



常见化学毒物中毒的防治丛书

有机氟化合物中毒的防治

《有机氟化合物中毒的防治》编写组 编

化学工业出版社

常见化学毒物中毒的防治丛书

有机氟化合物中毒的防治

《有机氟化合物中毒的防治》编写组 编

化学工业出版社

“常见化学毒物中毒的防治丛书”系介绍丙烯腈、二硫化碳、有机磷农药、三硝基甲苯、苯的氨基和硝基化合物、有机氟化合物、刺激性气体、窒息性气体、镉基金属、汞等常见化学毒物中毒的防治知识，分册陆续出版。

这册是《有机氟化合物中毒的防治》由上海市化工局职业病防治所、上海电化厂、上海市劳动卫生职业病研究所、上海市杨浦区中心医院、上海第一医学院劳动卫生教研组、上海塑料研究所等合编，主要介绍有机氟化合物的毒理、中毒的临床表现、中毒的诊断和治疗方法，对有机氟化合物的中毒预防措施及有关检验方法也作了叙述。

本书可供从事职业病防治工作的医药卫生人员学习，也可供有关专业的领导干部、工人和技术人员参考。

常见化学毒物中毒的防治丛书
有机氟化合物中毒的防治
《有机氟化合物中毒的防治》编写组 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张47/8字数106千字印数1—9,150

1979年6月北京第1版 1979年6月北京第1次印刷

书号15063·3078 定价0.35元

限国内发行

2683/21

出版说明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国化学工业战线广大革命职工，高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜，在深入开展“工业学大庆”的群众运动中，使我国的化学工业得到了飞速发展。与此同时，生产过程中的劳动保护和环境保护工作也越来越得到了各级领导和广大群众的重视。一些企业在大搞技术革新、工艺改革，改善劳动条件，预防职业中毒；大搞综合利用，治理三废，保护环境；组织卫生人员深入生产第一线，搞好工业卫生，做好职业病防治工作等方面都做了大量工作，取得了一定成绩，积累了经验。为进一步配合此项工作的开展，我们组织有关单位编写了《丙烯腈中毒的防治》、《二硫化碳中毒的防治》、《有机磷农药中毒的防治》、《三硝基甲苯中毒的防治》、《苯的氨基和硝基化合物中毒的防治》、《有机氟化合物中毒的防治》、《刺激性气体中毒的防治》、《窒息性气体中毒的防治》、《碳基金属中毒的防治》、《汞害的防治》等常见化学毒物中毒的防治知识丛书，将分册陆续出版。

这套丛书从这些化学毒物的理化特性谈起，联系我国国防战线的实际情况，以通俗的语言，简明扼要地介绍了毒物的毒性、毒理、中毒表现和治疗方法，并着重叙述了预防毒物中毒的措施及有关分析化验方法等知识，可供从事职业病防治工作的医药卫生人员学习，也可供化学工业系统的领导干部、工人和技术人员参考。

在本丛书的编写过程中，各编写单位的领导对这一工作非常重视，给予热情关怀和支持，编写人员认真努力，有关单位的工人和技术人员也给予积极协助和支持。在这里，我们谨表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，切望读者批评指出。

目 录

第一章 概论	1
第一节 氟塑料	2
第二节 氟橡胶	4
第三节 氟油和氟脂	5
第四节 其它有机氟化合物	6
第五节 含氟树脂的加工成型	7
第六节 接触机会	8
第二章 有机氟化合物的毒理	12
第一节 氟烷烃的毒理	12
第二节 氟烯烃的毒理	21
第三节 几种氟聚合物及其热解物的毒理	30
第四节 几种有机氟化合物裂解气及其残液气的毒理	36
第三章 有机氟化合物中毒的临床表现	49
第一节 急性中毒的概述及机理	49
第二节 裂解气及裂解残液气急性中毒〔附病例〕	51
第三节 氟塑料热解物急性中毒〔附病例〕	61
第四节 裂解气、热解物的慢性毒作用	75
第四章 有机氟化合物中毒的诊断和治疗	80
第一节 诊断	80
第二节 治疗的基本措施	82
第三节 中毒性肺水肿的治疗	84
第四节 中毒性心肌炎的治疗	88
第五章 有机氟化合物中毒的预防	92
第一节 技术预防措施	92

