

实验室常见危险化学品事故及技术防范

徐烜峰, 王能东, 吕明泉

(北京大学 化学与分子工程学院 化学国家级实验教学示范中心, 北京 100871)

摘要: 危险化学品的规范操作水平和实验室安全事故息息相关, 而实验室安全事故直接影响着高校师生的生命财产安全, 甚至社会稳定。结合曾经发生过的实验室事故, 从气体泄漏、火灾、爆炸 3 个分级层次, 分别介绍具有刺激性气味活泼金属试剂、过氧化物及可燃气体的爆炸事故及技术防范。从安全操作角度, 提出了相应的预防措施和对策。掌握必要的危险化学品处理方法, 能够提高实验室师生的安全认知水平, 从而降低实验室事故发生的概率, 保障师生生命财产安全, 维护社会安定。

关键词: 危险化学品; 实验室事故; 安全处置; 操作指南

中图分类号: X 931 文献标志码: A

文章编号: 1006-7167(2020)04-0285-04



Safety Disposal of Dangerous Chemicals in Laboratory

XU Xuanfeng, WANG Nengdong, LÜ Mingquan

(National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Standard operating procedure of hazardous chemicals is closely related to laboratory safety. And laboratory accident has direct influence on the life safety, property safety as well as society stability. Combining specific laboratory accidents (gas leakage, fire and explosion), notices for stimulant odor experiment, operating points of active reagents such as sodium metal and lithium butyl, safety instructions for peroxides, excess of magnesium metal and explosion limit of combustible gas were introduced, respectively. From the point of view of safe operation, the corresponding preventive measures are emphasized. Mastering the necessary treatment methods of hazardous chemicals can improve the safety awareness level of laboratory personnel and reduce the probability of laboratory accidents.

Key words: hazardous chemicals; laboratory accidents; safety disposal; standard operating procedure

0 引言

高校化学实验室使用危险化学品的频次高, 尤其是在科学研究的合成类实验室, 其化学试剂具有种类复杂、使用者多、分布和接触面广、频繁购置等特点, 客观上具有较大的安全和稳定风险, 化学品的安全隐患较大^[1-2], 发生事故的风险等级较高。实验室工作人员若缺乏必要的安全防护知识, 不懂如何规范操作, 会

造成生命和财产的巨大损失。

相关统计数据表明, 火灾和爆炸是实验室事故的主要类型, 同时必将引起社会关注和造成恶劣影响。如在 100 起事故中, 有 80 起因危险化学品引发的燃烧、爆炸事故; 另据统计的 95 起实验室事件中, 危险化学品安全事件有 69 起(占全部事件数的 74%)^[3-4], 可见实验室中的危险化学品是主要危险因素之一。这就需要人们重视危险化学品的防范措施, 进行对策研究。

然而实验室危险化学品有近 1 000 种, 依据 GB 13690—2009《化学品分类和危险性公示通则》, 按理化、健康和环境危险的性质共分 3 大类, 28 个小类。这里结合具体实验室事故, 介绍几种最常见, 危险性较

收稿日期: 2019-06-11

作者简介: 徐烜峰(1980—), 男, 浙江江山人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为有机化学实验室管理和实验室安全。

Tel.: 010-62754077; E-mail: xuan@pku.edu.cn

大化学品的安全操作指南。

1 刺激性气体泄漏事故及防范

2012 年,某大学化学楼内甲醛反应釜发生泄漏,现场近 200 人紧急疏散,不少学生喉咙痛、流眼泪,感觉不适。事故原因是某操作者在实验时违规离开,甲醛从一个容量为 3 L 的反应釜里泄漏出来。

实验过程中,有强酸、强碱、强腐蚀性气体产生,须有对应的尾气吸收装置;同时当使用或产生具有刺激性气体(如乙硫醇、氨水、吡啶、硫化氢、精胺、腐胺等)的反应,应在带活性炭吸附装置的通风橱内进行,实验者要注意不要将头伸入通风橱内;避免实验装置无人值守。

