

金属中毒

北京医学院第三附属医院职业病科 编

金 属 中 毒

(参 考 资 料)

北京医学院第三附属医院职业病科 编

人 民 卫 生 出 版 社

金 属 中 毒

北京医学院第三附属医院职业病科 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

787×1092毫米32开本 14 $\frac{3}{4}$ 印张 5插页 317千字

1977年8月第1版第1次印刷

印数：1—23,400

统一书号：14048·3566 定价：1.00元

毛主席语录

抓革命，促生产，促工作，促战备。

农业学大寨

工业学大庆

古为今用，洋为中用

应当积极地预防和医治人民的疾病，推广人民的医药卫生事业。

前 言

在毛主席革命路线的指引下,经过无产阶级文化大革命,我国的社会主义革命和社会主义建设出现了新的高潮。工农业生产蓬勃发展,职业病防治工作也取得可喜的成绩。

为了实现周总理在四届人大提出的宏伟目标“在本世纪内全面实现农业、工业、国防和科学技术的现代化,使我国国民经济走在世界的前列”,更好地适应当前我国工农业生产的迅速发展,特别是冶金工业蓬勃发展的需要,进一步搞好工业卫生和职业病防治工作,切实保障广大工人及科技人员的健康,在上级领导的支持和督促下,以及在有关兄弟单位的协助下,我们利用业余时间组织编写了这本“金属中毒”。

本书包括总论与各论两大部分,对48种金属与半金属元素,就其理化特性、来源、制备、用途、生理、毒理、临床表现、治疗、预防及环境保护等方面,分别作了介绍。

本书编写过程中承冶金部有色金属研究院、上海市劳动卫生职业病防治院、西南地质科学研究所等有关同志分别对全书进行了审阅,并由我院卫生系73-1班部分工农兵学员提供了宝贵的修改意见,特此表示感谢。

遵照毛主席关于“洋为中用”的教导,本书除收集介绍了国内对金属中毒的防治经验外,尚引用了一些国外资料,以供参考。

由于我们政治、业务水平不高,再加上编写时间仓促,内容和文字上一定存在很多缺点和错误,热诚地希望读者们批评和指教,以便改进。

编 者

1977.1.

目 录

总论	1
第一章 金属.....	2
金属.....	2
金属化合物	3
用途.....	4
金属矿.....	5
冶金工业.....	6
金属生产中的危害.....	7
第二章 金属的毒性	8
金属在机体内的代谢过程	8
金属在体内的作用部位.....	12
金属的安全浓度.....	15
人营养所必需的微量金属	15
第三章 金属中毒的临床表现	18
皮肤.....	18
呼吸系统.....	20
神经系统.....	21
循环系统.....	22
消化系统.....	23
泌尿系统.....	24
眼.....	25
血液系统.....	25
金属烟尘热.....	26
实验室检查.....	26
第四章 金属中毒的治疗	29

络合剂疗法·····	29
中医疗法·····	36
对症治疗·····	37
第五章 金属中毒的预防·····	40
第六章 环境保护·····	42
各论 ·····	46
第一章 铅 四乙铅·····	46
第二章 汞 有机汞·····	90
第三章 锰·····	118
第四章 砷 砷化氢(肿)·····	137
第五章 铍·····	153
第六章 镉·····	167
第七章 铬·····	180
第八章 铀·····	195
第九章 镍 羰基镍·····	204
第十章 钒·····	218
第十一章 铊·····	228
第十二章 铋 铋化氢 铋的卤素化合物·····	234
第十三章 钡·····	246
第十四章 锡 有机锡·····	254
第十五章 锌·····	264
第十六章 钴 羰基钴·····	274
第十七章 铁 羰基铁·····	284
第十八章 硼 硼氢化合物·····	297
第十九章 硒 硒化氢·····	306
第二十章 碲·····	317
第二十一章 铜·····	323

第二十二章	钛		332
第二十三章	铝		338
第二十四章	锂		345
第二十五章	铋		352
第二十六章	镁		356
第二十七章	锶		361
第二十八章	钪		366
第二十九章	镱		369
第三十章	钇		370
第三十一章	铈		372
第三十二章	钡		374
第三十三章	钶		377
第三十四章	银		381
第三十五章	金		385
第三十六章	铂		389
第三十七章	铷		394
第三十八章	铯		398
第三十九章	锆		402
第四十章	钽		408
第四十一章	铌		411
第四十二章	钼		413
第四十三章	钨		419
第四十四章	镓		424
第四十五章	锗		430
第四十六章	铟		435
第四十七章	镉		440
第四十八章	铊		443

