

ICS 71.040.30
CCS G 11



团 体 标 准

T/FSI 170—2024

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸

By-product of chloromethane synthesis process of dilute sulfuric acid

2024-12-30 发布

2025-01-31 实施

中国氟硅有机材料工业协会 发布
中国标准出版社 出版

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	1
5 试验方法	2
6 检验规则	6
7 标志、产品随行文件	7
8 包装、运输和贮存	7
9 安全	8
附录A(资料性) 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书MSDS	9
参考文献	26

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本文件起草单位：合盛硅业(嘉兴)有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、镇江江南化工有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：陈国清、罗焯栋、白军伟、王淇民、陈敏剑、薛晓丽、罗伟琪。

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸

警示——本文件试验方法中使用的试剂、试样具有毒性和腐蚀性,操作者需小心谨慎!加热时应在通风良好的通风橱内进行,如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

1 范围

本文件规定了氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的技术要求、试验方法、检验规则、标志、产品随行文件、包装、运输、贮存和安全。

本文件适用于氯甲烷合成干燥产生的硫酸。氯甲烷合成工艺副产稀硫酸主要组分包含硫酸、二甲醚、一氯甲烷以及水等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

棕黄色或棕褐色液体。

4.2 技术要求

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的技术指标应符合表 1 的要求。

表 1 氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的技术要求

编号	项目	指标
1	硫酸的质量分数/%	≥ 70.0
2	铁(Fe)的质量分数/(mg/kg)	$\leq 1\ 000$
3	铅(Pb)的质量分数/(mg/kg)	≤ 200

表 1 氯甲烷合成工艺副产稀硫酸技术要求（续）

编号	项目	指标
4	砷(As)的质量分数/(mg/kg)	≤50
5	锌(Zn)的质量分数/(mg/kg)	≤5
6	灰分的质量分数/%	实测
7	密度/(g/m ³)	实测
8	有机物含量(挥发分)/%	实测

5 试验方法

5.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601 的规定制备。

5.2 外观

将试样注入清洁、干燥的 100 mL 具塞比色管中,使液层高度与比色管标线齐平,在日光灯或日光下轴向目测。

5.3 硫酸质量分数的测定

5.3.1 方法提要

以甲基红-亚甲基蓝为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由红紫色变为灰绿色为终点。

5.3.2 试剂

试剂包括:

- a) 氢氧化钠标准滴定溶液:0.500 0 mol/L;
- b) 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

5.3.3 仪器

仪器包括:

- a) 锥形瓶:250 mL;
- b) 滴瓶:30 mL;
- c) 分析天平:精度 0.000 1 g;
- d) 碱式滴定管:50 mL。

5.3.4 分析步骤

放称量纸到天平上,把装有一定质量样品的带磨口的小滴瓶擦干放到天平上,调零,把小滴瓶取出后用乳胶吸管吸取 0.7 g 试样(称准至 0.000 1 g,一滴滴地加入),小心移入盛有 50 mL 纯水的 250 mL 锥形瓶中,冷却至室温,向试液中加入 2 滴~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,用 0.500 mol/L 氢氧化钠标

准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点,记录消耗体积 V 。

5.3.5 结果计算

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸中各组分的质量分数 w_i ,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{VcM}{2000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_i ——各组分的质量分数;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——硫酸的摩尔质量的数值($M=98.08$ g/mol),单位为克每摩尔(g/mol);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.20%。

5.4 铁(Fe)、砷(As)、铅(Pb)、锌(Zn)质量分数的测定

5.4.1 方法提要

试样先用超纯水定容至 50 mL 容量瓶中,再利用电感耦合等离子体光谱仪,在选定的最佳测定条件下,测量试样中铁、砷、铅、锌的质量分数。

5.4.2 仪器

仪器包括:

- a) 电感耦合等离子体发射光谱仪:电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件,推荐的仪器典型工作条件见表 2;

表 2 电感耦合等离子体发射光谱仪典型工作条件

功率/W	辅助气/(L/min)	雾化器压力/(L/min)	泵/(r/s)
1 300	1	0.80	1.50

- b) 容量瓶:50 mL。

5.4.3 试剂

5.4.3.1 试剂组成

5.4.3.1.1 硝酸,优级纯,质量分数 65.0%~68.0%。

5.4.3.1.2 盐酸,优级纯,质量分数 65.0%~68.0%。

5.4.3.1.3 标液介质包括:

- a) 混合标液介质:4 %硝酸;
- b) 砷(As)标液介质:4 %盐酸。

5.4.3.2 备用标准溶液

备用标准溶液见表 3。

表 3 备用标准溶液

标液种类	浓度	规格	介质
混和标液	1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$	50 mL	10% HNO_3
砷(As)标液	1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$	50 mL	10% HCl

5.4.3.3 标准溶液,含 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的相关元素

标准溶液在使用当天配制。用移液管分别吸 5 mL 备用标准溶液(5.4.3.2)至 50 mL 单刻度容量瓶中,分别加入 2 mL 介质(5.4.3),用水稀释至刻度,摇匀。此时该标准溶液含 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的相关元素,再用移液管分别吸 0.5 mL 含 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的相关元素标准溶液至 50 mL 单刻度容量瓶中,分别加入 2 mL 介质(5.4.3),用水稀释至刻度,摇匀。

在测试的时候,根据产品中铁(Fe)、砷(As)、铅(Pb)、锌(Zn)的含量,可配制更多的或稀释的标准溶液。

5.4.4 分析试液的制备

称取试样 1.0 g(精确至 0.000 1 g),用超纯水定容至 50 mL 容量瓶中;同时做空白试验(超纯水空白)。

5.4.5 系列标准溶液的配制

在一组 100 mL 容量瓶中加入适量标准溶液,其介质和酸度与试样溶液一致,以水稀释到刻度摇匀。以不加标准溶液的试样作为空白,元素含量应在所做工作曲线范围之内,系列标准溶液的数量由精度要求决定,至少取 6 个点。

根据样品的牌号可选择相应的标准样品(国家一级标样),按分析试液制备方法配制系列标准溶液,系列标准溶液的数量由精度要求决定,一般取 6 个。

5.4.6 测定

5.4.6.1 各待测元素的推荐分析线

各待测元素的推荐分析线见表 4。

表 4 各待测元素的推荐分析线

元素	分析线/nm
Fe	259.939
As	220.353
Pb	197.197
Zn	213.854

5.4.6.2 测定条件

测定条件如下。

- a) 根据仪器情况选择适宜的氩气流量。

- b) 将系列标准溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中,输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件,在各元素选定的波长处,测定系列标准溶液中各元素的强度,当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 时,即可进行分析试液的测定,根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