完成实验后,首先将产生的废液和反应容器除味后再进行下一步处理,比如巯基乙醇用氧化剂除味,如稀的漂白水或过氧乙酸;含酚废液加入次氯酸钠或漂白粉煮 5 min,使酚分解成二氧化碳和水^[5];硫醚用双氧水处理;异氰用稀盐酸处理。然后将处理的废液倒入相应废液桶内,做好登记。

如果随意将实验产生的废液倒入下水管道,废液的异味就会通过下水道返到室内,严重影响师生的身体健康^[6]。而某些气态、蒸气化学刺激物和上呼吸系统接触时,会引起不适的感觉,可引起气管炎,甚至严重损害气管和肺组织,表现有咳嗽、呼吸困难,如气喘和呼吸短促。因此不可将废液以及有机溶剂倒入下水道,同时应该将实验楼的地漏更换为自封式地漏,可以减轻实验室和办公室下水道之间的串味影响。

另外需要防范的是有毒气体伤害事件,如 2015 年,上海某大学实验室更换硫化氢气体钢瓶时,气体发生泄漏,导致 1 名现场工作人员死亡。4 名研究生欲入室救人,被导师及时制止,戴上防毒面具后实施救援,才未造成更大伤亡。否则损失将更加惊人,事故的性质将更加严重。

2 金属钠等活泼金属试剂燃烧事故及防范

金属钠作为一种化学试剂,在实验中常常会用到,金属钠遇水剧烈反应,量大时燃烧爆炸,因此稍不注意,很容易引起事故:

2004 年 3 月,某高校化学实验室员工将 1 L 工业乙醇倒入放在水槽中的塑料盆,然后将金属钠皮用剪刀剪成小块,放入盆中。开始时反应较慢,不久盆内温度升高,反应激烈。当事人立即拉下通风柜,把剪刀随手放在水槽边。这时水槽边的废溶剂桶外壳突然着火,并迅速引燃了水槽中的乙醇。当事人立刻将燃烧的废溶剂桶拿到走廊上,同时用灭火器扑灭水槽中燃烧的乙醇^[7]。

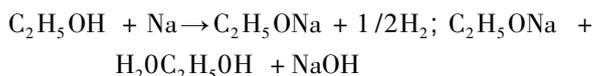
2008 年 3 月 19 日成都某高校一化学实验室突然

起火实验室的 3 位学生正在做一个普通的化学合成实验,由于学生在操作中使钠与水接触,因而导致火灾发生^[8]。

2011 年 10 月,湖南某大学化工学院实验楼突发火灾,现场火势凶猛,浓烟滚滚,过火面积约 500 m² 左右。当地消防部门调集 6 个中队,13 台消防车,80 余名消防官兵赶赴现场,经过了 2 h 的努力才将大火扑灭。据报道,当地消防部门认为该校对实验用化学药品管理不善,未将遇水自燃的金属钠、三氯氧磷等危险化学品放置于符合安全条件的储存场所是导致起火的主要原因。

故使用过程中金属钠应严格防止与水接触,须保存在煤油或者液体石蜡中,在称量或切碎过程中动作应迅速,以免空气中水汽侵蚀或被氧化。规范操作要点:用镊子从煤油中将金属钠取出,在滤纸上吸净表面上的煤油,在玻璃片上或者培养皿中,用小刀切割下表面的氧化层,然后切一小块钠,剩余的金属钠再放回原试剂瓶即可^[9]。

实验后如何处理产生的钠皮:少量的钠皮处理方法是将其加到醇溶液中,与醇反应生成醇钠溶液。加入时应不断搅拌,确保反应完全,然后放置 24 h 后加水充分反应,无气泡冒出,废液回收统一进行处理。醇溶液可以用无水乙醇,也可用异丙醇或叔丁醇。注意即便是有极少量钠屑的滤纸也不能扔到垃圾桶中。因处理过程中会产生氢气,操作时应在通风柜内或室外进行^[10]。反应方程如下:



此种方法适合处理少量的金属钠皮,块状的金属钠不适用此种方法进行处理。当收集的钠皮量较大或块状金属钠时应采取回流熔融、固化的方法进行回收处置^[11]。需应该在有丰富实验室工作经验的人员陪同下进行,不宜独立操作。

