

# 危险化学品安全

## 危险化学品安全

---

### 危险化学品的概念及分类

概念:

《危险化学品安全管理条例》:

具有毒害、腐蚀、爆炸、燃烧、助燃等性质，对人体、设施、环境具有危害的剧毒化学品和其他化学品，称为危险化学品。

《危险货物分类和品名编号》GB6944-2012:

具有爆炸、易燃、毒害、感染、腐蚀、放射性等危险特性，在运输、储存、生产、经营、使用和处置过程中，容易造成人身伤亡、财产损毁或环境污染而需要特别防护的物品，称为危险品。

- 分类的法规标准:

- 《化学品分类和危险性公示通则》GB13690-2009

- 《化学品分类和标签规范》GB30000.2-29-2013

- 《危险化学品目录（2015版）》

- 《危险货物分类和品名编号》GB6944-2012

- 《危险货物品名表》GB12268-2012

.....

## 物理危险

| 危险种类               | 危险类别                                   |      |      |   |      |      |      |      |
|--------------------|--|------|------|---|------|------|------|------|
| 爆炸物                | 不稳定爆炸物                                 | 1.1项 | 1.2项 |   | 1.3项 | 1.4项 | 1.5项 | 1.6项 |
| 易燃气体（包括化学性质不稳定的气体） | 1                                      | 1A   | 1B   | 2 | 2A   | 2B   |      |      |
| 气溶胶                | 1                                      | 2    | 3    |   |      |      |      |      |
| 氧化性气体              | 1                                      |      |      |   |      |      |      |      |
| 加压气体               | 高压气体<br>压缩气体<br>液化气体<br>冷冻液化气体<br>溶解气体 |      |      |   |      |      |      |      |
| 易燃液体               | 1                                      | 2    | 3    |   | 4    |      |      |      |
| 易燃固体               | 1                                      | 2    |      |   |      |      |      |      |
| 自反应物质和混合物          | A型                                     | B型   | C型   |   | D型   | E型   | F型   | G型   |
| 自燃液体               | 1                                      |      |      |   |      |      |      |      |
| 自燃固体               | 1                                      |      |      |   |      |      |      |      |
| 自热物质和混合物           | 1                                      | 2    |      |   |      |      |      |      |
| 遇水放出易燃气体的物质和混合物    | 1                                      | 2    | 3    |   |      |      |      |      |
| 氧化性液体              | 1                                      | 2    | 3    |   |      |      |      |      |
| 氧化性固体              | 1                                      | 2    | 3    |   |      |      |      |      |
| 有机过氧化物             | A型                                     | B型   | C型   |   | D型   | E型   | F型   | G型   |
| 金属腐蚀剂              | 1                                      |      |      |   |      |      |      |      |

## 健康危害

| 危险种类                                  | 危险类别 |    |    |     |   |
|---------------------------------------|------|----|----|-----|---|
| 急性毒性<br>急性毒性：口服<br>急性毒性：皮肤<br>急性毒性：吸入 | 1    | 2  | 3  | 4   | 5 |
| 皮肤腐蚀/刺激                               | 1A   | 1B | 1C | 2   | 3 |
| 严重眼损伤/眼刺激                             | 1    | 2A | 2B |     |   |
| 呼吸道或皮肤致敏                              | 1    | 1A | 1B |     |   |
| 生殖细胞致突变性                              | 1A   | 1B | 2  |     |   |
| 致癌性                                   | 1A   | 1B | 2  |     |   |
| 生殖毒性                                  | 1A   | 1B | 2  | 哺乳期 |   |
| 特定目标器官毒性——一次接触                        | 1    | 2  | 3  |     |   |
| 特定目标器官毒性——反复接触                        | 1    | 2  |    |     |   |
| 吸入危险                                  | 1    | 2  |    |     |   |