5.4.7 分析结果的计算

待测元素的质量分数 w_x ,按式(2)计算:

$$w_x = \frac{(c - c_0) \times V \times R \times 10^{-6}}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

w_x ——待测元素的质量分数;

c ——自工作曲线上查得被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——自工作曲线上查得空白试验溶液中被测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——测定分析试液体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

R ——稀释系数。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,同时做空白试验。

5.5 灰分质量分数的测定

5.5.1 原理

试料蒸发至干,灼烧,冷却后称量。

5.5.2 仪器

5.5.2.1 瓷坩埚:容量 60 mL~100 mL。

5.5.2.2 高温电炉:可控制温度 $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.5.3 分析步骤

称取 25 g~50 g 试样,置于已于 $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧至恒量的瓷坩埚(5.5.2.1)中,精确到 0.000 1 g,在可调温电炉上小心加热蒸发至干,移入高温电炉(5.5.2.2)内,在 $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 15 min。取出瓷坩埚,稍冷后置于干燥器中,冷却至室温后称量,精确到 0.000 1 g。

5.5.4 结果计算

灰分的质量分数 w_i 按式(3)计算:

$$w_i = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

w_i ——灰分的质量分数;

m_1 ——瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——瓷坩埚和灰分的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的相对偏差应不大于 15%。

5.6 密度的测定

5.6.1 仪器

密度计:刻度为 0.005 g/cm³。

玻璃量筒:容积为 500 mL,直径大于密度计,直径至少 25 mm,高度大于密度计的浸没高度至少 25 mm。

温度计:0℃~50℃,分度值为 0.1℃。

5.6.2 分析步骤

取约 500 mL 试样,置于玻璃量筒内,调节量筒中试样温度至(20±0.5)℃。插入密度计,待稳定后再次检查试样温度是否为(20±0.5)℃,读取密度计标尺指示的密度。

5.7 有机物含量(挥发分)

5.7.1 仪器

瓷坩埚:容量 50 mL~100 mL。

陶瓷纤维马弗炉:可控制温度 50℃~1 200℃。

5.7.2 分析步骤

称量 10.0 g(精确到 0.000 1 g) 试样于已恒重瓷坩埚中,放入 90℃的马弗炉中加热 2 h,取出置于干燥器中,冷却至室温后称量,精确到 0.000 1 g。

5.7.3 结果计算

有机物含量(挥发分)的质量分数 w_i 按式(4)计算:

$$w_i = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中:

w_i ——有机物含量(挥发分)的质量分数;

m_0 ——空瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——干燥前空瓷坩埚及样品质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后空瓷坩埚及样品质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的相对偏差应不大于 0.5%。

6 检验规则

6.1 检验分类

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸检验分为出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸需经生产厂的质量检验部门按本文件检验合格并出具合格证后方可出厂。

出厂检验项目为:

- a) 氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的外观;

b) 氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的质量分数。

6.3 型式检验

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸型式检验为第4章要求的所有项目。有下列情况之一,应进行型式检验:

- a) 新产品投产或老产品定型检定时;
- b) 正常生产时,定期或积累一定产量后,应每一季度进行一次;
- c) 产品结构、材料、工艺以及关键的配套元器件等有较大改变,可能影响产品性能时;
- d) 产品长期停产后,恢复生产时;
- e) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时;
- f) 产品停产6个月以上恢复生产时;
- g) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

6.4 组批和抽样

以相同原料、相同配方、相同工艺生产的产品为一检验组批,其最大组批量不超过40t,每批随机抽产品0.5kg,作出厂检验样品。随机抽取产品0.5kg,作为型式检验样品。

6.5 判定规则

所有检验项目合格,则产品合格;若出现不合格项,允许加倍抽样对不合格项进行复检。若复检合格,则判该批产品合格;若复检仍不合格,则判该批产品为不合格。

7 标志、产品随行文件

7.1 标志

每批出厂的氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的包装容器上应有清晰的符合GB 190规定的“腐蚀性物质”标志。

7.2 产品随行文件

每批出厂的氯甲烷合成工艺副产稀硫酸均应附有质量证明书或产品合格证,内容包括:生产企业名称、地址、产品的名称、规格型号、等级、成分含量、所执行标准的编号等。

8 包装、运输和贮存

8.1 包装

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸应装于专用的槽车(船)内运输,槽车(船)应定期清理。氯甲烷合成工艺副产稀硫酸也可装于其他耐酸包装容器(如塑料桶)内运输,其容器大小视需要而定,容器应用耐酸材料的盖密封。净含量可根据用户要求包装。

8.2 运输

运输过程中要确保容器不泄漏、不倒塌、不坠落、不损坏。不应与易燃和可燃物、还原剂、碱类、金属粉末等混装混运。运输途中应防暴晒、雨淋。运输车辆应配备应急处理设施。应按照货物运输规定进行。

8.3 贮存

氯甲烷合成工艺副产稀硫酸应贮存在阴凉、干燥、通风的远离火源及其他危险品的场所。保持容器密封。应与易燃和可燃物、还原剂、碱类、金属粉末等分开存放,切忌混贮。贮存区应备有泄漏应急处理设备和合适的收容材料。配备相应品种和数量的消防器材。

在符合本产品包装、运输和贮存条件下,本产品自生产之日起,贮存期为 6 个月。逾期可重新检验,检验结果符合本文件要求时,仍可继续使用。

9 安全

本产品氯甲烷合成工艺副产稀硫酸属于危险化学品,见《危险化学品目录》,序号为 1302,CAS 号为 7664-93-9。

下列信息摘录自氯甲烷合成工艺副产稀硫酸的 MSDS 说明书,附录 A 中信息供文件使用者参考。氯甲烷合成工艺副产稀硫酸是一种强酸,具有强腐蚀性、灼伤性,操作时应穿戴防护眼镜、手套和防护服,工作现场应备有应急水源。需严格遵守国家有关消防、危险品的安全条例。氯甲烷合成工艺副产稀硫酸应避免与有机物、金属粉末等接触。当用槽车(船)运输时,禁止在容器附近抽烟或动用明火。

本文件未涉及所有与使用有关的安全、环境和健康问题。使用者有责任建立适宜的环境处置和健康保护措施并确保首先符合国家的相关规定。

附录 A

(资料性)

氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS

氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS 见图 A.1。

第一部分：化学品及企业标识	
产品名称	
产品名称	氯甲烷合成工艺副产稀硫酸
别名	无资料
其他识别方式	无资料
产品推荐及限制用途	
相关确定用途	根据生产商的说明使用
制造者、输入者或供应者	
企业名称	—
企业地址	—
电话	无资料
传真	无资料
网站	无资料
电子邮件	无资料
应急电话	
协会/组织	—
紧急电话号码	—
其他紧急电话号码	无资料
第二部分：危险性概述	
物质及混合物分类	
紧急情况概述	液体。可与水混合。酸,可燃。吸入有毒性。会引起严重灼伤。有严重损害眼睛的危险。有害:通过吸入长期暴露有严重损害健康的危险。吸入可能会导致癌症。使用适当的容器,以预防污染环境。避免释放入环境
危险性类别	皮肤腐蚀/刺激(类别 1A),严重眼损伤/眼刺激(类别 1),生殖毒性(类别 2),特异性靶器官毒性反复接触(类别 2)