第二节	医疗预防措施.....	101
第六章	有关检验方法.....	103
第一节	空气中一些有机氟气体的测定.....	103
第二节	尿氟测定(扩散法).....	111
第三节	尿、血、水、空气及脏器组织中 氟的测定(电极法).....	114
第四节	尿中有机氟化合物(三氟乙酸)的萃取与测定方法...	119
附表一	有机氟作业工人体检表.....	122
附表二	有机氟化合物毒性表.....	126

第一章 概 论

有机氟化合物,又称氟碳类化合物,是近三十年来逐渐发展起来的一类用途广泛的化合物,目前已有近千个品种。随着我国化学工业的迅速发展,越来越多的有机氟化合物广泛应用于国民经济的各个部门,从而给医学的防治研究提出了新的课题。目前常用的有机氟化合物有几十种,主要作为致冷剂、喷雾剂、氟塑料、氟橡胶、火箭推进剂等。处于实验室研究阶段的则有几百种,例如一些吸氧放氧功能强大的有机氟化合物,在医学上有可能作为“人造红血球”而得到应用,一些所谓“惰性或无毒”的氟烷气体,在各种医学研究中也一再应用。此外,据国外报道,由于几十年来人们大量应用各种有机氟,使地球高空同温层大气中 F_{11} 、 F_{12} 等的含量逐年增加,使其中臭氧的含量逐年下降,以致过多的紫外线照射到地球上,从而可能使动植物的生长发育发生了一系列的生态学变化。这类新的动向已成为人们关心的实际问题。但是,目前人们接触最多、工业生产中产量最大的有机氟化合物是氟塑料、致冷剂、喷雾剂三大类。它们的用途虽不相同,但大多是氟烃化合物。

有机氟化合物是指分子结构中有氟碳键的化合物。例如:二氟二氯甲烷 (CCl_2F_2)、四氟乙烯 ($CF_2=CF_2$) 等。由于氟是元素周期表中电负荷性最强、氧化程度最高的原子,因此氟聚合物不易被氧化裂解;再者氟原子半径只比氢原子大一些,几乎相当于 C—C 键原子间距的一半,因此氟原子

能紧密地排列在碳原子的周围，形成对C—C键的屏障，保证C—C键的化学稳定性；C—F键的键能极高，故氟原子的存在使有机氟化合物中C—C键的键能增加，并使其具有极好的热稳定性、化学稳定性和抗氧化性。

第一节 氟 塑 料

当前氟塑料生产中，以聚四氟乙烯（简称4F，PTFE）生产量最大，占氟塑料总产量的85~90%，应用也最广。其次是全氟乙丙烯（四氟乙烯和六氟丙烯的共聚体，简称F₄₆，FEP）和聚三氟氯乙烯（简称3F，PCTFE）等。氟塑料的结构中，由于聚合物内氟原子的多少，其物化性能亦不同。一般来说，氟原子越多，耐深冷的性能越好。

1. 聚四氟乙烯 $\{CF_2-CF_2\}_n$ ，除了用于宇宙航行、火箭导弹、原子能、航空工业等尖端科学、军事工业外，在民用上，如用于锅底涂层、制作压缩机的活塞环。由于耐腐蚀性能好，在化学工业中还用作输液管道、防腐设备的衬里等。

4F生产工艺流程，国内外基本上都以二氟一氯甲烷（F₂₂）裂解法制造，裂解气经过水洗、碱洗、加压精馏而得纯的四氟乙烯单体，单体再经过水相引发聚合即得。聚合方式有悬浮聚合和乳液聚合两种。

2. 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 $\{ (CF_2-CF_2)_x (CF_2=CF-CF_3)_y \}_n$ (F₄₆) F₄₆又称全氟乙丙烯，其单体四氟乙烯制法同上，而六氟丙烯多以四氟乙烯裂解制得，工艺流程基本上和四氟乙烯相同。由于二个单体的组份比例不同，共聚体的性质也有所不同。与聚四氟乙烯相比，除热稳定性稍差外，其它性能相似。全氟乙丙烯容易加工，可用注压和挤压法成型。使用温度-200~+200℃。