# 环 境 危 害

| 危险种类           | 危险类别 |   |   |   |
|----------------|------|---|---|---|
| 危害水生环境——短期（急性） | 1    | 2 | 3 |   |
| 危害水生环境——长期（慢性） | 1    | 2 | 3 | 4 |
| 危害臭氧层          | 1    |   |   |   |

- 传统的分类系统
  - 爆炸品
  - 气体
  - 易燃液体
  - 易燃固体，易于自燃物质，遇水放出易燃气体的物质
  - 氧化性物质和有机过氧化物
  - 毒性物质和感染性物质
  - 放射性物质
  - 腐蚀性物质
  - 杂项危险物质和物品



- 爆炸品

- 概念：凡是受到撞击、摩擦、震动、高热或其他因素的激发，能产生激烈的变化并在极短的时间内放出大量的热和气体，同时伴有声、光等效应的物质称为爆炸品。

- 常见爆炸品

化学爆炸由物质发生化学反应引起，爆炸品含有不稳定的爆炸性基团

- 多氮化合物
    - 雷酸盐化合物
    - 氯酸或过氯酸化合物
    - 硝基化合物
    - 硝酸酯类

- 危险特性

- 爆炸时反应速度快，通常在万分之一秒完成；
    - 释放出大量热量，爆炸时气体产物依靠反应热能被加热到数千度；
    - 生成大量的气体，压力可达数十万大气压；
    - 敏感度高，遇热、火花、撞击、摩擦等作用极易爆炸；
    - 具有毒害性，有些爆炸品在发生爆炸时产生CO、HCN、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>等有毒或窒息性气体，可从呼吸道、食道、甚至皮肤等进入体内，引起中毒。

- 储存和使用

- 专库、限量存储，不得混存；
    - 必须严格管理，库房实行“五双”制度——双人验收、双人保管、双人发货、双账本、双把锁；
    - 保持通风，远离火种、热源，防止阳光直射；防止摩擦、撞击和震动。

- 爆炸品火灾扑救

- 大量水扑救，但不宜用高压水冲击
- 不可用沙土压盖

- （带压）气体

主要包括：压缩气体，液化气体，溶解气体，冷冻液化气体

- 分类

- 易燃气体
- 非易燃无毒气体
- 毒性气体

- 危险特性

- 物理性爆炸  
气体受热膨胀压力升高，超过钢瓶耐压强度后发生爆炸
- 化学活泼性  
易燃和助燃气体在普通状态下可以与很多物质发生反应或燃烧爆炸
- 可燃性
- 气体有很强的扩散性，实验室应保持通风良好
- 大多数气体具有腐蚀性、致敏性、毒害性和窒息性，扑救火灾时应注意自身防护

- 气体火灾扑救

- 气瓶受火焰热辐射威胁时，在确保人身安全前提下首先控制火势，切断火势蔓延途径；
- 应尽可能将气瓶转移到安全地带，不能及时转移时可用冷水进行冷却保护；
- 气瓶泄漏应及时堵漏，如关闭阀门等。未采取堵漏措施的情况下，切忌盲目扑灭火势！

