 14.4.2023.

[https://www.semanticscholar.org/paper/Industrial-hygiene-\(IH\)-exposure-monitoring-results-Jeffcoat-McKenna/861bec8175c293f3e4f8afa1288d2231ae94595d](https://www.semanticscholar.org/paper/Industrial-hygiene-(IH)-exposure-monitoring-results-Jeffcoat-McKenna/861bec8175c293f3e4f8afa1288d2231ae94595d)

Kemikaalilaki 9.8.2013/599.

Kuespert, D.R. 2016. Research Laboratory Safety. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. Berliini: Walter de Gruyter. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 31.3.2023.

[https://www.perlego.com/book/610239/research-laboratory-safety-pdf?queryID=d123f6f6b771bb40176b1ad328405e3c&index=prod\\_BOOKS&gridPosition=1](https://www.perlego.com/book/610239/research-laboratory-safety-pdf?queryID=d123f6f6b771bb40176b1ad328405e3c&index=prod_BOOKS&gridPosition=1)

Medical Care System. 2023. Hexafluorine. Viitattu 8.3.2023.

<https://www.medicalcare.se/en/hexafluorine-solution/>

Metso. 2008. Outotecin tutkimuskeskus sai tunnustuksen erinomaisuudesta Suomen laatupalkintokilpailussa. Lehdistötiedote. Metso: Nettisivut. Viitattu 29.3.2023.

<https://www.mogroup.com/fi/yritys/media/uutiset/2008/11/outotecin-tutkimuskeskus-sai-tunnustuksen-erinomaisuudesta-suomen-laatupalkintokilpailussa/>

Metso. 2023a. Liiketoiminta. Metso: Nettisivut. Viitattu 17.3.2023.

<https://www.mogroup.com/fi/yritys/tietoa-meista/liiketoiminta/>

Metso 2023b. Research and Testing. Metso: Nettisivut. Viitattu 17.3.2023.

<https://www.mogroup.com/portfolio/research-and-test-services/?country&office=62175&company>

Metso 2023c. Hydrometallurgy. Metso: Nettisivut. Viitattu 15.3.2023.

<https://www.mogroup.com/metals-refining/solutions/hydrometallurgy/>

Murkherjee, T.K. 2019. Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume I. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. Routhledge. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 14.3.2023.

<https://www.perlego.com/book/1500870/hydrometallurgy-in-extraction-processes-volume-i-pdf>



Mustajoki, P. 2020. Kalsium – liikaa (hyperkalemia) tai liian vähän (hypokalsemia) veressä. Lääkärikirja Duodecim. Kustannus Oy Duodecim. Viitattu 7.3.2023. <https://www.terveyskirjasto.fi/dlk00025>

Mustajoki, P. 2022. Magnesium. Lääkärikirja Duodecim. Kustannus Oy Duodecim. Viitattu 7.3.2023. <https://www.terveyskirjasto.fi/dlk00818>

Pihkala, J. 2018. Prosessitekniikka. 3. painos. Helsinki: Next Print Oy.

Preedy, V.R. 2015. Fluorine. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. United Kingdom: Royal Society of Chemistry. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.2.2023. <https://www.perlego.com/book/787388/fluorine-chemistry-analysis-function-and-effects-pdf>

Rega, P.P. 2016. Chapter 119 – Hydrofluoric Acid Mass Casualty Incident. Elsevier. Ciottonone´s Disaster Medicine, pp. 680–684. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.2.2023. <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.turkuamk.fi/science/article/abs/pii/B9780323286657001199>

Riddel, P. 2023. What is Redox Potential? All the Science. Viitattu 27.2.2023. <https://www.allthescience.org/what-is-redox-potential.htm>

Sosiaali- ja terveysministeriö. 2020. HTP-arvot. Helsinki: Sosiaali- ja terveysministeriö. Viitattu 2.3.2023. <https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/162457>

Tandon, V.; Amit, T. & Singh, V. 2015. Fluoride Toxicity. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. Saksa: LAP LAMBERT Academic Publishing. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.4.2023. <https://www.perlego.com/book/3346667/fluoride-toxicity-pdf>

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL). 2023a. Riskiarviointi. Viitattu 13.4.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/riskinarviointi>

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL). 2023b. Altistumisen arviointi. Viitattu 13.4.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/riskinarviointi/altistumisen-arviointi>

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL). 2023c. Terveysriskin arviointi. Viitattu 13.4.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/riskinarviointi/terveysriskin-arviointi>

Tressaud, A. 2010. Functionalized Inorganic Fluorides. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.2.2023.