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS

标签要素	
GHS象形	
GHS信号词	危险
危险性说明	
H314	造成严重皮肤灼伤和眼损伤
H361	怀疑对生育能力或胎儿造成伤害
H373	长期或反复接触可能对器官造成伤害(神经系统,呼吸系统,皮肤)(吸入)
防范说明:预防措施	
P201	使用前取得专用说明
P260	不要吸入烟雾/蒸汽/喷雾
P264	处理后所有暴露的外部身体区域彻底清洗
P280	戴防护手套,穿防护服,戴防护眼罩和戴防护面具
P202	在阅读并明了所有安全措施前切勿搬动
防范说明:事故响应	
P301+P330+P331	如误吞咽:漱口。不要诱导呕吐
P303+P361+P353	如皮肤(或头发)沾染:立即脱掉所有沾染的衣服。用水清洗皮肤/淋浴
P305+P351+P338	如进入眼睛:用水小心冲洗几分钟。如戴隐形眼镜并可方便地取出,取出隐形眼镜。继续冲洗
P308+P313	如接触到或有疑虑:求医/就诊
P310	立即呼叫解毒中心/医生/急救人员
P321	具体治疗(见本标签上的建议)
P363	沾染的衣服清洗后方可重新使用
P314	如感觉不适,须求医/就诊
P304+P340	如误吸入:将人转移到空气新鲜处,保持呼吸舒适体位
防范说明:安全储存	
P405	存放处须加锁
防范说明:废弃处置	
P501	将内容物/容器处置至根据当地法规授权的危险或特殊废物收集点
物理和化学危险	
液体。可与水混合。酸。可燃。火灾产生有毒烟雾。本物质与金属反应,生成氢。	

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

健康危害	
吸入	<p>本物质能够对某些人造成呼吸道刺激,并进一步造成对肺部的损害。</p> <p>酸性腐蚀物能引起呼吸道刺激,伴有咳嗽、呼吸道阻塞和黏膜损伤。症状包括头晕、头痛、恶心及无力。</p> <p>吸入本物质在正常生产过程中生成的气溶胶(雾、烟),可对身体产生毒害作用并可能致命。</p> <p>接触高浓度会引起气道发炎和肺水肿</p>
食入	<p>食入酸性、腐蚀性物质可引起口腔内与周围以及喉部与食管烧伤。也可出现即刻疼痛与言语、吞咽困难。</p> <p>根据欧盟指令或其他分类系统该物质未被分类为“吞咽有害”。这是因为缺乏确凿的动物或人类证据。摄入该物质仍可对个体的健康造成危害,尤其是在先前存在明显器官(如肝脏、肾脏)损伤时。目前对有害或有毒物质的定义一般是根据导致死亡的剂量而不根据致病(疾病、不适)的剂量。胃肠道不适可能产生恶心和呕吐。然而,在工作场所摄入微量本物质并不认为是危险的</p>
皮肤接触	<p>皮肤接触酸性腐蚀性物质可能引起疼痛和灼伤;这种灼伤比较深并有明显的边缘,往往愈合较慢,并会形成疤痕。</p> <p>不认为皮肤接触能造成有害健康的影响(按欧盟指令分类)但是该物质通过伤口、病变或擦伤处进入体内仍可能产生健康损伤。</p> <p>未愈合的伤口、擦伤的或受刺激的皮肤都不应该暴露于本物质。</p> <p>通过割伤、擦伤或病变处进入血液,可能产生全身损伤。在使用该物质前应该检查皮肤,确保任何损伤处得到合理的保护后才能使用该物质</p>
眼睛接触	<p>眼睛直接接触酸性腐蚀物可能引起疼痛、流泪、畏光以及灼伤。上皮组织的轻度灼伤一般会很快完全痊愈。重度灼伤能引起持续性甚至是不可逆的损害。灼伤可能在首次接触本物质数周后才发生。角膜最终可能变得不透明导致失明。</p> <p>如果进入眼睛,该物质会造成严重眼睛损伤。</p> <p>一旦眼睛接触可能会导致大量泪液分泌(流泪)</p>
慢性	<p>反复或长时间接触酸类物质,可能引起牙齿的腐蚀、口腔黏膜的肿胀和/或溃疡。刺激呼吸道及肺部,并通常伴有咳嗽和肺部组织炎症。长期接触可能导致皮炎或结膜炎。</p> <p>基于流行病学证据,人类在工作场所长期吸入物质能够致癌。</p> <p>长期接触呼吸道刺激物可能导致气管疾病,包括呼吸困难和相关全身性疾病。</p> <p>有毒:通过吸入、跟皮肤接触或吞食,长期接触有严重损害健康的危险。</p> <p>长期接触本物质能引起严重损害。可推断本物质含有能够引起严重危害的成分。</p> <p>有充分的证据表明,接触该物质能直接引起生育能力下降。</p> <p>有限的证据表明反复或长期职业接触可能会产生涉及器官或生化系统累积性的健康影响。</p> <p>长期暴露于氯甲烷可引起攻击失调、蹒跚步态、无力、颤动、眩晕感、说话困难与视觉模糊。暴露的浓度越高则越能影响工作效率。动物实验说明,长期暴露可引起肝、肾变性病变与肾癌。慢性吸入0.1%氯甲烷也造成四肢肌肉受损与变性、脾脏缩小与小脑障碍。动物实验说明,它能引起心脏瓣膜先天畸形。已证明,某些人能较快地分解氯甲烷,但此现象的意义不明。</p> <p>物质能引起癌症或基因突变,因而受到关注,但是没有充足资料对此进行评价</p>

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

环境危害

请参阅第十二部分。

其他危险性质

暴露可能会有积累性作用。

可能会影响生育能力,可能对胎儿/胚胎有害。

第三部分:成分/组成信息

物质:混合物

CAS号	浓度或浓度范围(质量分数/%)	组分
7664-93-9	≥ 70	硫酸
115-10-6	≤ 7	甲醚
74-87-3	≤ 5	氯甲烷
7732-18-5	≤ 13	水
—	≤ 4	高沸点有机硅
556-67-2	≤ 0.3	八甲基环四硅氧烷
541-02-6	≤ 0.3	十甲基环五硅氧烷
540-97-6	≤ 0.1	十二甲基环六硅氧烷
107-50-6	≤ 0.1	十四甲基环七硅氧烷
556-68-3	≤ 0.1	十六甲基环八硅氧烷
541-05-9	≤ 0.1	六甲基环三硅氧烷