3. 聚三氟氯乙烯 $\{CF_2-CFCl\}_n$ (3F, 简称三氟) 3F 的单体以 1,1,2-三氟三氯乙烷 (F_{113}) 脱氯制得。单体的聚合以过氧化物作引发剂, 低聚物可作氟油。聚合方法有悬浮聚合和乳液聚合二种。也有用钴⁶⁰ 聚合者, 3F 使用温度范围 $-50 \sim +130^\circ C$ 。

4. 聚偏氟乙烯 $\{CH_2-CF_2\}_n$ (F_2) F_2 由于强度高、耐磨损、耐曲折, 特别适用于制造高强度电缆, 如电子计算机用的导线绝缘包皮、航空电缆的保护套, 以及地球物理电缆等。但产品性能尚不够稳定, 其特性与结构有关。单体偏氟乙烯以乙炔制造二氟乙烷再经裂解制得, 也有以 1,1-二氯乙烷与氟化氢作用, 以五氯化锑作催化剂制得二氯乙烷。单体偏氟乙烯聚合即得聚偏氟乙烯。

5. 其他单体与四氟乙烯共聚的产品

(1) 四氟乙烯与乙烯共聚物 $\{CF_2-CF_2\}_x\{CH_2-CH_2\}_y$ (F_{40}) 此共聚物是四氟乙烯与乙烯二个单体用游离引发共聚得到的一种交替共聚物, 可看作是聚偏氟乙烯 (F_2) 的异构体。它和聚偏氟乙烯一样能耐酮、胺等化学药品的侵蚀, 但熔点较聚偏氟乙烯高 (前者熔点为 $280 \sim 290^\circ C$, 后者的熔点为 $170 \sim 185^\circ C$)。此共聚物具有优良的机械性能, 耐磨、耐曲折、耐冲击强度高, 可以热塑加工, 可注压、挤压, 长期使用温度为 $180^\circ C$ 。其电性能与聚四氟乙烯差不多, 由于熔点高加工性能较差。

(2) 可溶性聚四氟乙烯 此聚合物比聚四氟乙烯容易加工, 其性能和长期使用温度基本上接近或保持聚四氟乙烯的水平。用四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基)醚, 在全氟 1,3-二甲基环丁烷中, 于 $60^\circ C$ 反应即得此共聚物。共聚物中全氟(甲基乙烯基)醚含量在 11.3% 时, 可压制成坚韧、透明和

无色的薄膜。该共聚物可溶于全氟1,3-二甲基环丁烷和氟碳溶剂FC-75,对浓硝酸、浓硫酸、醇、酮、胺、酯和烃类等均很稳定。能耐288℃以下的高温,对液体和气体的渗透性都很小,电绝缘性能较高。还可用作化工设备衬里,如管道、阀门、泵零件、贮槽和特殊挠曲管的衬里。

第二节 氟橡胶

含氟弹性体的C—C键绝大部分为氟原子所屏蔽,它是一类主链或侧链的碳原子上含有氟原子并能被硫化的混合物。它具有优异的耐热、耐化学品、耐氧化、耐溶剂和不燃等性能。用作圆环形环和油封等密封材料。

1. 氟橡胶23 $\left[\left(\text{CFCl}-\text{CF}_2 \right)_y - \left(\text{CF}_2-\text{CH}_2 \right)_x \right]_n$ 。偏氟乙烯(F_2)和三氟氯乙烯(3F)经过悬浮聚合制得的共聚体。热解温度300℃。包括二个品种:

(1) 氟橡胶23-11。其中 $\text{F}_2:3\text{F}=1:1$,该共聚物耐热性稍差,能抗强氧化剂,如发烟硝酸等。

(2) 氟橡胶23-21。其中 $\text{F}_2:3\text{F}=2:1$,该共聚物耐热性稍好,能抗芳烃溶剂和低温。

2. 氟橡胶26 $\left[\left(\text{CF}_2-\text{CH}_2 \right)_x - \left(\text{CF}_2-\text{CF} \right)_y \right]_n$ 。偏氟乙烯
 $\begin{array}{c} | \\ 3\text{F}_3 \end{array}$

(F_2)和全氟丙烯(C_3F_6)的共聚体。

3. 氟橡胶246 是偏氟乙烯(F_2)、四氟乙烯和全氟丙烯三个单体的共聚物。可以耐烧碱、硝酸、醋酸,热稳定性超过氟橡胶26。

4. 亚硝基氟橡胶 $\left[\text{N}-\text{O}-\overset{\overset{|}{\text{F}}}{\text{C}}_x \right]_n$ 。新型氟碳弹性体,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{F} \end{array}$
 能抗强氧化剂,在高压纯氧中完全不燃烧,并具有良好的低温

柔韧性和优良的抗溶剂性，主要用于宇宙航行。例如：亚硝基三氟甲烷和四氟乙烯二元共聚的亚硝基氟橡胶。

第三节 氟油和氟脂

由于氟碳化合物的C—F键十分稳定，所以它具有相当高的热稳定性和化学惰性，其中某些化合物特别适合于用作抗氧化和耐高温的润滑剂，即氟油和氟脂。氟油从工艺上又分为氟碳油和氟氯油。

1. 氟碳油 是以烃类氟化制得的、几乎不含氢的氟碳化合物，化学式为 C_nF_{2n+2} 。氟碳油是无色液体，减压馏份没有气味，重馏份是玻璃状物质。它的比重为相应烃的二倍多。分子量比相应烃大2.5~4倍，凝固点较高。氟碳油具有特殊的化学惰性和高的热稳定性，与浓的无机酸、王水、铬酸溶液、高锰酸钾溶液、碱液、过氧化氢、三氟化氯、氟气、氯气等在100℃以下接触都很稳定，不起作用。在空气中不燃烧，对氧具有非常高的稳定性。高于350℃时开始分解。但与碱金属接触时，100℃以下即发生猛烈作用。氟碳油不溶于水及苯、甲醇、乙醇、丙酮、石油馏份、四氯化碳、三氯甲烷等有机溶剂，但溶于含氟制冷剂中。

2. 氟氯油 其制取工艺包括三氟三氯乙烷制备、三氟氯乙烯的制造和聚合、聚三氟氯乙烯的聚解和氟化等过程。也可在调聚剂存在下，调聚三氟氯乙烯而制得。其化学式为 $R(CF_2-CFCl)_nR'$ 其中R和R'可以是相同或不同的—CF₃，—CCl₃，或—CF₂Cl基团。氟氯油的轻、中馏份是无色液体，减压馏份无味，重馏份是白色脂状物质。与氟碳油相比，它的比重稍小，接近2，凝固点稍高。氟氯油也具有特殊的化学惰性和高的热稳定性，在300℃以下时对氧仍然非常稳定。

其润滑性能比氟碳油好，但能溶于较多的溶剂中，如苯、丙酮、石油醚、四氯化碳、氯仿中。

氟碳脂和氟氯脂的性质与氟油相仿。

第四节 其它有机氟化合物

1. 含氟灭火剂 灭火剂主要是以本身受热分解生成的游离基，参加火烟的化学反应，迅速中断燃烧的连锁反应过程，从而达到灭火的目的。评价灭火剂的灭火效率的指标称为抑爆峰值。可燃性气体与空气混合燃烧时，当添加灭火剂的量达到某一体积浓度时燃烧即中止。此体积浓度称为该灭火剂的抑爆峰值。灭火剂的抑爆峰值愈小，其灭火效率愈高。有机氟灭火剂具有较高的灭火性能，主要用于国防、军工等方面，一般都是含氟烷烃的氟氯化合物（表1-1）。