- 易燃液体

- 分类：闭杯试验闪点温度为标准

- 低闪点液体  
汽油，乙醚，丙酮，乙醛，二硫化碳等
- 中闪点液体  
甲醇，乙醇，苯，甲苯，石油醚等
- 高闪点液体  
煤油，医用碘酒，苯甲醚，氯苯

- 危险特性

- 高度易燃易爆性
- 高度流动扩散性
- 受热膨胀性
- 强还原性

- 静电性
- 多数易燃液体及其蒸气具有一定的毒害、麻醉性
- 储存与使用
  - 专柜存放，阴凉通风，不得敞口
  - 轻拿轻放，放置摩擦碰撞。操作过程中室内应当保持良好通风，必要时带防护器具，有头晕，恶心等症状应立即离开现场
- 扑救
  - 扑救易燃液体火灾应及时掌握危险特性（着火液体的品名、比重、水溶性以及毒性、腐蚀性），以便采取相应的灭火和防护措施；
  - 小面积液体火灾可用干粉灭火器或沙土覆盖。发生在容器内小火情可用覆盖；
  - 扑救毒害性、腐蚀抹布等蚀性或燃烧产物毒性较强的易燃液体火灾时必须佩带防毒面具，采取防护措施。如有头晕、恶心等症状应立即离开现场。
- 易燃固体
  - 概念：凡是燃点较低，在遇湿、受热、撞击、摩擦或与某些物品（如氧化剂）接触后，会引起强烈燃烧并能散发出有毒烟雾或有毒气体的固体称为易燃固体。不包括已经列入爆炸品的物质。
  - 常见易燃固体：磷及其磷的化合物（如红磷、三硫化磷、五硫化磷）、硫磺、一些金属易燃粉末（铝粉、镁粉）、萘及其衍生物、碱金属氨基化合物。
  - 许多固体材料在研磨成细粉或粉末时变得高度易燃，甚至爆炸。如面粉，锯末，谷物，粉尘等。
- 易于自燃物质
  - 概念：自燃点低，在空气中易于发生氧化反应，放出热量而自行燃烧的物品
  - 常见的易于自燃物质：黄磷；三乙基铝、烷基锂、二乙基锌等一些金属有机化合物；硝化纤维及其制品，如废电影胶片；含有油脂的物质如桐油、油纸；煤等。
- 遇水放出易燃气体的物质
  - 概念：凡遇水或潮湿空气能分解产生可燃气体，并放出热量而引起燃烧或爆炸的物质为遇湿可燃物质。
  - 常见的遇水放出易燃气体的物质：碱金属（如锂、钠、钾铯）和碱土金属（如铍、钙）以及它们的氢化物、硫化物、碳化物、硼氢化物以及钠汞齐等。
  - 储存、使用和火灾扑灭
    - 易燃固体、易于自燃物质和遇水放出易燃气体的物质均宜单独存放于阴凉、通风处，远离火源；
    - 不得与酸、氧化剂等危险化学品同库储存；
    - 使用时均轻拿轻放，避免摩擦撞击；
    - 遇水放出易燃气体的物质必须包装严密、防止吸潮。
    - 火灾扑救
      - 发生火灾时可用7150灭火剂（偏硼酸三甲酯）；

- 可用干砂和干燥氯化钠（锂除外）、石墨、石粉扑救；
- 不得用酸、碱、水、泡沫等湿性灭火器；
- 注意灭火材料不可和起火化学品发生反应。
- 碱金属、碱土金属不可用二氧化碳、氮气和卤代烷类灭火器。

- 氧化剂

- 常见氧化剂：某些含氧酸及其盐类，如硝酸盐、高锰酸盐、亚硝酸盐等，无机过氧化物类如过氧化钠。

- 有机过氧化物

- 含有-O-O-的有机化合物，如过甲酸，过氧化苯甲酰，过氧乙酸；
- 受热超过一定温度后分解产生含氧自由基，不稳定易分解，对热、震动和摩擦极为敏感。

- 毒性物质

- 定义：经吞食、吸入或皮肤接触后可能造成死亡或严重受伤或健康损害的物质称为毒性物质，其毒性用LD<sub>50</sub>和LC<sub>50</sub>衡量。
- 分类：剧毒品，有毒品，有害品
- 剧毒品

- 定义：具有剧烈急性毒性危害的化学品，包括人工合成的化学品及其混合物和天然毒素，还包括具有急性毒性易造成公共安全危害的化学品。我国共收录148种
- 剧烈急性毒性判定界限：急性毒性类别1，即满足下列条件之一：大鼠实验，经口LD<sub>50</sub>≤5mg/kg，经皮LD<sub>50</sub>≤50mg/kg吸入（4h）LC<sub>50</sub>≤100ml/m<sup>3</sup>（气体）或0.5mg/L（蒸气）或0.05mg/L（尘、雾）；经皮LD<sub>50</sub>的实验数据，也可使用兔实验数据。
- 常见剧毒品