丁基锂遇水、遇氧易发生放热反应,高浓度(大于 1.0 mol/L)丁基锂溶液遇潮湿空气易迅速燃烧。如 2008 年 12 月 29 日,美国某大学洛杉矶分校(UCLA)学生 Sangji 在实验取用丁基锂过程中自燃,由于未穿实验服,她的衣服和身上着火,造成严重烧伤并于 18 d 后死亡。

在处理金属钠等活泼金属试剂(包括氢氧化钠、氯化钙、金属钾、金属锂、丁基锂、特(叔)丁基锂、钡碳等)的时候,由于其见空气中少量氧气或水汽就会引起剧烈反应甚至着火,因此在处理相关试剂时必须格外小心,要做好以下几点:①不要独自一人操作,以免发生意外时无法处理。②把反应体系周边的各种可燃试剂、废液瓶、废液桶等一切可燃物质拿开,充分评估安全风险。③在干燥的通风橱内处理,严格遵守反

应体系要求:如无水无氧。④要做好人身防护;备好灭火器、沙桶和石棉布。⑤化整为零、分次缓慢、分步处理;一次处理量不宜过多。⑥正丁基锂尤其是特丁基锂的碱性极强(特丁基锂 pK 接近 53),化学性质非常活泼,与底物反应会相当剧烈,因此反应全程必需在低温和惰性气体(高纯氮气下或高纯氩气,99.99%,高纯氩气为首选)保护下进行,需要检查气瓶气体存量是否足够使用。过量和未反应完的丁基锂均得在低温下用合适的试剂淬灭,严格按照可靠的文献进行。⑦金属钠等活泼金属着火时,可用沙子扑灭。一般干粉灭火器中的主要成分为无机盐(磷酸铵盐、碳酸氢钠等),碳酸氢钠受热会分解成碳酸钠,水和二氧化碳,而钠要与水和二氧化碳(燃烧)反应,所以不仅不能灭火,反而会助长火势。

活泼金属试剂的化学性质是把双刃剑。这种特性一方面能促进反应的进行,但是也给实验操作、安全管理带来极大的难度,需要引起使用者的高度重视。

3 过氧化物爆炸及防范

过氧化物是一类危险的化学品,具有分解爆炸性,易燃性,人身伤害性等危险特性,因此实验室在存储和使用过程中应严格注意安全,避免事故的发生。实验室常用过氧化物有:过氧化氢,过氧乙酸,过硫酸钠等。同时在使用处理乙醚、二氧六环、四氢呋喃及某些不饱和碳氢化合物时,要留意产生的过氧化物而引起的爆炸。

1991年4月4日,北京某高校化学系本科生王某做减压蒸馏实验时,因洗涤过氧化物不够彻底,在蒸馏液中残存相当量的过氧化物,当瓶内温度升高时引起爆炸起火。火烧掉实验室(约40 m²)内所有的物品,实验室的墙面及窗户也遭到不同程度的破坏。这次事故使王某脸、颈、胸、双臂等处被爆炸产生的玻璃碴扎伤,右手烫伤严重。

2005年,某大学化学实验室沈同学用圆底烧瓶做合成反应时,她按文献方法中的反应物用量缩小50倍重复进行实验,但反应后补加过氧化氢时没有减量,仍然按原文献用量加了15 mL过氧化氢,实际只需0.3 mL,这样过量的过氧化物在热的情况下和丙酮发生剧烈的分解反应,导致爆炸,导致4名同学受伤,送往医院救治。

(1) 过氧化物的存储。①过氧化物的储存空间内要避免混入酸碱,重金属,胺类化合物。②过氧化物的储存空间要稳定,避免剧烈摇晃或碰撞;储存空间的温度要低于其自加速分解温度。③过氧化物要保存在玻璃、陶瓷、聚乙烯等非金属材料中,并保持整洁,限量存放,避免剧烈摇晃或碰撞。