第四部分:急救措施

急救

眼睛接触	<p>如果眼睛接触本产品:</p> <ul style="list-style-type: none"> 立即撑开眼睑,用流动清水不断地进行冲洗。 通过不时地提起上、下眼睑,确保眼睛得到彻底的清洗。 继续冲洗眼睛,直到毒物信息中心或医生建议停止,或者至少要保证冲洗 15 min。 立即把病人送到医院就医。 眼睛受伤后,隐形眼镜只能由受过专门训练的人员取下。
皮肤接触	<p>如果接触皮肤或头发:</p> <ul style="list-style-type: none"> 立即用大量清水冲洗身体和衣物,如有可能,使用安全淋浴器。 立即脱掉所有被污染的衣物,包括鞋袜。 用流动清水冲洗皮肤和头发。持续冲洗,直到毒物信息中心建议停止为止。 送到医院或就医。

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

吸入	<p>如果吸入烟气或燃烧产物：</p> <ul style="list-style-type: none"> • 将患者移出污染区。 • 使病人平躺,注意保暖和休息。 • 尽可能地在开始急救之前取出假牙等假体,以防堵塞呼吸道。 • 如果呼吸停止,要进行人工呼吸,最好使用带有截止阀型或袋式阀面罩型或袖珍面罩型的人工呼吸器。必要时实行心肺复苏术。 • 立即把病人送到医院或就医。
食入	<ul style="list-style-type: none"> • 请立即联系毒物信息中心或者医生以寻求建议。 • 可能需要紧急住院治疗。 • 如果吞食,禁止催吐。 • 如发生呕吐,让病人前倾或左侧卧(如有可能,采取头低位),保持呼吸道通畅,防止吸入呕吐物。 • 密切观察病人。 • 严禁给有嗜睡或神志不清迹象(即失去知觉)的病人喂食液体。 • 让病人用水漱口,然后慢慢给其饮用大量液体(病人能感觉舒适的饮用量)。 • 请勿耽搁,将病人送到医院或就医。

对医生的特别提示

对症治疗。

对于急性或短时间反复接触强酸：

- 可能因喉头头肿和吸入暴露而引起呼吸道问题。首先采用100%的氧气治疗。
- 如果喉头过度水肿不宜做气管插管,呼吸窘迫可能需要做环甲膜切开术。
- 如果出现循环衰竭的证据,立即建立静脉通路。
- 由于酸和组织中的蛋白质发生脱水反应,所以强酸的特点是造成凝固性坏死而形成焦痂。

食入：

- 食入后30 min内,建议立即饮牛奶或水稀释。
- 不要尝试去中和酸,因为放热反应可能增大腐蚀伤害。
- 小心避免后续的呕吐,因为黏膜反复接触酸是有害的。给成人饮液体仅限1杯~2杯。
- 活性炭对于酸造成的损害无效。
- 某些学者推荐食入1 h内可洗胃。

皮肤接触：

- 皮肤损伤用大量生理盐水冲洗。化学灼伤与热伤处理一样,用不黏结的纱布包裹。
- 外用磺胺嘧啶银可能对深Ⅱ度灼伤有效。

眼睛接触：

- 眼受伤应提起眼睑以保证结膜穹窿部得到彻底冲洗。冲洗至少持续20 min~30 min。不要使用中和剂或其他添加剂。需要几升的生理盐水。
- 根据伤情,可用睫状肌麻痹剂(短期使用可用1%的环喷托酯,长期使用可用5%后马托品),抗生素滴眼液,血管收缩剂或人工泪液。
- 只有经眼科医生同意方可使用类固醇滴眼剂。

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

第五部分：消防措施	
灭火剂 喷水或水雾。 泡沫。 化学干粉。 BCF(当法规允许时)。 二氧化碳。	
特别危险性	
火灾禁忌	避免被氧化剂,诸如硝酸盐、氧化性酸、含氯漂白粉、游泳池消毒氯等物质污染,因为可能引起着火。
灭火注意事项及防护措施	
消防措施	通知消防队,并告知事故位置与危害特性。 穿全身防护服,并佩戴呼吸设备。 采取一切可能的措施防止溢出物进入下水道或水道。 用喷水雾的方法来控制火势,并冷却邻近区域。 避免直接喷水到液池中。 不要靠近可能灼热的容器。 从有防护的位置喷水以便冷却暴露于火灾中的容器。 如果这么做安全的话,将容器从火场中移走。
火灾/爆炸危害	可燃。 接触热源和明火有轻微的着火危险。 酸与金属反应可产生氢气,为一种极易燃易爆的气体。 加热可引起膨胀或分解,导致容器剧烈破损。 可放出辛辣烟和腐蚀性烟雾。 燃烧产品包括: <ul style="list-style-type: none"> • 二氧化碳(CO₂); • 硫的氧化物(SO_x); • 其他热解产物的典型燃烧有机材料制成; • 可能释放有毒烟雾; • 可能释放腐蚀性烟雾。
第六部分：泄漏应急处理	
作业人员防护措施,防护装备和应急处置程序 请参见第八部分	
防止发生次生灾害的预防措施 请参见以上部分	

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

<p>环境保护措施</p> <p>请参阅第十二部分</p> <p>泄漏化学品的收容,清除方法及所使用的处置材料</p>	
小量泄漏	<p>清除所有点火源。</p> <p>立即清理所有泄漏物。</p> <p>避免接触皮肤和眼睛,避免吸入蒸气,避免接触皮肤和眼睛。</p> <p>使用防护装设备以控制人员接触。</p> <p>用沙子、土、惰性物质或蛭石来收集并吸附泄漏物。</p> <p>擦除。</p> <p>放入合适的、贴有标签的容器中,以便进行废弃处置。</p>
大量泄漏	<p>不准触碰溅(溢)出物</p> <p>疏散所有工作人员,向上风向转移。</p> <p>报告消防队,并告知他们事故地点和危害特性。</p> <p>必须戴呼吸设备和保护手套。</p> <p>采取一切可能的措施防止溢出物进入下水道或水体。</p> <p>禁止吸烟、明火或点火源。</p> <p>加强通风。</p> <p>在安全的前提下,阻止泄漏。</p> <p>用沙子、土或蛭石来收集溢出物和残留的产品。</p> <p>将收集的可回收的产品放在贴有标签的容器里,以便回收利用。</p> <p>收集固体残留物,密封于贴有标签的桶里,以便废弃处置。</p> <p>冲洗泄漏区域,并防止进入下水道。</p> <p>如果下水道或水体被污染,报告应急部门。</p>
<p>第七部分:操作处置与储存</p>	
<p>操作处置注意事项</p>	
安全操作	<p>防止所有接触,包括吸入。</p> <p>当有接触危险时,穿戴防护服。</p> <p>在通风良好的区域使用。</p> <p>防止本品在低洼处汇集。</p> <p>未做空气检测,禁止进入封闭空间内。</p> <p>禁止接触人体、食品或食品容器。</p> <p>避免接触不相容物料。</p> <p>操作处置时,禁止进食、饮水或吸烟。</p> <p>不使用时,保持容器安全密封。</p> <p>防止容器受到物理损伤。</p> <p>操作完要用肥皂和清水洗手。</p> <p>工作服应单独洗涤。</p>