<https://www.perlego.com/book/2760495/functionalized-inorganic-fluorides-synthesis-characterization-and-properties-of-nanostructured-solids-pdf>

Tressaud, A. 2018. Fluorine A Paradoxal element. E-kirja Perlego palvelussa. 1. painos. United Kingdom: Elsevier. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 27.2.2023. <https://www.perlego.com/book/1828537/fluorine-a-paradoxical-element-pdf>

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). 2023. Käyttöturvallisuustiedote. Viitattu 2.3.2023. <https://tukes.fi/kemikaalit/reach/kayttoturvallisuustiedote>

Työsuojelu. 2022. Riskien hallinta. Viitattu 13.4.2023. <https://www.tyosuojelu.fi/tyosuojelu-tyopaikalla/vaarojen-arviointi/riskien-hallinta>

Työturvallisuuskeskus. 2023. Kemialliset ja biologiset tekijät. Viitattu 31.3.2023. <https://ttk.fi/tyoturvallisuus/tyoympariston-turvallisuus/kemialliset-ja-biologiset-tekijat/>

Työterveyslaitos. 2022. OVA-ohje: Fluorivety ja fluorivetyhappo. Viitattu 27.2.2023. <https://ova.ttl.fi/fluorivety-ja-fluorivetyhappo>

Työturvallisuuslaki 23.8.2002/738.

World Health Organization (WHO). 2002. Environmental Health Criteria 227: Fluorides. Viitattu 3.3.2023. [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42415/WHO\\_EHC\\_227.pdf;sequence=1](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42415/WHO_EHC_227.pdf;sequence=1)

## Yleisohje fluoridiyhdisteiden käsittelyyn




### TÄRKEÄT puhelinnumerot

Yleinen hätänumero: **112**

Myrkytystietokeskus: **0800 147 111**

Satakunnan hyvinvointialueen päivystysapu: **116 117**

### Natriumfluoridin ja fluorivetyhapon käsittelyssä huomioitavat asiat

Natriumfluoridi, NaF	GHS- järjestelmän mukaiset varoitukset	H-lausekkeet	P-lausekkeet*
	 <p>Välitön myrkyllisyys</p>	<p>H301 - Myrkyllistä nieltynä H315 - Ärsyttää ihoa H319 - Ärsyttää voimakkaasti silmiä EUH 032 - Kehittää erittäin myrkyllistä kaasua hapon kanssa</p>	<p>P280 P301 + P310 P302 + P352 P332 + P313 P337 + P313</p>
Fluorivetyhappo, HF 40%	 <p>Välitön myrkyllisyys</p>  <p>Syövyttävä</p>	<p>H300 - Tappavaa nieltynä H310 - Tappavaa joutuessaan iholle H314 - Voimakkaasti ihoa syövyttävää ja ihoa vaurioittava H318 - Vaurioittaa vakavasti silmiä H330 - Tappavaa hengitettynä</p>	<p>P260 P270 P280 P310 P303 + P361 + P353 P304 + P340 P305 + P351 + P338</p>

\*selitetty alempana

**Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet**

<b>Fluoridiyhdiste</b>	<b>Molekyyli massa</b>	<b>Tiheys</b>	<b>Kiehumispiste</b>	<b>Sulamispiste</b>
<b>Natriumfluoridi</b>	42 g/mol	2,8 g/m <sup>3</sup>	1700°C	993°C
<b>Fluorivetyhappo</b>	20,0 g/mol	0,92 g/m <sup>3</sup>	112°C	-84°C

**Muistilista ennen työn aloittamista**

Tutustu käyttöturvallisuustiedotteisiin.

Ilmoita työsi aloittamisesta muille henkilöille.

Varmista missä on lähin hätä- ja silmäsuihku.

Varmista että lähettyvillä on hexafluoriinia ja kalsiumglukonaattia sisältävä ensiapukärry.

Varmista, että kaasu hälyttimessä on oikea kaasu asetettuna ja virtaa.

Varmista tarvittavat henkilönsuojaimet: suojakäsineet, -lasit ja -vaatetus sekä tarvittaessa hengityssuojain.

