

固体光气与光气中毒

周静, 孙承业, 鲁锡荣

(中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050)

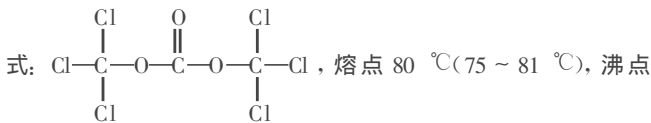
2004 年 6 月 15 日上午福建省某研究所的下属企业因实验操作不当, 发生光气泄漏, 造成 1 人死亡、多人中毒的事件, 调查指出, 泄漏的光气源于固体光气。为了防止类似事件的发生, 下面简要介绍有关固体光气的一些资料。

光气是一种常用的工业原料, 在许多工业领域都有应用。光气在生产过程中对环境的污染较重, 我国有关政府部门已经不允许设置新光气生产装置; 欧盟也于 2000 年开始禁止生产和使用光气。光气毒性较高, 能够造成严重的健康损害, 所以曾被用作化学战剂, 亦是一种潜在的化学恐怖物质, 因此其生产和使用受到国际公约的严格限制, 每生产 1 kg 都要向国际组织备案。

固体光气不是光气的固态的称谓, 而是另一种化学物。1880 年 Councler 首先合成了固体光气; 1987 年固体光气替代光气用于有机合成取得了成功。由于固体光气是一种稳定的固体化合物, 即使在沸腾时也仅分解出微量的光气和液态光气, 可在室温下密封保存, 运输和贮存都比较安全, 也易于较精确的定量, 所以现实工业生产中已越来越多地用固体光气替代光气。目前固体光气已经成功地在农药、医药、香料、染料和高分子材料等诸多领域获得应用, 是重要的基础化工原料。

1 理化特性

固体光气又称三光气 (Triphosgene)、双 (三氯甲基) 碳酸酯 [Bis (Trichloromethyl) Carbonate]、二 (三氯甲基) 碳酸酯、BTC、碳酸甲基碳酸酯、三氯甲碳酸酯、碳酸二酯。固体光气为无色或白色结晶, 分子式 $C_3Cl_6O_3$, 相对分子质量 296.75, 结构



$203 \sim 206^\circ\text{C}$, 不溶于冷水, 溶于二氯甲烷、甲苯、氯仿、苯、乙醇、乙醚等。

固体光气在常温下极其稳定, 可在室温下密封保存。固体光气遇热水及氢氧化钠或在氯离子作用下分解成光气, 遇冷水作用缓慢。其初始分解温度为 130°C , 吸湿于 90°C 开始分解。固体光气的热解和分解产物有一氧化碳、二氧化碳、氯化氢、光气。固体光气可用于光气反应所有场合, 而无光气之污染及毒害, 1 摩尔固气光气相当于 3 摩尔光气。固体光气最初的制备方法是用碳酸二甲酯在溶剂四氯化碳中进行彻底的光氯化反应。目前, 用碳酸二甲酯在引发剂的存在下进行

氯化, 引发剂一般选用偶氮类化合物和过氧化苯甲酰等。90 年代研制成功了“非光气法工艺”, 并在日本首次实现了工业化生产。

2 固体光气的使用

固体光气主要用于产生光气, 应用的方法视具体反应体系而定, 一般说来体系中若含有引发其分解的物质 (有机胺、活性炭、有机碱) 时, 无需加任何引发剂, 反应即可顺利进行。如果体系中含有此类物质, 则加入 0.5% ~ 2% (固体光气质量) 的 DMF 或吡啶等有机碱于另一相 (一般分为两相反应, 一相为固体光气溶液, 另一相为与光气反应物质), 控制一相滴加到另一相的速度来控制反应进行的速度。固体光气的溶剂有苯、氯仿、二氯甲烷、环己烷等, 固体光气的溶剂应不是引发其分解的物质, 另一相的溶剂最好是引发其分解的溶剂。

3 安全性及储存要求

固体光气 CAS No: 32315-10-9, 联合国编号: 2811。按中华人民共和国国家标准 GB6944 危险货物物品名表分类属第六类, 编号: 61908, 二级有机毒害品。特殊规定: 73 (托运和承运按铁路危险货物运输管理规则第三章第二十二条规定执行)。在常温下稳定, 该物质的安全性目前尚无公开发表的数据。产品采用密封包装, 贮存在干燥、阴凉、通风处, 不能与碱性化合物混合。在使用、接触本产品时, 操作者应穿防护服, 戴橡胶手套和防毒面具, 人员也尽可能在上风口。

4 泄漏处理

组织人员撤离现象。救护人员穿着防护服, 佩带自给式呼吸器、橡胶靴、橡胶手套, 用干石灰或苏打灰覆盖, 铲起后放入密闭容器内待处置。

5 危害性

目前尚未查到固体光气本身的毒性资料。固体光气反应后能生成一氧化碳、二氧化碳、氯化氢、光气, 对人和动物的危害主要是光气对机体造成的毒害。光气属高毒类, 空气中光气浓度达 $30 \sim 50 \text{ mg/m}^3$, 可致人急性中毒; $100 \sim 300 \text{ mg/m}^3$ 15 ~ 30 min, 可引起严重中毒, 甚至死亡。光气中毒主要损害呼吸系统, 极易发生肺水肿。固体光气使用时要非常小心, 不要接触皮肤、黏膜, 避免误服和吸入。

6 急救措施

将患者迅速移离有毒环境, 转移至新鲜空气处, 脱掉污染的衣服, 保暖, 镇静; 对皮肤、头发和眼接触毒物者应立即用大量清水冲洗至少 15 min; 出现呼吸困难者, 立即吸氧, 如出现呼吸停止, 应做人工呼吸; 口服者应立即洗胃; 此外要积极防治肺水肿及进行其他对症、支持治疗。