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

安全操作	<p>被污染的衣物在重新使用前要进行洗涤。</p> <p>遵从良好的职业工作规范。</p> <p>遵从制造商有关储存和操作处置的建议。</p> <p>定期检测作业场所有害物质浓度,遵从相应的标准,保证作业场所安全。</p> <p>严禁物料弄湿的衣服直接接触皮肤。</p>
大量泄漏	<p>储存于原装容器中。</p> <p>保持容器安全密封。</p> <p>禁止吸烟、明火或点火源。</p> <p>储存在阴凉、干燥、通风良好的地方。</p> <p>存储于远离不相容材料及食品容器的地方。</p> <p>防止容器受到物理损坏,并且要定期检查泄漏情况。</p> <p>遵从制造商储存和处理方面的建议。</p>
储存注意事项	
适当容器	<p>切勿使用铝制容器或镀锌容器</p> <p>不准使用铝或镀锌的容器。</p> <p>有金属内衬的罐或桶。</p> <p>塑料桶。</p> <p>多孔衬套桶。</p> <p>按照生产商推荐的方法进行包装。</p> <p>检查所有容器保证标签清晰、无泄漏。</p> <p>金属罐或桶。</p> <p>按照生产商推荐的方法进行包装。</p> <p>检查所有容器保证标签清晰、无泄漏。</p>
储存禁配	<p>无机酸一般溶于水,释放出氢离子,所得溶液的pH值低于7.0。无机酸和碱(如胺和无机氢氧化物)发生中和反应生成盐。</p> <p>中和反应能在狭小的空间内生成大量的热具有危险性。</p> <p>无机酸溶于水或者用水稀释浓溶液时都会产生大量的热。</p> <p>把水加入无机酸中,由于狭小空间生成大量的热,会使水产生爆沸,这样会使酸飞溅出来。</p> <p>无机酸会与活泼金属(包括铝和铁等结构性金属)反应,释放出易燃的氢气。无机酸能够引发某些有机化合物发生聚合反应。</p> <p>无机酸与氰化物反应生成气态的氰化氢。</p> <p>无机酸接触二硫代氨基甲酸酯(酯)、异氰酸盐(酯)、硫醇、氮化物、腈、硫化物和强还原剂会生成易燃、毒性的气体。它与亚硫酸盐(酯)、亚硝酸盐(酯)、硫代硫酸盐(酯)(生成硫化氢和三氧化硫)、连二亚硫酸盐(生产二氧化硫)、甚至与碳酸盐反应也能释放气体。</p> <p>酸往往能提高化学反应速度。</p> <p>与低碳钢、镀锌钢/锌反应产生氢气——一种能与空气形成爆炸性混合物的气体。</p> <p>避免该物质受到任何污染,因为该物质的反应性很强,任何污染都具有潜在的危险性。</p> <p>避免与氧化剂反应。</p>

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

第八部分:接触控制/个体防护				
控制参数				
成分数据				
成分	TWA	STEL	IDLH	部分数据来源
硫酸	1 mg/m ³	2 mg/m ³	15 mg/m ³	中国工作场所有害因素职业接触限值
甲醚	无资料	无资料	无资料	
氯甲烷	60 mg/m ³	120 mg/m ³	2 000 mg/m ³	中国工作场所有害因素职业接触限值
水	无资料	无资料	无资料	
八甲基环四硅氧烷	无资料	无资料	无资料	
十甲基环五硅氧烷	无资料	无资料	无资料	
十二甲基环六硅氧烷	无资料	无资料	无资料	
十四甲基环七硅氧烷	无资料	无资料	无资料	
十六甲基环八硅氧烷	无资料	无资料	无资料	
六甲基环三硅氧烷	8 mg/m ³	无资料	无资料	中国工作场所有害因素职业接触限值-粉尘
职业接触限值				
成分	职业接触限制等级		职业接触限值	
八甲基环四硅氧烷	E		≤0.1 mg/kg	
十甲基环五硅氧烷	E		≤0.1 mg/kg	
注解	职业接触限值是分配化学物质到基于化学的效力和与曝光有关的不良健康结果的具体类别或带的过程。该过程的输出是一个职业接触限值(OEB),其对应于预期保护工人健康的范围暴露浓度的			
接触控制				
工程控制	<p>采用工程控制消除危害,或在工人和危害间设置一道屏障。精心设计的工程控制能够非常有效地保护工人,而且通常能不受工人间相互作用的影响,提高保护水平。</p> <p>工程控制的基本类型有:通过改变作业活动或工艺流程方式的过程控制以降低风险。将排放源封闭和/或隔离开,以使目标危险与工人物理隔离,以及能够策略性地为工作场所“添加新鲜空气”“除去污浊的空气”的通风系统。如果设计合理,通风能够去除或降低空气污染。通风系统的设计必须符合特定工艺以及使用的化学品或污染物。</p> <p>雇主可能需要使用多种类型的控制措施以防止员工的过度暴露。</p> <p>一般需要采取局部通风。如果有过度暴露的危险,佩戴合适的呼吸器。呼吸器必须大小适中才能充分起到保护作用。在特殊情况下,可能需要使用供气式呼吸器。呼吸器必须大小适中才能充分起到保护作用。</p> <p>在某些情况下,可能需要使用合适的自给式呼吸设备(SCBA)。在仓库和封闭的储存场所要提供足够的通风。工作场所中产生的空气污染物具有不同的“逃逸”速度,而它反过来决定了有效去除污染物的新鲜循环空气的“捕集速度”。</p>			