Varmista käyttöturvallisuustiedotteesta suojakäsineiden laatu!

**Töiden aikana huomioitavaa**

Älä koskaan työskentele yksin fluorivetyhapon kanssa.

Ilmoita varoituskyltein, jos käsittelet vetokaapissa fluoridiyhdisteitä.

Suorita työt AINA vetokaapissa.

Jos työtä ei voi suorittaa vetokaapissa, työtä ei saa aloittaa.

Jos lämmität fluorivetyhappoa, tarkkaile sen lämpötilaa. Lämpötila ei saa nousta yli fluorivetyhapon kiehumispisteen.

Pidä kannettava HF-hälytin vetokaapin ulkopuolella

Käsittele kemikaaleja varoen. Vältä kemikaalien pääsemistä iholle, hengitysteihin, silmiin tai suuhun.

Ota matalalla kynnyksellä yhteyttä myrkytystietokeskukseen tai päivystysapuun, jos epäilet altistumista tai myrkytystä.

Pese kädet AINA kemikaalien käsittelyn jälkeen.

Älä käsittele näytettä ilman suojakäsineitä.

Älä jätä kemikaalin säiliötä auki.

### **Fluorivetyhälyttimen soidessa**

Sulje vetokaapin luukku välittömästi. Lisää imutehoa, jos mahdollista.

Ilmoita muille tilanteesta.

Aseta itsellesi hengityssuojain ja poistu tilasta ulkotiloihin.

Ota yhteyttä esihenkilöön.

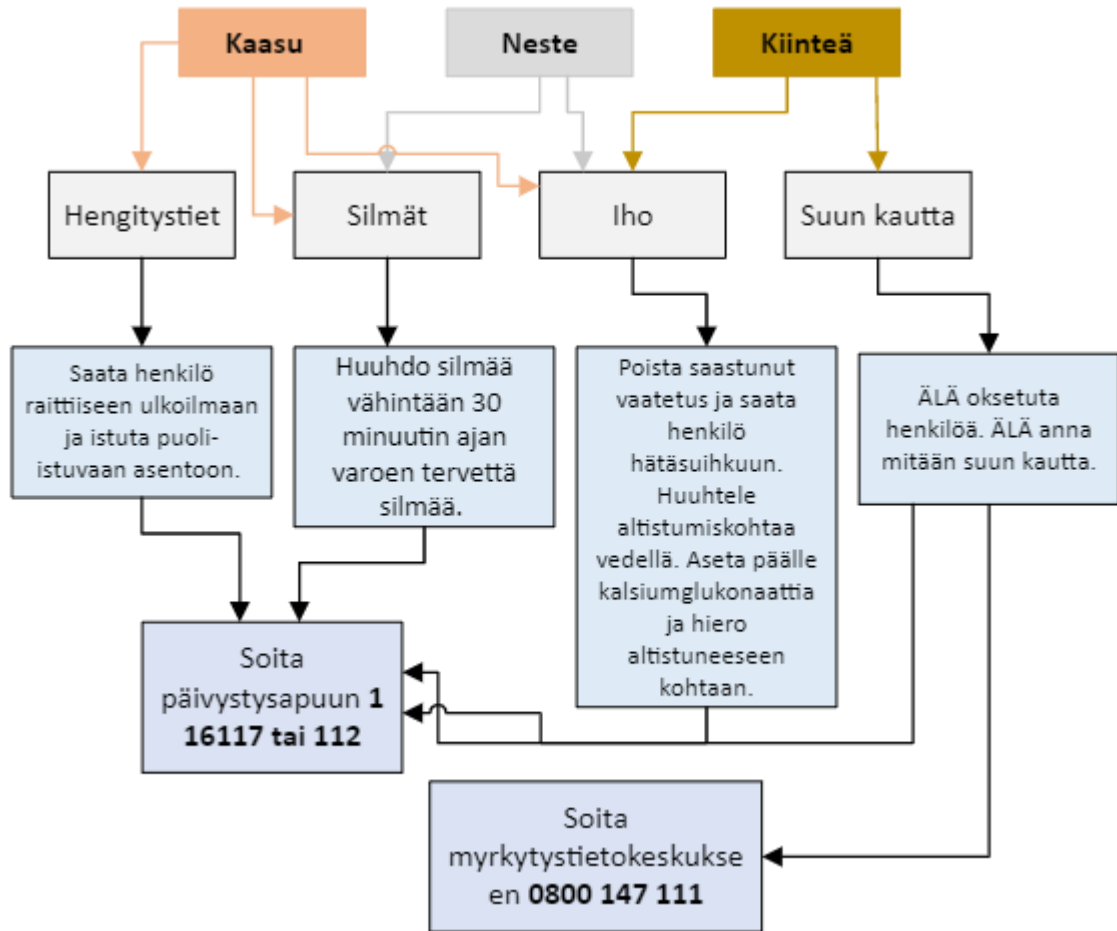
Ota yhteyttä pääportille.