**无机剧毒物质：**某些含氰基、磷、砷、硒、二价汞、铅和铊的化合物等。如，氰化钠、氢氰酸、磷化氢、三氧化二砷、砷化氢、硒酸钠、氯化汞、氧化汞、四乙基铅和硫酸铊，叠氮化钠；

**有机剧毒物质：**某些含磷、氰基、卤素、硫的有机物；如有机磷农药（敌敌畏、甲硫磷、毒鼠磷）、丙腈、2-氯乙醇、氟乙酸和乙硼烷等；

**含有氮、硫、氧的一些生物碱，**如烟碱（尼古丁）和马钱子碱、乌头碱等。

- 侵入途径及危害

- 呼吸道
- 皮肤
- 消化道

- 毒性物质对人体的危害（致癌，致突，致畸）
  - 致癌
    - 导致体细胞突变，产生肿瘤
    - 已确认的致癌源：亚硝酸盐、苯并吡类多环芳烃、亚硝胺、氯仿、砷、铬、镍及其部分化合物、石棉、砒霜、二恶烷、甲醛、氯乙烯、烟碱等。
  - 致突
    - 遗传性物质（DNA）发生根本性、突然性变异
    - 可由化学、物理、生物因素引起
    - 突变结果使妊娠障碍，出现不孕、早产、畸胎
    - 常见致突物质有苯、氯乙烯、甲醛、亚硝胺、苯并吡类多环芳烃、氯丁二烯等
  - 致畸
    - 作用于妊娠母体，干扰胚胎正常生长，导致畸形
    - 常见的如甲醛、苯、甲苯、甲基汞、邻苯二甲酸二丁酯等。
- 北京大学化学学院剧毒品管理规定
  - 严格实行“五双制度”—双人收发、双人运输、双人使用、双人双锁、双人保管。
  - 建立满足北京市地标要求的剧毒品库。
  - 委派专人管理，实行剧毒化学品集中保管、统·发放、免费使用制度。
  - 使用者填写领用单，签订“剧毒化学品领用承诺书”，导师、实验室主任签字。
  - 双人前往剧毒库房领取。
  - 管理人员称量后，陪同使用者到实验室，监督将剧毒化学品投放到反应装置。使用者保存完整的实验记录，全程两人。



## 化学学院剧毒化学品领用单（此联实验室主任保存）

|        |  |         |      |    |  |
|--------|--|---------|------|----|--|
| 领用人姓名  |  | 单位      |      | 电话 |  |
| 剧毒试剂名称 |  |         | 重量   |    |  |
| 领用日期   |  |         | 使用地点 |    |  |
| 导师姓名   |  | 单位负责人签字 |      |    |  |

## 化学学院剧毒化学品领用单

|   |  |         |      |    |  |
|---|--|---------|------|----|--|
| 领用人姓名   |  | 单位      |      | 电话 |  |
| 剧毒试剂名称  |  |         | 重量   |    |  |
| 领用日期  |  |         | 使用地点 |    |  |
| 导师签字  |  | 单位负责人签字 |      |    |  |
| <b>剧毒化学品使用承诺书</b>   |  |         |      |    |  |
| <p>1. 严格遵守有关的法律、法规及规章制度。</p> <p>2. 剧毒化学品遵循“谁领用、谁负责”的原则，领用人对申领的剧毒化学品出库后负完全责任。</p> <p>3. 领用剧毒化学品时应双人到剧毒化学品库房领取，领取的剧毒化学品仅限用于教学、科研为目的的实验，不得私自转让或他用。</p> <p>4. 领用的剧毒化学品或配置的溶液只限当天使用，当天不用或未使用完须交回剧毒化学品库房保存。</p> <p>5. 使用剧毒化学品只可从化学试剂库领取，不得私自购买、借用。</p> <p>6. 使用剧毒化学品时应做好所有防护，对在使用中可能出现的危险做好应急预案，并及时在实验记录本上做详细记录，记录使用时间、用途、用量等。</p> <p>7. 含有剧毒化学品的液体或固体废弃物应单独存放，集中后交试剂库统一消纳处理。</p> <p>本人对上述条文已经知晓，承诺严格按照国家、学校及化学学院有关规定使用剧毒化学品，如有违反，愿意承担责任，并接受有关部门的处罚。</p> <p style="text-align: right; margin-top: 20px;">领用人签字：</p> |  |         |      |    |  |