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

工程控制	<table border="1"> <thead> <tr> <th>污染物类型</th> <th>空气速度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>从贮槽蒸发的溶剂、蒸气、脱脂剂等(在静止空气中)</td> <td>0.25 m/s~0.5 m/s</td> </tr> <tr> <td>浇注作业、间歇性充装容器、低速传送器输送、焊接、喷雾、电镀酸雾、酸洗(慢速释放)等产生的气溶胶、烟雾</td> <td>0.5 m/s~1 m/s</td> </tr> <tr> <td>直接喷雾、在小房内喷漆、鼓桶充装、传送器装载、粉碎机粉尘、气体排放(快速释放进入存在快速空气运动的空间)</td> <td>1 m/s~2.5 m/s</td> </tr> <tr> <td>研磨、喷砂、滚筒抛光、高速转轮产生的粉尘(以较高的起始速度,释放入空气运动速度很高的区域)</td> <td>2.5 m/s~10 m/s</td> </tr> </tbody> </table>	污染物类型	空气速度	从贮槽蒸发的溶剂、蒸气、脱脂剂等(在静止空气中)	0.25 m/s~0.5 m/s	浇注作业、间歇性充装容器、低速传送器输送、焊接、喷雾、电镀酸雾、酸洗(慢速释放)等产生的气溶胶、烟雾	0.5 m/s~1 m/s	直接喷雾、在小房内喷漆、鼓桶充装、传送器装载、粉碎机粉尘、气体排放(快速释放进入存在快速空气运动的空间)	1 m/s~2.5 m/s	研磨、喷砂、滚筒抛光、高速转轮产生的粉尘(以较高的起始速度,释放入空气运动速度很高的区域)	2.5 m/s~10 m/s
	污染物类型	空气速度									
	从贮槽蒸发的溶剂、蒸气、脱脂剂等(在静止空气中)	0.25 m/s~0.5 m/s									
	浇注作业、间歇性充装容器、低速传送器输送、焊接、喷雾、电镀酸雾、酸洗(慢速释放)等产生的气溶胶、烟雾	0.5 m/s~1 m/s									
	直接喷雾、在小房内喷漆、鼓桶充装、传送器装载、粉碎机粉尘、气体排放(快速释放进入存在快速空气运动的空间)	1 m/s~2.5 m/s									
研磨、喷砂、滚筒抛光、高速转轮产生的粉尘(以较高的起始速度,释放入空气运动速度很高的区域)	2.5 m/s~10 m/s										
<p>在以上每一范围内,合适的值取决于以下条件:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>范围低值</th> <th>范围高值</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.室内气流小或适于捕集</td> <td>1.室内气流引起干扰</td> </tr> <tr> <td>2.低毒或无毒污染物</td> <td>2.高毒性污染物</td> </tr> <tr> <td>3.间歇性、量少</td> <td>3.量大、使用多</td> </tr> <tr> <td>4.天棚大,或大气团流动</td> <td>4.天棚小,仅局部控制</td> </tr> </tbody> </table>	范围低值	范围高值	1.室内气流小或适于捕集	1.室内气流引起干扰	2.低毒或无毒污染物	2.高毒性污染物	3.间歇性、量少	3.量大、使用多	4.天棚大,或大气团流动	4.天棚小,仅局部控制	
范围低值	范围高值										
1.室内气流小或适于捕集	1.室内气流引起干扰										
2.低毒或无毒污染物	2.高毒性污染物										
3.间歇性、量少	3.量大、使用多										
4.天棚大,或大气团流动	4.天棚小,仅局部控制										
<p>简单的理论即可以证明,随着与简易抽风管开口的距离的增加,气流速度迅速下降。气流速度与离开口距离的平方成反比(在简单的情况下)。因此,在参考离污染源的距離后,应该适当调整抽气点的空气速度。例如,在对离抽气点2 m处贮罐产生的溶剂进行抽气时,抽气扇的空气速度至少应该有1 m/s~2 m/s。其他机械问题能够引起排气设备的功能下降,所以装置或使用排气系统时,理论空气速度必须增至10倍或更高。</p>											
											
<p>无孔、带侧框保护的安全护目镜可以给眼睛提供持续保护,如实验室;眼镜不能给眼睛提供完全的保护,如当处理大量材料,有飞溅的危险时,或有压力时。</p> <p>化学护目镜。当存在材料接触眼睛的危险时,护目镜必须大小合适(AS/NZS 1337.1、EN166或同等国家标准)。</p> <p>全面部防护可以被用作眼部的辅助防护但不能做主要防护。</p> <p>防毒面具可以代替安全护目镜和面罩。</p> <p>隐形眼镜可能会造成特殊危害;软性隐形眼镜可能会吸收和富集刺激物。每个工作场所或作业任务都应该制定关于佩戴隐形眼镜或使用限制的书面政策文件。它应该包括关于镜片在使用中对这类化学品的吸收性和吸附性的评论或报告,以及一份伤害报告。医疗和急救人员应该进行相会取出隐形眼镜的急救培训,同时相会的急救设备应该随时可用。在发生化学品接触时,应当立即开始冲洗眼睛并尽可能快地摘下隐形眼镜。一旦出现眼睛变红或有刺激感的迹象,应当摘下隐形眼镜(工人彻底洗净双手后,在一个干净的环境中进行)(CDC NIOSH Current intelligence Bulletin 59)</p>											
皮肤防护	请参阅手防护										

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

手/脚的保护	<p>长及肘部的聚氯乙烯手套。</p> <p>处理腐蚀性液体时必须穿长裤或工作服并套在鞋子上,以免泄漏物进入靴内。</p> <p>个人卫生是有效手部护理的关键因素。手套必须戴在干净的手上。使用手套后,双手应彻底清洗和干燥。推荐使用无香味的润肤霜。</p> <p>手套类型的适用性和耐用性取决于使用情况。选择手套的重要因素有:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 使用的频率和时间; • 手套材料耐化学性; • 手套厚度; • 灵巧性。 <p>选择符合相关标准(如欧洲 EN 374、美国 F739, AS/NZS 2161.1 或相应国家标准)的手套。当可能长时间或频繁重复接触时,建议使用防护等级为 5 级或更高的手套(根据 EN 374、AS/NZS 2161.10.1 或国家等效标准,突破时间超过 240 min)。</p> <p>当只需要短暂接触时,建议使用防护等级为 3 或更高的手套(根据 EN 374、AS/NZS 2161.10.1 或国家等效标准,突破时间大于 60 min)。</p> <p>对于一般应用,推荐厚度通常大于 0.35 mm 的手套。如果存在机械(以及化学)风险,即存在磨损或穿刺的可能性,可能需要更厚的手套(最高 3 mm 或以上)。需要强调的是,手套的厚度并不能很好地预测手套对特定化学物质的抗性,因为手套的渗透效率将取决于手套材料的确切成分。因此,手套的选择也要考虑任务要求和对突破时间的了解。手套的厚度也可能因手套制造商、手套类型和手套型号而有所不同。因此,应始终考虑制造商的技术数据,以确保为任务选择最合适的手套</p>
身体防护	请参阅其他防护
其他防护	<p>工作服。</p> <p>PVC(聚氯乙烯)围裙。</p> <p>防护霜。</p> <p>皮肤清洁霜。</p> <p>洗眼装置</p>
手套选择索引	
物质	CPI
NEOPRENE(氯丁橡胶)	A(最佳选择)
BUTYL(丁基橡胶)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
NATURAL RUBBER(天然橡胶)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
NITRILE(丁腈橡胶)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
PE(聚乙烯)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
PVA(聚乙烯醇)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
PVC(聚氯乙烯)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
SARANEX-23	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
VITON(硅橡胶)	C(除了短期浸入外,选择不好,甚至有危险性)
<p>注:手套的选择是根据《佛斯伯格服装性能指数》(Forsberg·Clothing·Performance·Index)的修改模型而制定的。计算机进行手套选择时考虑到下列物质的作用:氯甲烷合成工艺副产稀硫酸</p>	