〔附录一〕	人体的微量元素.....	447
〔附录二〕	标准人体的化学组成	449
〔附录三〕	人体某些金属的化验正常值	450

总 论

金属是生产中十分重要的原材料，在国民经济各部门都有广泛的用途，起重要的作用。

目前世界上已经发现的化学元素有 105 种，其中 83 种是金属。在古代，人类只知道金、银、铜、铁、锡、铅、汞这七种金属。随着科学技术的发展，金属陆续发现，到十八～十九世纪大多数有用的金属都由矿石中分离出来，并投入工业生产。其中不仅有黑色金属、有色金属，还包括由于尖端技术的需要而飞速发展的稀有金属。

在人类与自然界作斗争的漫长岁月里，在冶炼和铸造各种金属，以及利用金属制造生产工具和生活用品的过程中，人类逐步掌握了金属及其化合物的特性，同时也了解到一些金属及其化合物的毒性。金属的毒性对人的健康显然是有害的。当然，到目前为止，有些金属的特性和毒性了解得还不透彻，有些还不认识，这有待于今后继续不断地积累经验，加以科学总结。

本文在分别介绍各种金属的毒性之前，先概括叙述金属、金属的毒性、金属中毒的防治。

第一章 金 属

金 属

化学元素的性质取决于它的原子结构，特别是原子外层电子的数目和排列。金属原子外层电子数少，容易放出电子而成为带正电荷的阳离子。

金属有一些共性，如有光泽，有较高的导电和传热性能。除汞以外，其它金属在室温下都是固态。许多金属具有较高的熔点、硬度和比重。各种金属也具有各自的特性，如它们的比重、熔点、硬度各不相同。它们的化学性质也有相当差别。

在工业上，根据一些理化特性和生产情况，把金属分成不同的类型。

金属按比重分为：轻金属、重金属。

金属按冶金工业生产上的方便分为：(1)黑色金属：包括铁以及在炼钢时铁水中加入的铬、锰等；(2)有色金属：铁、铬、锰等以外的金属。

稀有金属：一般是指在自然界存在量很少，或很分散而无富集的单矿物，或虽有富集的矿物而提炼困难的金属。稀有金属为数不少，占金属的三分之二。稀有金属又分为：(1)轻稀有金属：比重很小，化学性质活泼，如锂、铍、铷、铯；(2)高熔点稀有金属：具有高熔点、高硬度、抗蚀性强，包括钛、钒、钨、钼、钽、铌、锆、铪；(3)分散稀有金属：在自然界中几乎没有单独的矿物，或虽有矿物但极稀少，

包括镓、铟、铊、锗、硒、碲、镉；(4)稀土金属：包括钪、钇、镧系元素；(5)放射性稀有金属：包括锕系元素。

半金属：在周期表中，在金属与非金属之间过渡带的元素，兼有金属和非金属的性质，包括：硼、锗、砷、碲、钋、砹。

金属化合物

金属元素与其它元素生成的化合物具有不同的性质。金属元素除金、银、铂等贵金属以外，都能与氧化合生成金属氧化物。同一金属由于价数不同，可形成几种不同的氧化物。在周期表同一周期内，元素挥发性氢化物的稳定性从左到右逐渐增强。因而，半金属、非金属的氢化物比较稳定。硫化氢能与所有重金属生成有特殊颜色的硫化物。根据硫化物的颜色和溶解度不同，可作化学鉴别分析。很多常用金属的重要矿物都是硫化物。

氯几乎能与所有的金属化合，生成盐。金属氯化物与还原剂作用，可分离出纯金属。这种冶金方法叫做“氯化法”。有些金属氯化物遇水可生成氯化氢。

金属与硫酸作用生成硫酸盐。绝大多数的硫酸盐呈白色，其溶液是无色的，仅有某些重金属硫酸盐有特殊颜色。大多数硫酸盐易溶于水，只有硫酸钙、硫酸铅、硫酸钡不溶于水。

金属与硝酸作用生成硝酸盐。所有硝酸盐都易溶于水。重金属硝酸盐加热时，分解成金属氧化物、氧和二氧化氮。

某些金属与一氧化碳结合生成羰基金属，如羰基镍 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、羰基钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、羰基铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 。这些羰基金属的特性是容易挥发，这种特性应

