

公害与毒物、危险物

(无机篇)

〔日〕堀口 博 著

化学工业出版社

公害与毒物、危险物

(无机篇)

〔日〕堀口 博 著

安家驹 译

包文潞 校

化学工业出版社

内 容 提 要

日文《公害与毒物、危险物》一书，共分五篇——总论篇、无机篇、有机篇、分析篇、处理篇。本书为无机篇的译本，主要介绍无机单质及其化合物(氢、稀有气体、碱金属、碱土金属、铜、银、金、锌族、稀土类、硼族、钛族、碳族、酸土金属、氮族、铬族、氧族、锰族、卤族、铁族及贵金属)的毒害作用及所引起的公害。

本书可供从事化工、医药卫生、环境保护的技术人员，医务工作者及大专院校有关专业师生参考。

堀口 博 著

公害と毒・危险物(无机编)

三共出版株式会社(昭和47年3版发行・东京)

公害与毒物、危险物

(无机篇)

安家驹 译

包文滁 校

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168 1/32印张12字数306千字印数1—8,650

1981年2月北京第1版1981年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3182定价1.50元

无 机 篇

无机化合物的毒性大多是由于许多元素原有的毒性而产生的。例如：所有的氟化物的毒性都很强，同样，砷、铅、汞的化合物的毒性也很强。因此，由两种以上元素所组成的化合物，其毒性往往显示为各组成元素毒性的总和，一般将此作为一条说明无机化合物毒性的原则。但是，有时像 CO 、 NO 、 CN 之类的化合物，其各组成元素不一定具有毒性，但是当它们组成化合物以后，其毒性显著增加，这样的例子也为数不少。也有不少像光气、羰基金属化合物一类的物质，它们所显示的毒性远较氯和一氧化碳、金属和一氧化碳的毒性更为强烈。再者，也还有像不溶性硅酸盐、金属氧化物那样的物质，虽然本身全无毒性，但其粉尘足以引起呼吸器官、消化器官发生障碍，甚至成为致癌的原因。

现在，虽然构成公害问题的无机化合物的种类不一定很多，但是现在忽视了问题的焦点，将来必然会有新的问题提出来。同时，对于由于工业的发展、新产品、新工艺的开发和改革而出现新的公害，也应充分认识到。最近一再为人们所提倡的所谓利用无毒化和净化处理，可将有害物质一下子转变为无害状态的无机物，但在经过长期的积存，也许会受到第二次、第三次的物理、化学和微生物学的变化再次转变为有毒的物质，从而引起严重的公害，也未可知。因此，暂时的无毒化，敷衍的无害化是会成为将来遗留下更大的祸根的，它具有极大的危险性，对此必须充分加以警惕。

现就构成以无机化合物为主的严重公害问题的事例列举如下：

二氧化硫及硫酸烟雾气 上述气体首先是来自煤、石油类的燃烧气中，其次是由城市煤气工厂、石油化工厂、硫酸厂、染料厂、合成化学工厂排出；还有亚硫酸法纸浆厂的废液中也溶有很多这类气体。

硫化氢 主要产生在煤炭、石油工业中，其次是产生在如硫化染料、橡胶、赛璐玢(玻璃纸)和二硫化碳工业中。牛皮纸浆工厂废液及尾气中也含有大量的硫化氢。还有皮革工业、蛋白质处理工业的废弃物、污物以及由于它们的腐败也能产生大量的硫化氢。