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

第九部分：理化特性

基本物理及化学性质

外观	油状液体		
物理状态	液体	相对密度(水=1)	无资料
气味	无资料	分配系数 正辛醇/水	无资料
气味阈值	无资料	自燃温度(°C)	无资料
pH	无资料	分解温度	无资料
熔点/冰点(°C)	10.5	黏性(cSt)	无资料
初馏点和沸点范围(°C)	330.0	分子量(g/mol)	无资料
闪点(°C)	无资料	味	无资料
蒸发速率	无资料	爆炸性质	无资料
易燃性	无资料	氧化性质	无资料
爆炸上限(%)	无资料	表面张力(dyn/cm 或 mN/m)	无资料
爆炸下限(%)	无资料	挥发性成分(%体积)	无资料
蒸气压(kPa)	0.13	气体组	无资料
水中溶解度	混溶	溶液的pH值(1%)	无资料
蒸气密度(空气=1)	无资料	挥发性有机化合物(g/L)	无资料
燃烧热度(kJ/g)	无资料	点火时间(cm)	无资料
火焰高度(cm)	无资料	火焰持续时间(s)	无资料
封闭空间等效点火时间(s/m ³)	无资料	封闭空间点火密度(g/m ³)	无资料

第十部分：稳定性和反应活性

反应性	请参阅第七部分
稳定性	存在不相容的物质。物质被认为具有稳定性。不会发生危险的聚合反应
危险反应	请参阅第七部分
应避免的条件	请参阅第七部分
禁配物	请参阅第七部分
危险的分解产物	请参阅第五部分

第十一部分：毒理学信息

氯甲烷合成工艺副产硫酸	毒性	刺激性
	无资料	无资料
硫酸	毒性	刺激性

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

硫酸	口服(鼠)LD ₅₀ :2 140 mg/kg ^[2]	眼(啮齿动物-兔子):250 μg-严重
	吸入(鼠)LC ₅₀ :0.85 mg/L 4 h ^[1]	眼(啮齿动物-兔子):5 mg/30 s-严重
甲醚	毒性	刺激性
	吸入(鼠)LC ₅₀ :>20 000 mg/kg 4 h ^[1]	皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
氯甲烷	毒性	刺激性
	口服(鼠)LD ₅₀ :1 800 mg/kg ^[2]	皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
	吸入(鼠)LC ₅₀ :2 372.846 mg/kg 4 h ^[2]	
水	毒性	刺激性
	口服(鼠)LC ₅₀ :>90 000 mg/kg ^[2]	无资料
八甲基环四硅氧烷	毒性	刺激性
	口服(鼠)LD ₅₀ :1 540 mg/kg ^[2]	皮肤(啮齿动物-兔子):500 mg/24 h-温和的
	吸入(鼠)LC ₅₀ :36 mg/L 4 h ^[2]	皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
	经皮(半致死剂量)(野兔) LD ₅₀ :>754.3 mg/kg ^[2]	皮肤:观察到的不利影响(刺激性) ^[1]
		眼(啮齿动物-兔子):500 mg/24 h-温和的
		眼:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
十甲基环五硅氧烷	毒性	刺激性
	口服(鼠)LD ₅₀ :>5 000 mg/kg ^[1]	皮肤(啮齿动物-兔子):500 mg/24 h-温和的
	吸入(鼠)LC ₅₀ :8.67 mg/L 4 h ^[2]	皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
	经皮(半致死剂量)(野兔) LD ₅₀ :>15 248 mg/kg ^[2]	皮肤:观察到的不利影响(刺激性) ^[1]
		眼(啮齿动物-兔子):500 mg/24 h-温和的
		眼:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
十二甲基环六硅氧烷	毒性	刺激性
	口服(鼠)LD ₅₀ :>2 000 mg/kg ^[1]	皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
	经皮(鼠)LD ₅₀ :>2 000 mg/kg ^[1]	皮肤:观察到的不利影响(刺激性) ^[1]
	经皮(半致死剂量)(野兔) LD ₅₀ :>15 248 mg/kg ^[2]	眼:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]
十四甲基环七硅氧烷	毒性	刺激性
	无资料	无资料
十六甲基环八硅氧烷	毒性	刺激性
	无资料	无资料

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

六甲基环三硅氧烷	毒性		刺激性	
	口服(鼠)LD ₅₀ : >2 000 mg/kg ^[1]		皮肤:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]	
		眼:没有观察到不利的影响(未刺激) ^[1]		
注 1: 数值取自欧洲 ECHA 注册物质-急性毒性。 注 2: 除特别说明,数据均引用自 RTECS-化学物质毒性作用记录。				
氯甲烷合成工艺副产稀硫酸	实验室(试管)与动物实验表示,暴露于本物质可造成不可逆性作用的风险,并有可能引起基因突变			
氯甲烷	长期接触本物质可能导致发育中的胚胎出现身体缺陷(致畸)。 该物质被 IARC 列为类别 3:对人类致癌性不可分类。 致癌性的证据可能不充分或仅局限于动物实验			
氯甲烷合成工艺副产稀硫酸、十甲基环五硅氧烷、六甲基环三硅氧烷	停止接触该物质后,哮喘样症状认可持续数月甚至数年。这可能是由于一种叫作“反应性气道功能障碍综合症”(RADS)的非过敏性病态引起的,该病症往往在接触高浓度的高度刺激性化合物后出现。诊断 RADS 的关键标准包括病人不属特异反应性个体且未显示先前存在的呼吸病史,并确定在接触刺激性物质后数分钟至数小时内突然出现持续性哮喘样症状。RADS 的诊断标准也包括了肺量计测出可逆性气流模式,伴随乙酰甲胆碱激发试验中出现中度至重度支气管高反应性,但不出现淋巴细胞性炎症和嗜酸粒细胞增多。吸入刺激性物质后的 RADS(或哮喘)一般是少见的;发生率与接触的刺激性物质(常常是颗粒性质)浓度和暴露时间有关;工业性支气管炎是接触高浓度刺激物(常常是颗粒性质)后导致的一种生理紊乱症状,它在暴露终止后具有完全可逆性。该病症的主要症状包括呼吸困难、咳嗽和黏液的生成			
水、十二甲基环六硅氧烷、六甲基环三硅氧烷	在文献检索没有显著急性毒性数据确定			
八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷	本物质可能刺激眼睛,长期接触能引起炎症。多次或持续接触刺激物能导致结膜炎。长期或多次接触本物质可引起皮肤发炎,接触后可引起皮肤发红、肿胀、形成水疱、脱皮和皮肤肥厚			
急性毒性	✘		致癌性	✘
皮肤刺激/腐蚀	✓		生殖毒性	✓
严重损伤/刺激眼睛	✓		特异性靶器官系统毒性——一次接触	✓
呼吸或皮肤过敏	✘		特异性靶器官系统毒性——反复接触	✓
诱变性	✘		吸入的危险	✘
注:“✘”数据不可用或不填写分类标准;“✓”足够数据做出分类。				