用于羰基镍法提取纯镍。

有些金属可以形成有机化合物。有机金属化合物具有特殊的化学特性，因而有特殊的用途，但也有特殊的毒性，尤其是有机铅、有机汞、有机锡化合物毒性很大。

用 途

目前应用最广的金属是铁。有色金属的用量比铁少得多，其中最重要的是铝、铜、铅、锌。在冶金工业中，镍、铬、锰是钢的主要合金元素。铬镍钢是常用的不锈钢。锰钢具有耐磨性。第六、五、四副族重金属钼、钨、钒、铌、钽、钛、锆可制成硬质钢。这些金属的碳化物可以做成难熔的硬质合金。铂族金属铂、铱、钨、铑制成的合金，坚硬耐磨，耐腐蚀。铂族金属可用做热电偶和热电阻、仪表、坩埚等实验室仪器。电镀常用的金属有：锌、锡、镍、铬、银、铜等。近年来由于掌握了一些稀有金属的特性，在工业上开拓了一些新的用途。在高熔点稀有金属中，钛及其合金比重小、硬度大、耐热、耐腐蚀，可用作火箭、导弹、宇宙飞船的材料。钨、钼的熔点高，除常用作灯丝外，也可用于火箭和导弹制造工业。银、铜、铝导电性强可用作电线。

金属化合物由于它们的理化特性而有不同的用途。例如，钡、锌、镉、铅、钴、铬、钛、铁等的化合物具有特殊的颜色而用作颜料。五氧化二钒、二氧化锰、氧化镍、三氧化铬、四氯化钛、氯化汞等可用作化学工业的催化剂。铅盐、镉盐用作塑料稳定剂。硫酸铜、氯化锌用作防腐剂。氯化汞、高锰酸钾用作消毒剂。重铬酸盐是重要的化工原料之一，用于鞣革、印染、照相制版，制造各种催化剂、铬黄。

有机汞化合物、有机锡化合物可用作农药。二丁基二月

桂酸锡、三乙基铝、三丁基铝用于塑料工业。四乙铅用作汽油抗爆剂。

金属及其化合物的用途很广泛，与工农业生产和人民生活有密切联系。

金 属 矿

我国矿产资源非常丰富，开采利用的历史也很悠久。我国劳动人民在几千年前，通过生产斗争，已经能够开采陶瓷土、铜矿、铁矿，并发明了冶炼、铸造技术，并制造生产工具、武器和工艺品。

实际上，金属元素在地壳中是分散分布的，只有经过沉积作用、岩浆活动、区域变质等地质变动，才能使这些分散的元素富集起来。沉积作用可形成分布广泛的铝土矿或锰矿层。当岩浆活动时，携带矿质的气体和热液灌入特定的岩层中，也可以形成金属矿床。如高温热液是形成钨矿的必要条件，而铅锌矿多与低温热液有密切联系。在区域变质的范围内找到规模不等的铁矿床或铜矿床，也有不少的实例。已形成的矿床或矿体暴露于地表，经过风化作用，矿体逐渐破碎，经水流搬运，常常在河溪的下游冲积层中可以次生富集起砂金矿、砂锡矿等砂矿层。

现在已知金属矿物多达几千种，含某一金属元素的矿物常有很多种，其中有些是主要的矿物，它的品位（百分含量）高，利用价值也大。如铅矿最主要的矿物是方铅矿（ PbS ），锡矿最主要的矿物是锡石（ SnO_2 ）。

除少数金属矿物以自然状态存在（自然金），以及由一种矿物可形成单一的矿床外，更多的情况是，矿床由多种矿物共生在一起，甚至是复杂而有规律的矿物组合。例如，白钨

矿与锡石共生，方铅矿常与闪锌矿共生。

稀有金属有些是以单独的矿物出现，如绿柱石是主要的含铍矿物，金红石是有工业价值的含钛矿物。但分散的稀有金属仅仅以微量存在于其它矿物中，一般在提炼铅锌矿时，可获得铈、镱。煤气厂的烟尘和碳黑中也可以提取锗。因此，今后对矿物原料的综合利用，应当给予充分的重视。