氟化氢 这种气体多产生在炼铝厂、过磷酸钙磷肥厂以及其它处理氟化物的工厂。

氯及氯化氢 这种气体发生在电解工业、制碱工业、氯乙烯工业、氯化加工工业、合成化学工业、氯化物工业，特别是聚氯乙烯树脂燃烧时会大量产生。

一氧化碳 在燃料燃烧不完全的场合产生的最多，有时由于灭火剂的分解而大量产生。

氮的氧化物 产生在加压下燃料燃烧的场所，染料厂、炸药厂也产生这种气体。

氟 多产生在金属精炼加工厂、电镀厂、炼焦炉、丙烯腈厂、合成化学工业；此外，羊毛、丝绸的蛋白质燃烧(火灾)时也产生这种气体。

镉 多产生在锌及其它金属的精炼，荧光体及颜料的制造，非铁金属的处理等场合。

锰 产生在干电池厂、非铁金属处理厂、催化剂生产厂、化学工厂。

铬 产生在合金制造工业、电镀、金属工业；催化剂生产厂、染料厂、印染厂、制革厂、合成化学厂。

铅 产生在蓄电池厂、铅室、铅管、铅皮线及颜料的制造厂等。

汞 产生在矿山、电解厂、乙炔及乙烯工业、颜料厂、农药厂、制药厂；此外，金属工业，精密机械工业等也有。

钒 因重油的燃烧及钒催化剂的分解而产生。

粉尘 以煤、石油工业为最多。此外，炼铁、炼钢、铁合金、水泥、石棉、石灰石、肥料^①等的煅烧以及有粉碎过程的工业方面会产生多种粉尘。

^① 这里肥料可能是指热法磷肥——译注。

目 录

第一章 氢	1
氢的氧化物	1
第二章 稀有气体	5
1. 氦	7
2. 氖、氩、氪、氙、氡	7
第三章 碱金属	8
1. 锂	9
2. 钠	11
3. 钾	24
4. 铷	30
5. 铯	30
参考文献	
第四章 铜、银、金	32
1. 铜	32
2. 银	37
3. 金	41
参考文献	
第五章 碱土金属	45
1. 铍	45
2. 镁	48
3. 钙	52
4. 锶	56
5. 钡	58
6. 镭	63
参考文献	

第六章 锌 族.....	65
1. 锌	65
2. 镉	72
3. 汞	75
有机汞化物	90
参考文献	
第七章 稀土族.....	92
1. 钪	99
2. 铈	101
3. 钇	105
参考文献	
第八章 硼 族	106
1. 硼	107
2. 铝	111
3. 镓	114
4. 铟	114
5. 铊	115
参考文献	
第九章 钛 族	118
1. 钛	119
2. 锆	121
3. 铪	123
参考文献	
第十章 碳 族	125
1. 碳	125
2. 硅	138
有机硅化物	143
3. 锗	156
4. 锡	156

有机锡化物	158
5. 铅	166
有机铅化合物	168

参考文献

第十一章 酸土金属	178
1. 钒	179
2. 铌	182
3. 钽	183

参考文献

第十二章 氮 族	185
1. 氮	186
氮氧化物	186
卤化氮	197
氮氢化合物	199
羟 胺	213
2. 磷	215
磷氧化物	216
卤化磷	217
磷 酸	218
有机磷酸酯	222
磷化氢	247
硫化磷	252
3. 砷	254
有机砷化物	260
4. 锑	273
5. 铋	279

参考文献

第十三章 铬 族	286
1. 铬	286

2. 钼	291
------------	-----

3. 钨	292
------------	-----

参考文献

第十四章 氧 族	296
----------------	-----

1. 氧	297
------------	-----

有机过氧化物	299
--------------	-----

2. 硫	305
------------	-----

硫氧化物	306
------------	-----

硫酸酯类	311
------------	-----

卤化硫	314
-----------	-----

硫化氢	317
-----------	-----

二硫化碳	320
------------	-----

氮化硫	324
-----------	-----

3. 硒	325
------------	-----

4. 碲	329
------------	-----

5. 钋	333
------------	-----

参考文献

第十五章 锰 族	336
----------------	-----

1. 锰	336
------------	-----

2. 铈	339
------------	-----

3. 铈	339
------------	-----

参考文献

第十六章 卤 族	341
----------------	-----

1. 氟	342
------------	-----

2. 氯	344
------------	-----

3. 溴	351
------------	-----

4. 碘	353
------------	-----

5. 砷	355
------------	-----

参考文献

第十七章 铁 族	357
1. 铁	357
2. 钴	363
3. 镍	366
参考文献	
第十八章 贵重金属	371
参考文献	

第一章 氢

氢(Hydrogen) H_2 , 分子量 2, 熔点 -257°C , 沸点 -252.5°C , 比重 0.069, 重度 0.08987 克/升。

在大气中存有痕迹量(0.00005%), 但也存在于火山喷气中, 在地面以上 2000~20000 公里的大气中其浓度在 95% 以上。无味、无臭、无毒, 浓度低时对人体无害, 但在浓度高而氧的分压又小时, 可以使人窒息而死。可是与其它气体相比, 氢的最为可怕的性质是它具有极大的易燃性和易爆性, 还没有由于氢中毒而死亡的报告, 但是由于氢而引起的火灾和爆炸事故是不断发生的。

关于氢的爆炸情况可参阅图 1-1, 在空气中氢含量在 4% 以下时即使有火焰和电火花也不会爆炸, 再者氢含量在 75% 以上时, 也不会爆炸。在空气中氢与氧反应生成水时所需要的理论空气量的组成为氢 29%、即空气为 21%, 但在最富有爆炸性的爆鸣气中氢的组成为 42%^①。

氢的氧化物

水(Water) H_2O ; 分子量 18.016, 熔点 0°C , 沸点 100°C , 比重 d_{4}^{20} 0.99998。

水是无味、无臭、无毒的代表物, 是最稳定的化合物。是生物维持生命所不可缺少的成分, 但是纯粹的水是不适于作饮料的。这是由于它能从动物体液中将无机成分(食盐及其它矿物质)抽提出来的缘故。也有因一时饮用大量(约 18 升)的水而致死的报告。