- 只要剂量足，万物皆有毒。
  - 辩证分析毒性物质，无毒不世界，剂量是关键，量小是君子。
  - 有毒或无毒并非绝对，一定条件下相互转化。
  - 一般认为无毒的物质，如食盐、白酒、维生素甚至水，若进入机体的方式不当，摄取量过多或速度过快都会发生致死性毒害作用。
  - 一些毒性物质如砒霜、氰化物等痕量时却有益人体。
- **实验室防止中毒的措施**

- 最根本的方法是以无毒、低毒的物质或工艺代替剧毒或高毒的物质或工艺；
  - 试剂尽量少存
- 设备密闭化、管道化、机械化，防止实验中冲、溢、跑、冒事故；
- 隔离操作和仪表自动控制可以起到隔离作用，防止人和有毒物质直接接触
  - 如使用手套箱、防毒面具等防护设备和器具
- 要通风排毒和净化回收：
  - 实验过程中保持通风良好，如使用通风橱、顶排风换气等；
  - 有毒废液要回收处理，废液桶盖严。
- 注意消除二次染毒源
- 加强个人防护
  - 实验时必须戴防护眼镜、穿长袖实验服、穿不漏脚面的鞋、长发扎起；
  - 必要时戴防护手套，口罩，防护面具等。
- 定期检查毒物在空气中的浓度
- 建立卫生保健和卫生监督制度
  - 不要在实验室饮食，不要将个人生活用品存放在实验室
  - 实验室经常通风换气
  - 实验结束应洗净双手，有吸入风险时应漱口饮水
  - 平时多饮水
  - 定期检查身体

- 放射性物品

- 放射性物质指放射性比活度大于 $7.4 \times 10^4$  Bq/kg的物品,按其放射性大小可以分为一级放射性物品,二级放射性物品和三级放射性物品,如:金属铀\六氟化铀\金属钚等