(2) 过氧化物的使用。①过氧化物使用前应熟

知其化学特性,对于化学反应中潜在的具有危险特性的副反应应当予以考虑。②过氧化物使用时,应当避免高用量,高浓度,高温,高压情况的发生。③严格控制反应规模,尽量少量多次,不能随意放大,不能随意更改条件。因为对不同规模下的安全指数进行计算发现,标准储存和实验规模下,安全指数值较高,此环境下该过氧化物的热危险性小^[12]。④过氧化物使用过程中最好两人或两人以上在场,实验过程中要注意监控,坚决避免无人在场的情况发生。⑤遇到仪器故障,实验室停电的情况,需及时对反应进行处理,避免局部浓度过高,温度过热,过氧化物沉积等问题。

(3) 过氧化物的清除和销毁。①易溶于水的过氧化物可以用大量流动水除去;也可以采用过量碱液分解,随后溶液排除,如丁酮过氧化物衍生物采用过量的20%苛性钠溶液分解。②从有机溶剂中除去过氧化物可以将溶液通过装有氧化铝的层析柱或其他装置。③少量的过氧化物废液可以用硅藻土吸收,大量的固体或浆状过氧化物可在安全区域引燃。

4 可燃气体爆炸事故及防范

综合这几年发生的高校实验室事故,尤其造成人员伤亡的,多数与可燃气体引起的爆炸有关,室内如果有氢气、煤气等易燃易爆气体,应避免产生电火花,否则容易造成较大事故。

如2015年4月5日中午,某矿业大学化工学院一实验室发生爆炸事故,致5人受伤,1人抢救无效死亡,经初步认定,事故为瓦斯(甲烷)爆炸。2015年12月,北京某知名大学化学实验室发生爆炸燃烧事故,1名博士后死亡。

而2018年12月,北京某大学东校区环境工程实验室3名研究生在使用搅拌机对镁粉和磷酸搅拌、反应过程中,料斗内产生的氢气被搅拌机转轴处金属摩擦、碰撞产生的火花点燃爆炸,继而引发镁粉粉尘云爆炸,爆炸引起周边镁粉和其他可燃物燃烧,造成现场3名学生烧死。事故调查组同时认定,该校有关人员违规开展试验、冒险作业;违规购买、储存危险化学品;对实验室和科研项目安全管理不到位。同时,该实验室还存在易制爆危险化学品存量超标的情况,项目负责人先后购买1 t 镁粉,0.21 t 磷酸和0.2 t 过硫酸钠。按照教育部高等学校实验室安全检查项目表(2018):实验室内(按50 m²为标准)存放的危险化学品总量原则上不应超过100 L或100 kg,其中易燃易爆性化学品的存放总量不应超过50 L或50 kg,且单一包装容器不应大于20 L或20 kg。

在默克公司出台的审查政策里:出于标准实验室的安全考虑,5 L瓶被视为最合适的尺寸。要注意反应物的投料量大,同样的温度条件,某些反应在小规模

不会触发的分解放热,在规模变大时候就会触发。并且随着规模变大,散热的效率通常降低,反应中生成气体也多,就可能发生安全事故,引发严重后果^[13]。

5 安全防爆预防措施

可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,受到热源(如电火花)的诱发,就会引起爆炸。物质爆炸时,产生的高温高压气体以极高的速度膨胀,像活塞一样挤压周围空气,把爆炸反应释放出的部分能量传递给压缩空气层,空气受冲击而发生扰动,使其压力、密度等产生突变,这种扰动在空气中传播就称为冲击波。冲击波的传播速度极快,在传播过程中,可以对周围环境中的设备和建筑物产生破坏作用和使人伤亡^[14]。

按理论计算,氢气爆炸极限是 4.0% ~ 75.6% (体积浓度),爆炸极限的范围越宽,爆炸下限越低,爆炸的危险性越大。所以尤其要注意使用氢气钢瓶或者操作过程产生氢气的反应。① 使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好。每天第一个开门的实验人员要先仔细观察室内有无异常,是否有溶剂或废液流淌在地上或台面上;空气中是否有因未盖的废液、碱桶和大量敞口的过多溶剂挥发导致异味。进实验室后第一件事情不是开风机而是开窗通风、严禁开任何按钮和开关或插头。用有机溶剂冲洗玻璃仪器时要特别注意通风,可能的话最好在通风柜内进行冲洗,仪器适当凉干后再放到烘箱里。② 操作可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花,要有防爆措施。使用防护装备:面罩,厚厚的防护围裙,防火实验室外套、皮革手套甚至防弹背心^[15]。③ 久藏的乙醚使用前应除去其中可能产生的过氧化物。有些药品如叠氮化物、乙炔化物、高氯酸盐、过氧化物、涉及硝基、酰肼基等受震动和受热都易引起爆炸,使用要特别小心。有条件的单位可以利用差示热分析、加速量热仪等设备提供过程的安全性测试与分析;或进行粉尘的爆炸性测试、新爆炸物材料的冲击敏感性试验。