过氧化氢(Hydrogen peroxide) H_2O_2 , 分子量 34.02, 熔点

① 摘译自《公害と毒物・危険物》(总论编), 52~53, 昭和 47 年 4 月 15 日。

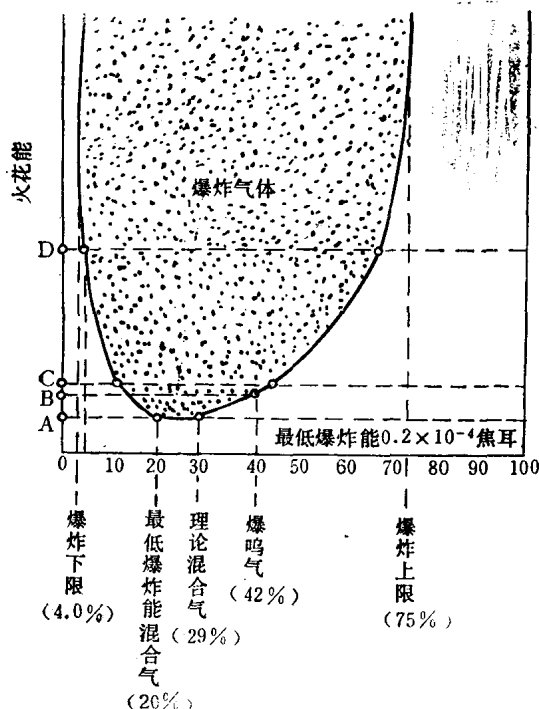


图 1-1 氢的爆炸界限^①

-17℃，沸点 152℃。

从化学方面看，具有使水进一步氧化后的结构，是强氧化剂。过去认为浓度为60%（衡分子百分数）时就是危险的，而现在，作为火箭燃料（氧化剂）制出了浓度为90%（重量）以上的产品。但是在常压下26%（衡分子百分数）以上的 H_2O_2 蒸气，在常温下不但遇到电火花，即便遇到普通杂质也会爆炸，固态的过氧化氢较液态稳定。如果液态过氧化氢中存有2~5%的有机物时就会发生猛烈的爆炸，而爆炸的火焰速度达 6500~7000 米/秒，这一速度与

① 摘译自《公害と毒物・危険物》（总论编），52~53，昭和 47 年 4 月 15 日。

最灵敏炸药中之一的苦味酸相等。但是浓度为90%的过氧化氢，虽向其中加入例如30%（容积）以上的丙酮，也不会发生爆炸，在图 1-2 中，当按过氧化氢为 50%、丙酮为 12%、水为 48% 的理论比混合时，其爆炸力最强，如果减少其中的过氧化氢含量，则爆炸速度就从最高的 7000 米/秒渐次递降到 750 米/秒以下。

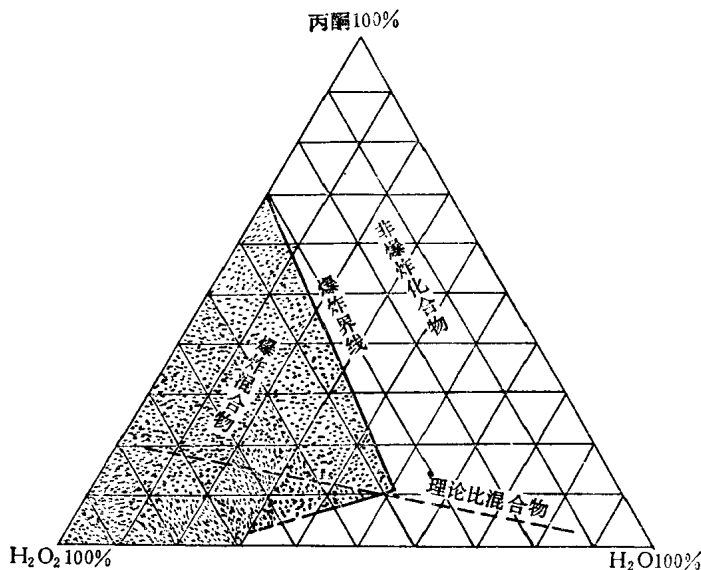


图 1-2 过氧化氢的爆炸组成

过氧化氢广泛用作氧化剂、漂白剂、杀菌剂，但对生物体来说，存在于生物体内的过氧化氢由于过氧化氢放氧酶的作用而立即分解，所以其杀菌作用较弱。往创伤面涂抹过氧化氢的作用一方面是杀菌，而更多是利用此时产生的氧气泡的机械净化作用。但是，在生产浓度为 90% 的过氧化氢工厂中，也有因过氧化氢蒸气雾而受害者，即使浓度为 7ppm，也可强烈刺激粘膜而引起咳嗽。在进行动物实验时，当浓度为 100ppm 时，可使豚鼠、土拨鼠在很短的时间内发生像臭氧中毒那样的肺水肿而死亡。对人体来