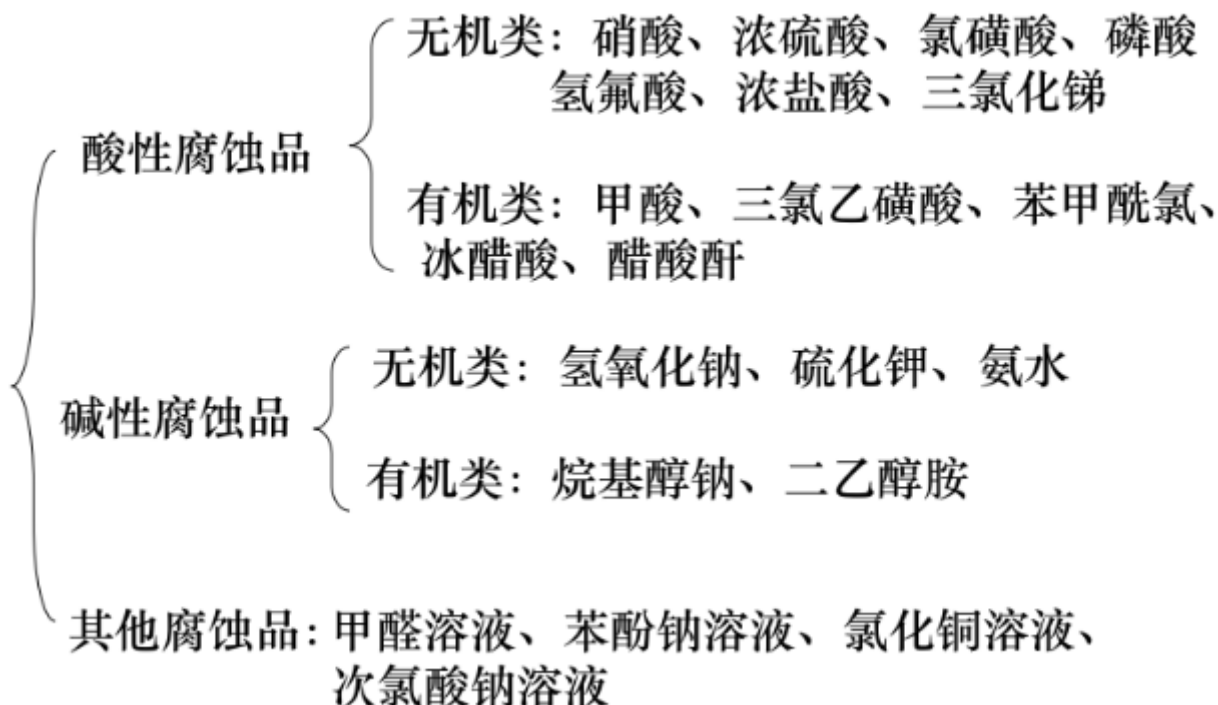
## 放射化学实验室安全

- 1 放射性工作人员应佩戴个人剂量片，并委托有资质部门定期对从事放射性检测的工作人员开展个人剂量检测。
- 2 在不影响实验和工作的条件下尽量少用。并在工作中减少与放射性物质接触时间，增长接触距离，采用适当的材料对射线进行遮挡。
- 3 工作中应穿工作服，戴手套、口罩、帽子，实验操作尽量在通风橱中完成，实验室保持良好的通风和高度清洁。
- 4 处理含一定放射性浓度的样品时要在瓷盘中操作，并垫上吸水纸，操作完毕废弃物放入放射性废物专用桶中。
- 5 操作有挥发性的放射性物质以及高活度放射性溶液等，必须在通风橱内进行。
- 6 严重伤风和外伤时，不准做放射性实验。
- 7 禁止在实验室饮食。

## 腐蚀品

- 概念:腐蚀品主要是指能灼伤人体组织并对金属、纤维制品等物质造成腐蚀的固体或液体，所谓腐蚀指物质与腐蚀品接触后发生化学反应，表面受到破坏的现象。

### 腐蚀品分类



- 贮存:阴凉通风，远离火源；酸性腐蚀品应远离氧化剂、遇湿易燃物品；有机腐蚀品严禁接触明火或氧化剂。
- 使用:环境保持良好通风，注意防护如戴防护手套、口罩等；受到腐蚀后用大量水冲洗。

- 火灾扑救:灭火人员穿防护服,戴防护面具;灭火时使用低压水流或雾状水以防腐蚀品溅出;腐蚀品容器泄漏时应及时堵漏。

## 化学品基础安全信息的获取

- 标签

- 编写依据

- ◆ 《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS)
    - ◆ GB 15258-2009 《化学品安全标签编写规定》
    - ◆ GB 13690-2009 《化学品分类和危险性公示 通则》
    - ◆ GB/T 22234-2008 《基于GHS的化学品标签规范》
    - ◆ GB 30000.2-29-2013 《化学品分类和标签规范》

- 基本要素

- 产品标识
    - 供应商标识
    - 信号词  
危险>警告>无信号词
    - 象形图



- 危险说明
    - 防范说明

- 化学品名称编号

- CAS/UN No./CN No./IUPAC/ICSC/EINECS(EC)
- **SDS(Safety Data Sheets) & Material Safety Data Sheets**
  - 使用不熟悉的化学品之前,一定要查询SDS
  - 信息来源
    - 大型化学试剂生产企业的官网
      - <https://www.sigmaaldrich.com/china-mainland/zh/safety-center.htm>
      - <https://www.fishersci.com/us/en/catalog/search/sdshome.html>
    - 其他国外网站信息
      - <https://webwiser.nlm.nih.gov/knownSubstanceSearch.do>
      - <http://www.ilpi.com/msds/#General>