6 结 语

科研实验的危险反应有可能产生大的放热现象,或存在化学性质不稳定的原料、中间体或产品,例如使用氰化物、氢氟酸、草酰氯、发烟硫酸、乙硼烷、有机锡和汞等高毒性反应,或者使用丁基锂和氢化铝锂等容易引起火灾的试剂,在进行此类学研究时,实验前必须仔细分析和评估实验中可能存在的危险,并在实验过

程中做好相应的安全防范措施;必须制定缜密的操作程序,严格按照操作规程进行实验;必须佩带必要的人身防护器具,如:防护眼镜、防护口罩、手套等,以防发生意外时人身受到伤害。

尽管绝大多数实验室事故都与危险化学品有关,但事故的发生并不是由单一因素引起的,也分主要和次要因素、主观和客观原因。作为在实验室工作的一员,如果掌握必备的危险化学品安全操作知识,综合考虑各方面因素,做到有备无患,就能将发生事故的几率降低,减少实验过程中发生事故的风险,不污染环境,保障高校师生的生命财产人员安全,维护社会稳定^[16]。

参考文献(References):

- [1] 林海旦,姜周曙,亓文涛,等.高校实验室化学试剂安全管理规范化探究[J].实验室研究与探索,2017,36(7):299-301.
- [2] 李旭,陈力,高滢,等.高校危险化学品安全管理现状与对策研究[J].实验室研究与探索,2019,38(4):273-276.
- [3] 秦锋,黄强,袁久洪.高校实验室安全事件的原因浅析与管理对策[J].实验室研究与探索,2017,36(3):302-306.
- [4] 李志红.100起实验室安全事故统计分析及其对策研究[J].实验技术与管理,2014,31(4):210-213.
- [5] 陈卫华主编.实验室安全风险控制与管理[M].北京:化学工业出版社,2017.
- [6] 徐烜峰,王能东,吕明泉,等.化学实验室废物处理的意识调研和对策研究[J].实验室研究与探索,2018,37(1):284-288.
- [7] 北京大学化学与分子工程学院实验室安全技术教学组编著.化学实验室安全知识教程[M].北京:北京大学出版社,2012.12.
- [8] 赵华绒,方文军,王国平主编.化学实验室安全与环保手册[M].北京:化学工业出版社,2013.
- [9] 蔡乐主编.高等学校化学实验室安全基础[M].北京:化学工业出版社,2018.
- [10] 张奇涵等修订;北京大学化学与分子工程学院有机化学研究所编.有机化学实验[M].3版.北京:北京大学出版社,2015.
- [11] 吕明泉,李翠娟,韩淑英,等.金属废皮的回收利用[J].实验技术与管理,2004,21(6):159-160.
- [12] 余文耀,方佳静,华敏,等.某有机过氧化物的潜在热危险性分析[J].南京工业大学学报(自然科学版),2014,36(1):88-91.
- [13] Bassan E, Ruck R T, Dienemann E, et al. Merck's reaction review policy: An exercise in process safety [J]. Org. Process Res. Dev., 2013, 17(12):1111-1116.
- [14] 秦静主编.危险化学品和化学实验室安全教育读本[M].北京:化学工业出版社,2017.
- [15] Churchill D G. Chemical structure and accidental explosion risk in the research laboratory [J]. J. Chem. Educ., 2006, 83(12):1798-1803.
- [16] 徐烜峰,王能东,程五一,等.构筑火灾风险预警指标,排除化学实验室安全隐患[J].实验室研究与探索,2016,35(5):300-303.