### **Ensiapu onnettomuustilanteissa**

Varmista oma turvallisuutesi: Pue yllesi henkilönsuojaimet.

Älä pelasta yksin!

Ensiapu on riippuvainen aineen olomuodosta, altistumistavasta (katso kuvio) sekä fluoridiyhdisteestä ja sen määrästä.



### **Huomioitavaa!**

#### *Natriumfluoridi*

Jos kemikaali aiheuttaa iho-oireita tai silmien ärsytystä, ota yhteyttä lääkäriin.

Jos kemikaalia on nieltä: ota yhteyttä **päivystyspuhelimeen tai myrkytystietokeskukseen.**

#### *Fluorivetyhappo*

Jo laimennettu liuos iholla aiheuttaa oireita, jotka voivat viivästyä. Ota altistumisen jälkeen välittömästi yhteyttä **päivystysapuun.**

Jos kemikaalia joutuu iholle ”pienen määrän” (esimerkiksi tippa laimennettua liuosta): ota yhteyttä **päivystysapuun** ensiavun antamisen jälkeen.

Jos kemikaalia joutuu iholle isompi määrä (enemmän kuin tippa): Soita **112 tai päivystysapuun**. Käytä iholla hexafluoriini ja/tai kalsiumglukonaatti valmistetta.

**ÄLÄ EPÄRÖI SOITTA A PÄIVYSTYSAPUUN, HÄTÄNUMEROON TAI MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN!**

### **P-lausekkeet (ennakoivat ja pelastustoimenpiteet)**

#### **Natriumfluoridi (NaF)**

**P280** – Käytä suojakäsineitä / suojavaatetusta / silmiensuojainta / kasvojen suojainta

**P301 + P310** – JOS KEMIKAALIA ON NIELTY : Ota välittömästi yhteyttä MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN tai lääkäriin

**P302 + P352** – JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE: Pese runsaalla vedellä ja saippualla

**P332 + P313** – Jos ilmenee ihoärsytystä: Hakeudu lääkäriin.

**P337 + P313** – Jos silmä-ärsytys jatkuu: Hakeudu lääkäriin

#### **Fluorivetyhappo (HF)**

**P260** – Älä hengitä pölyä / savua / kaasua / sumua / höyryä / suihketta

**P270** – Syöminen, juominen ja tupakointi kiellettyä kemikaalia käytettäessä

**P280** – Käytä suojakäsineitä / suojavaatetusta / silmiensuojainta / kasvojen suojainta

**P303 + P361 + P353** – JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE (tai hiuksiin): Riisu saastunut vaatetus välittömästi. Huuhto / suihkuta iho vedellä.

**P304 + P340 – JOS KEMIKAALIA ON HENGITETTY:** Siirrä henkilö raittiiseen ulkoilmaan ja pidä lepoasennossa, jossa on helppo hengittää.

**P305 + P351 + P338 – JOS KEMIKAALIA JOUTUU SILMIIN:** Huuhto huolellisesti vedellä usean minuutin ajan. Poista piilolinssit, jos sen voi tehdä helposti. Jatka huuhtomista.

### **Varastointi**

Säilytä nämä kemikaalit erikseen työtilasta.

Käsittele säiliöitä varoen sekä suojakäsineet, -vaatteet ja -lasit yllä.

Säilytä molemmat fluoridiyhdisteet pois kipinöiltä, tulelta ja kuumilta pinnoilta.

Fluorivetyhappo säilytetään muoviasiassa.

Natriumfluoridi säilytetään erikseen hapoilta.

Tarkista aina säiliö mahdollisilta kolhuilta.