冶金工业

古代人类直接使用矿石。从矿石中分离出金属，并加工制成生活用品只是近几千年的事。

根据人类使用金属的发展情况，在历史上分作几期：

(1)铜器时代：公元前 5000~3000 年；(2)青铜时代：公元前 3000~1400 年；(3)铁器时代：公元前 1400 年开始。

中国考古发现在齐家文化（距今 4000 多年）开始使用自然铜（红铜）。金在距今 3000 年的商代遗址中出现。银的使用在商代还未发现。在战国时错金、错银的技术比较成熟，推测春秋时已经使用银。

铅和锡在商代已经肯定有了，因为当时的青铜是铜锡合金。安阳殷墟出土的铜铤含铜达 97% 以上，而青铜器中含铜最多不超过 95%，说明当时是用纯铜和纯锡按一定比例配合熔化浇注的。殷墟有铜上镀锡的头盔，说明商代已经使用纯锡。只是直到现在还未发现商代纯锡的器物。纯铅器物见于殷墟墓葬；西周也有铅器。

商代已经有铁，河北藁城里召西村有铁刃铜钺出土。

西汉（公元前 200 多年）时曾记载由辰砂中提取水银。

在国外，钢铁生产以英国较早，十四世纪开始用原始高炉冶炼生铁，到十九世纪三十年代初，才进入工业化生产。

18~19 世纪以来，大多数有用的金属元素都被从矿石中分离出来，并投入工业生产。

从矿石中提炼金属的工艺一般可分作以下几个步骤。

1. 选矿 利用不同矿物的物理、化学等性质的不同，采用浮选、重选、磁选等方法，使含有有用金属的矿物富集成精矿。

2. 冶炼 利用各种化学和物理方法，将精矿提炼成金属，通常可分为火法和湿法两种。火法冶金指焙烧、熔炼、吹炼、熔盐电解等过程。湿法冶金指浸出、萃取、水溶液电解等过程。

3. 提纯 将金属中所含有的杂质分离除去，以得到高纯金属。通常采用的方法有：蒸馏法、昇华法、溶剂萃取法、离子交换法、区域熔炼法等等。

金属生产中的危害

冶金工业不但接触所提炼的金属，而且还要接触矿石中伴生的金属，矿石中含有的硫、氟化物，以及可能存在的放射性物质。开采矿山和粉碎矿石还接触二氧化矽粉尘。在冶炼过程中重要的职业危害还有高温、一氧化碳、酸雾等。

化学工业生产和使用大量金属化合物。油漆颜料工业、橡胶工业、塑料工业、医药工业、农药工业等都接触金属化合物。此外，皮革工业、纺织工业、玻璃工业、陶瓷工业、木材工业、电子工业、国防工业等部门都使用金属化合物。

在广泛的工业部门中，在生产过程中都需要不断改善劳动条件，预防职业中毒。

第二章 金属的毒性

金属在机体内的代谢过程

一、吸收

在生产环境中，呼吸道是有害物质侵入机体的主要途径。肺泡壁总面积约 55 平方米，是皮肤表面的 40 倍。肺泡壁上有丰富的毛细血管网，空气中的有害物质进入呼吸道容易被吸收。呼吸道也有清除和防御功能。支气管的上皮可以把沉积的粉尘颗粒带到喉部，通过咯出或咽下而排出。直径小于 5 微米的细小粉尘颗粒穿过肺泡，被吞噬细胞吞食，经过肺部淋巴管进入大循环。呼吸道吸入的吸收率与毒物的溶解度有关，也与空气中浓度以及接触时间有关。

金属进入呼吸道的转归，可有以下几种情况：

1. 由肺清除 随呼气排出，或由清除系统排出。
2. 沉积于肺组织 金属长期存留在肺，有的对肺损伤很小，如铁、锡；有的可引起刺激、致敏、纤维化、恶性变等作用，如铍、钽。
3. 由肺传送到 大循环 部分金属可有选择性的影响不同器官。

消化道吸收在工业生产环境中比较少见。金属可由于手的污染、食物、吸烟带进消化道，虽然比呼吸道吸收的量少得多，但毒性很强的金属也有危害。在另一方面，吸入的金属沉着在上呼吸道以后，经纤毛作用清除，最后也可咽到消化道，再被吸收到体内。在日常生活中，金属主要通过消化