## 当前危险化学品管理形势

- 相关法规标准
  - 危险化学品安全管理条例
  - 易制毒化学品管理条例
  - 易制爆危险化学品治安管理办法
  - 剧毒化学品购买和公路运输许可证管理办法
  - **易制爆危险化学品名录(2017)**
  - **危险化学品目录(2015)**
  - **化学品分类和危险性公示 通则 GB 13690-2009**
  - **化学品分类和标签规范 GB 30000.2 (-29) -2013**
  - 危险货物分类和品名编号 GB 6944-2012
  - 危险货物品名表 GB 12268-2012
  - GB18218-2009 危险化学品重大危险源辨识
  - DB 11/T 1191.2—2018 实验室危险化学品安全管理规范 第2部分：普通高等学校

- 易制爆化学品名录汇编

| 2017年版《易制爆危险化学品名录》汇摘 |                           |
|----------------------|---------------------------|
| <b>1 酸类</b>          | <b>6 过氧化物和超氧化物类</b>       |
| 硝酸                   | 过氧化氢溶液                    |
| 高氯酸                  | 过氧化锂（钠、钾）                 |
| <b>2 硝酸盐类</b>        | 过氧化镁（钙、锶、钡）               |
| 硝酸钠（钾、铯）             | 过乙酸                       |
| 硝酸镁（钙、锶、钡）           | 超氧化钠（钾）                   |
| 硝酸镍（银、锌、铅、）          | <b>7 易燃物还原剂类</b>          |
| <b>3-4 氯酸及高氯酸盐类</b>  | 锂、钠、钾、镁、铝、锌               |
| 氯酸钠（钾）               | 硫磺                        |
| （高）氯酸铵               | 硼氢化锂（钠、钾）                 |
| 高氯酸（锂、钠、钾）           | <b>8 硝基化合物类</b>           |
| <b>5 重铬酸盐及高锰酸盐类</b>  | 硝基甲烷、硝基乙烷                 |
| 重铬酸锂（钠、钾、铵）          | 二硝基甲苯、二硝基苯酚               |
| 高锰酸钾（钠）              | <b>9 其他类，</b> 如硝化纤维素、水合肼等 |

- 易制毒

| 序号   | 易制毒化学品名称                                       |
|------|--|
| 1-1  | 1-苯基-2-丙酮                                      |
| 1-2  | 3, 4-亚甲基二氧苯基-2-丙酮                              |
| 1-3  | 胡椒醛  |
| 1-4  | 黄樟素  |
| 1-5  | 黄樟油  |
| 1-6  | 异黄樟素   |
| 1-7  | N-乙酰邻氨基苯酸                                      |
| 1-8  | 邻氨基苯甲酸   |
| 1-9  | 麦角酸 *  |
| 1-10 | 麦角胺 *  |
| 1-11 | 麦角新碱 *   |
| 1-12 | 麻黄素、伪麻黄素、消旋麻黄素、去甲麻黄素、甲基麻黄素、麻黄浸膏、麻黄浸膏粉等麻黄素类物质 * |

| 序号  | 易制毒化学品名称    |
|-----|-------------|
| 2-1 | 苯乙酸         |
| 2-2 | 醋酸酐         |
| 2-3 | <u>三氯甲烷</u> |
| 2-4 | <u>乙醚</u>   |
| 2-5 | 哌啶          |
| 3-1 | <u>甲苯</u>   |
| 3-2 | <u>丙酮</u>   |
| 3-3 | 甲基乙基酮       |
| 3-4 | <u>高锰酸钾</u> |
| 3-5 | <u>硫酸</u>   |
| 3-6 | <u>盐酸</u>   |

为了自己的安全健康，为了学院乃至学校平安无事，请同学们在设计实验方案时认真考虑化学试剂安全性问题！尽量选择无毒或低毒化学品，少用危险的以及管控化学品！