表 1-1 有机氟灭火剂

灭 火 剂 名 称	化学分子式	代 号	抑爆峰值 体积%
二氟二溴甲烷	CF_2Br_2	F_{1202}	4.2
四氟二溴乙烷	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	F_{2402}	4.9
三氟一溴甲烷	CF_3Br	F_{1301} 或 $\text{F}_{13\text{B}1}$	6.1
二氟一氯一溴甲烷	CF_2ClBr	F_{1211} 或 $\text{F}_{12\text{B}1}$	9.3
四氯化碳	CCl_4		11.4

2. 含氟致冷剂、喷雾剂 该类化合物的商品名称为氟利昂 (Freon)，是氟氯烷烃类物质。一般以氢氟酸和四氯化碳或氯仿反应而制成。

3. 其他 含氟农药、含氟涂料、含氟离子交换树脂和膜及聚四氟乙烯纤维等。

(1) 含氟农药。例如氟乙酰胺是一种高效内吸杀虫剂，

但毒性较大。

(2) 含氟涂料。聚偏氟乙烯共聚物是一种新型的氟涂料。如国外报道的木材涂料氟树脂B，是偏氟乙烯(70%)、四氟乙烯(20%)、丁酸丁烯酯(10%)的三元共聚物。其使用寿命要比一般涂料长八倍以上。

(3) 含氟离子交换树脂及膜。近年来离子交换膜电渗析技术已广泛用于海水浓缩制盐，咸水淡化，工业废水处理及高纯烧碱等。目前以 α ， β ， β -三氟苯乙烯型和全氟磺酸型等含氟离子交换树脂及膜用得较多。这是一种很有发展前途的含氟材料。

(4) 聚四氟乙烯纤维。聚四氟乙烯分散乳液和聚乙烯醇溶液混和、纺丝、经过水洗、干燥、烧结而成纤维，其性质和聚四氟乙烯塑料相同，可耐腐蚀、耐低温、耐高温，适用于制造耐化学腐蚀的滤布等。

(5) 含氟有机药物。合成药物中含氟的化合物很多，全身麻醉剂如氟烷、甲氧氟烷，抗癌药如5-氟脲嘧啶(5Fu)，激素如地塞米松，镇静剂如氟奋乃静。

治疗青光眼及重症肌无力症的二异丙基氟磷酸酯(简称DFP)等。

第五节 含氟树脂的加工成型

聚四氟乙烯因缺乏热塑性及适当的溶剂，所以一般塑料的加工方法对它不能适用。一般是将聚合物的细粉置于模型中冷压成一定的形状，使粘结成型，然后将压成物于一定的高温下加温烧结。这样的四氟块可以再加工成零件。压制时压力为300公斤/厘米²，烧结温度380℃。加工也可以用挤压法制成管、棒、线等各种简单的成品。聚四氟乙烯分散液加

入一定量的稳定剂后，经过喷涂、烧结，即成设备涂层。也可用来浸渍石棉、玻璃纤维及多孔材料。

聚三氟氯乙烯的成型加工虽与一般热塑性塑料完全一样，但因为它的软化温度很高，而且软化温度与分解温度很接近，流动性小而结晶迅速，在加工上应严格控制温度。这种塑料也可应用挤压成型和喷涂设备。

第六节 接触机会

有机氟化合物种类繁多，工艺流程各不相同，加工、使用过程也都不同，为此医务人员接受有机氟中毒病员时，必须详细询问接触环境及具体的工艺情况，并尽可能了解有毒有害物质的名称，中毒时大致浓度和接触时间，以便针对具体情况进行处理并采取预防措施。

1. 生产过程 在正常生产情况下，由于设备、管道是密闭的，不致发生中毒事故。但是在违反操作规程、设备检修、取样分析、精馏残液排放或发生生产事故的情况下，就可能造成中毒。

在制造聚四氟乙烯的单体过程中，有接触二氟一氯甲烷 (F_{22}) 裂解气中毒的，也有接触其单体精馏残液的气相部份中毒的。更多的是混合性有机氟气体接触中毒。这种混合性有机氟气体的组份复杂，以裂解二氟一氯甲烷 (F_{22}) 制四氟乙烯单体的精馏残液为例，其组份为：