说，90%的过氧化氢除刺激皮肤外，还由于在空气中成微粒状飞散的过氧化氢进入眼内而引起瞳孔障碍。再者，据说在生产过氧化氢时发生的皮肤湿疹及哮喘是由于所用原料过硫酸铵或过硫酸钾而引起的。总之，浓度大的过氧化氢是有害的，工作场所最高容许浓度为1ppm。

过氧化氢和各种盐类直接加成可以制成较稳定的化合物。

过硼酸钠 (Sodium perborate) $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，分子量153.88，含活性氧22.15%。

过硼酸钠是过氧化氢和偏硼酸钠的加成产物。

过碳酸钠 (Sodium percarbonate) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ ，分子量157.042，含活性氧15.28%。

过碳酸钠是过氧化氢和碳酸钠的加成产物。

过磷酸钠 (Sodium perpyrophosphate, Ondal) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ，分子量334.06，含活性氧20.3%。

过磷酸钠是过氧化氢和焦磷酸钠的加成产物。

过脲 (Percarbamide) $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ，分子量94.063，含活性氧17.01%。

过脲是过氧化氢和尿素的加成产物。

上述化合物都易溶于水，并分离出过氧化氢，所以其毒性是由原来的盐和过氧化氢产生的，并不具有特殊的毒性。

第二章 稀有气体

一般所说的稀有气体或者惰性气体，系指中子、氦、氖、氩、氪、氙、钢射气、钍射气等在地面存在极少而缺乏反应性的不活泼气体的总称(表2-1)。这些气体都是无味、无色、无臭，除钢射气、钍射气、氡有放射性外，其余和氮一样都是惰性的，所以无毒。虽然浓度很高时，由于缺少氧气，而使人陷入精神不振及昏迷状态，但通常其麻醉性随原子量的增加而增加。

表 2-1 稀有气体

名 称	化学符号	原子量	熔 点 °C	沸 点 °C	比重	性 状
中 子 Neutron	Nn	1.0089				
氦 Helium	He	4.003	-272.6	-268.93	0.1222	用于医疗
氖 Neon	Ne	20.183	-248.6	-245.9	1.205	用于氖气管、绝缘验电器、高频验电器
氩 Argon	Ar	39.944	-189.3	-185.9	1.401	用于荧光灯、整流管等
氪 Krypton	Kr	83.80	-157.1	-153.2	2.155	用于荧光灯及其它特殊用灯泡
氙 Xenon	Xe	131.3	-111.8	-108.1	2.987	用作实验外科手术的麻醉剂
钢射气 Actinium-Enam- ation (Actinon)	An	219				

续表

名 称	化学符号	原子量	熔 点 °C	沸 点 °C	比重	性 状
钍射气 Thorium-Enam- ation (Thoron)	Tn	220				
氡 Radium-Enama- tion (Radon)	Rn	222.04	约 -71	-61.8	约 6	用于化学反应的开始， 镭、钍的测定及纤维的研 究，以及用于恶性肿瘤的 放射性治疗

稀有气体是一种无极性的球形结构，由于它们所占的必要空间和原子的变形性，即它们和溶剂的亲合力有差别因而它们对液体的溶解度也有所不同，氦的溶解度最小，而氙最大，但是由于像氦、氖、氩、氪那样原子量较大的稀有气体较氧和氮易溶于水中，所以在雨水中的含量较氧、氮稍多。再者，放射性气体因有放射能，所以其毒性和其它放射性物质是一样的。表 2-2 给出了它们的溶解度。

表 2-2 稀有气体及氧、氮在水中的溶解度(毫升/克)
(760毫米汞柱)

温度 °C	氦	氖	氩	氪	氙	氧	氮
0	0.00901	0.0120	0.0519	0.1067	0.234	0.493	0.04889
10	0.00865	0.0112	0.0395	0.0783	0.168	0.315	0.03802
20	0.00842	0.0106	0.0329	0.0605	0.121	0.215	0.03102
30	0.00834	0.0100	0.0281	0.0492	0.094	0.157	0.02608
40	0.00840	0.0094	0.0247	0.0471	0.079	0.122	0.02306
50	0.00858	0.0091		0.0372	0.051	0.097	0.02090
60	0.00887			0.0345	0.046	0.082	0.01946