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

第十二部分:生态学信息

生态毒性

对水生物有剧毒。在水生环境可能会引起长期有害作用。

绝不能让物质接触地表水或者低于平均高潮位的潮间区域。清洁设备和废弃用于清洗设备的水时,要预防污染水。使用物质时生成的废物必须在现场处置,或者在认可的废物处理场所处置。

禁止排入下水道或水体。

成分	终点	测试持续时间	种类	数值	来源
氯甲烷合成工艺副产硫酸	无资料	无资料	无资料	无资料	无资料
硫酸	ErC50	72 h	藻类或其他水生植物	>100 mg/L	2
	EC50	72 h	藻类或其他水生植物	>100 mg/L	2
	EC50	48 h	甲壳纲动物	42.5 mg/L	1
	LC50	96 h	鱼	8 mg/L	1
	NOEC(ECx)	1 560 h	鱼	0.025 mg/L	2
甲醚	EC50	48 h	甲壳纲动物	>4 400 mg/L	2
	NOEC(ECx)	48 h	甲壳纲动物	>4 000 mg/L	1
	LC50	96 h	鱼	1 783.04 mg/L	2
	EC50	96 h	藻类或其他水生植物	154.917 mg/L	2
氯甲烷	EC50	48 h	甲壳纲动物	200 mg/L	2
	LC50	96 h	鱼	270 mg/L	2
	EC50	96 h	藻类或其他水生植物	231 mg/L	2
	NOEC(ECx)	48 h	甲壳纲动物	53 mg/L	2
八甲基环四硅氧烷	EC50	48 h	甲壳纲动物	>0.015 mg/L	3
	LC50	96 h	鱼	>0.006 mg/L	2
	EC50	96 h	藻类或其他水生植物	>0.022 mg/L	2
	NOEC(ECx)	96 h	藻类或其他水生植物	<0.001 mg/L~0.029 mg/L	3
十甲基环五硅氧烷	EC50	48 h	甲壳纲动物	>0.003 mg/L	2
	LC50	96 h	鱼	>0.016 mg/L	2
	EC50	96 h	藻类或其他水生植物	>0.012 mg/L	2
	NOEC(ECx)	48 h	甲壳纲动物	≥0.003 mg/L	2
十二甲基环六硅氧烷	EC50	72 h	藻类或其他水生植物	>0.002 mg/L	2
	NOEC(ECx)	72 h	藻类或其他水生植物	≥0.002 mg/L	2
十四甲基环七硅氧烷	无资料	无资料	无资料	无资料	无资料
十八甲基环八硅氧烷	无资料	无资料	无资料	无资料	无资料

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

成分	终点	测试持续时间	种类	数值	来源
六甲基环三硅氧烷	EC50	72 h	藻类或其他水生植物	>1.6 mg/L	2
	EC50	48 h	甲壳纲动物	>0.129 mg/L	2
	LC50	96 h	鱼	>1.6 mg/L	2
	NOEC(EC _x)	48 h	甲壳纲动物	≥0.129 mg/L	2
<p>注：来源1 UCLID毒性数据。 来源2 欧洲化学品管理局(ECHA)注册物质-生态毒理学信息-水生生物毒性。 来源3 美国环保局,生态毒理学数据库-水生生物毒性数据。</p>					
持久性和降解性					
成分		持久性:水/土壤		持久性:空气	
甲醚		低		低	
氯甲烷		低		低	
水		低		低	
八甲基环四硅氧烷		高		高	
十甲基环五硅氧烷		高		高	
十二甲基环六硅氧烷		高		高	
六甲基环三硅氧烷		高		高	
潜在的生物累积					
成分		生物积累			
甲醚		低(LogKOW=0.1)			
氯甲烷		低(LogKOW=0.91)			
八甲基环四硅氧烷		高(BCF=12 400)			
十甲基环五硅氧烷		高(LogKOW=5.2)			
十二甲基环六硅氧烷		高(LogKOW=6.328 6)			
六甲基环三硅氧烷		中等(LogKOW=4.466 8)			
土壤中的迁移性					
成分		迁移性			
甲醚		高(Log KOC=1.292)			
氯甲烷		低(Log KOC=14.3)			
八甲基环四硅氧烷		低(Log KOC=17 960)			
十甲基环五硅氧烷		低(Log KOC=145 200)			
十二甲基环六硅氧烷		低(Log KOC=1 174 000)			
六甲基环三硅氧烷		低(Log KOC=2 221)			
其他不良性					

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

第十三部分:废弃处置

容器清空后仍可能存在化学品危害/危险。

如有可能,请将容器返还给供应商循环使用。如果容器不能通过彻底清洗来保证无任何杂质残留,或者该容器不能再被用于储存相同产品,则刺穿所有容器以防循环使用,然后在经批准的填埋场进行填埋。

第十四部分:运输信息

危险货物编号:81007

UN 编号:1830

包装标志:20

包装类别:O51

包装方法:请参阅第七部分

第十五部分:法规信息

本 MSDS 按照《化学品安全技术说明书 内容和项目顺序》(GB/T 16483—2008)编制,根据《危险化学品安全管理条例》(中华人民共和国国务院令 第 645 号)、《工作场所安全使用化学品规定》(劳部发[1996]423 号)、《化学品安全标签编写规定》(GB 15258—2009)等法规,针对化学危险品的安全使用、生产、储存、运输、装卸等方面均作了相应规定。

图 A.1 氯甲烷合成工艺副产硫酸化学品安全技术说明书 MSDS (续)

参 考 文 献

- [1] GB/T 534 工业硫酸
 - [2] GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
 - [3] GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
 - [4] GB/T 6678 化工产品采样总则
 - [5] GB/T 6680 液体化工产品采样通则
 - [6] GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
 - [7] GB 15258—2009 化学品安全标签编写规定
 - [8] GB/T 16483—2008 化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
 - [9] 危险化学品安全管理条例(中华人民共和国国务院令 第645号)
 - [10] 工作场所安全使用化学品规定(劳部发[1996]423号)
 - [11] 危险化学品目录
-