二氟一氯甲烷 (F_{22})	10~15%
六氟丙烯 (C_3F_6)	1.9~10%
八氟环丁烷 ($C-C_4F_8$)	42~54.8%
四氟一氯乙烷 (C_2F_4HCl)	4.5~20.5%
三乙胺	1%
高沸物 [$H(CF_2)_nCl$]	18.5~22.2%

吸入裂解气或残液气体后病变有轻有重，潜伏期有长有短。其临床表现取决于吸入裂解气或残液气体的组份、浓度和接触时间。

2. 加工过程 常见的有机氟聚合物有聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚全氟乙丙烯、偏氟乙烯与四氟乙烯共聚体、四氟乙烯与乙烯的共聚体、三氟氯乙烯与乙烯的共聚体等，多为粉状或结晶状固体，化学性能稳定，基本无毒。但是在热加工时，即使生产正常，并按照规定温度加热，也会产生少量热解物，因为目前的一些氟树脂中，或多或少的含有一些分子量较低的聚合物，故未到加工温度就会热解。但热解物的品种和含量都很少，气相色谱仪上只能见到4~5只较低狭的峰，通常连轻度中毒也不致引起。但如果生产不正常，加工温度过高时间过长，或者发生漏料，这时热解物品种就会增多，气相色谱仪上可以见到20只以上的峰（详见第七章测试部分）。各种氟塑料在不同的热加工过程（包括焊接、切割、烧结等）中，以焊接、切割时产生的危害最大。不同温度下各种氟塑料热解物的组份及其含量，还没有完全搞清楚。现将影响热解物组成与含量的主要因素略述如下：

（1）加工温度。每一种氟树脂或共聚体，都需要一定的温度才会热解为原来的单体和其他各种无机氟和有机氟的混合物，统称为氟塑料热解物或氟塑料热解气。

热解物组份、含量和毒性常随着加热温度的升高而增高。以聚四氟乙烯为例，250℃以下无明显热解现象；300℃时产生极微量热解物，无明显刺激作用；315~375℃时热解物开始对呼吸道有刺激作用；400℃以上4小时，失重0.04%，生成可水解性氟化物，如氟化氢和氟光气，对肺部有强烈的

刺激作用；450℃以上失重4%可检出四氟乙烯、六氟丙烯及八氟环丁烷；475℃时出现微量八氟异丁烯；480~500℃时八氟异丁烯浓度急剧上升，可高达40.90毫克/立方米（5 ppm）；500℃以上八氟异丁烯可氧化生成氟光气；500~650℃时，占优势的产物为氟光气，比例可达63%，浓度可高达963毫克/立方米。此后，氟光气可重新排列生成四氟化碳及二氧化碳，或遇水生成氟化氢和二氧化碳等。如热解装置存在有二氧化硅，也可生成四氟化硅 SiF_4 。一般认为除八氟异丁烯外，氟光气是热解物中的主要致毒组份。

除气态热解物外，还报告有含氟固体白色微粒。

（2）树脂的分子量。分子量愈高，分布愈狭愈均匀，愈能耐受较高的温度，热解物就较少。反之，分子量愈低并且分布不均匀，就可能在较低温度时产生热解。

（3）氟塑料的种类。各种氟塑料的热解温度是不同的。一般而言，四氟的热解温度较高，而其它如 F_{40} 、 F_{46} 、 3F 等热解温度较低。

（4）初次加工和重复加工。初次加工或造粒时，由于一般树脂中或多或少含有一些低分子量的聚合物，不到加工温度就热解，因此初加工时热解物较多。对成粒的或已加工过的进行第二次加工时，由于低分子量的聚合物大多已热解，因此热解物相对的较少。

3. 使用过程

（1）使用聚四氟乙烯薄膜、薄片作为包裹物或垫衬料，如用氧-乙炔或电弧切割焊接，由于温度过高，发生全部熔融以至炭化，以八氟异丁烯、氟光气、氟化氢为主的热解物就大为增加，毒性极大。

（2）使用不含规格的含氟麻醉剂和其他因素加杂作