# 自燃性和遇水反应性试剂的危害辨识与风险防控

(适用范围:使用自燃性和遇水反应性试剂的实验室)

啥?!都说水火不相容!竟然有东西遇到水之后会着火?

近期潮湿多雨,本学年以来实验室出现多起因氢化钠、氮化锂等自燃性和遇水反应性试剂使用、处置不当引发的自燃或冒烟事件,虽无人员受伤或财产损失,但使用于粉灭火器进行扑救的方式,触发烟感报警,易引起火情误判。

## 一、什么是自燃性和遇水反应性试剂?

(Recognize 识别危害:认识危险源固有的物理与健康危害)

以下对常见的自燃性和遇水反应性物质进行分类介绍:

## 1. 碱金属及碱土金属

此类金属化学性质极为活泼,与水或潮湿空气剧烈反应生成氢气并放热,极 易引燃。

典型物质: 锂、钠、钾、钾钠合金、铷、铯; 钙粉、镁粉等。

特性与管控:通常浸没在煤油、石蜡油或密封于惰性气体中保存。

## 2. 金属氢化物及复合氢化物

强还原剂, 遇水剧烈反应放出氢气。

典型物质: 氢化钠、氢化锂铝(四氢铝锂)、氢化钙。

特性与管控:对湿气极度敏感,需严格密封干燥储存。

## 3. 烷基锂及有机金属试剂

高活性有机金属化合物,对空气和水分敏感,部分在空气中可自燃。

典型物质:正丁基锂、叔丁基锂、甲基锂(格氏试剂如苯基溴化镁也属此类,但活性稍低)。

特性与管控:通常在惰性气氛或烷烃溶液中储存和转移,操作要求极高。

### 4. 金属烷基化合物

包括广泛用于催化的主族和过渡金属有机化合物。

典型物质:三甲基铝、三乙基铝、二乙基锌。

特性与管控: 高度自燃性, 必须在无水无氧条件下操作。

## 5. 活泼金属粉末

因其巨大的比表面积, 反应活性远高于块状金属。

典型物质: 雷尼镍催化剂、镁粉、铝粉、锌粉、铁粉。

特性与管控: 在空气中易形成爆炸性混合物, 需远离火源和氧化剂。

## 6. 金属羰基化合物

毒性高, 部分在空气中可缓慢分解并自燃。

典型物质: 五羰基铁、四羰基镍。

特性与管控:兼具毒性和自燃性,需在通风橱内谨慎操作。

## 7. 非金属卤化物及酸卤化物

强烈亲水性物质, 遇水发生剧烈水解反应, 生成腐蚀性酸雾并放热。

典型物质:三氯化磷、五氯化磷、氧氯化磷、二氯亚砜。

特性与管控:此类是典型的遇水反应试剂。它们本身可能不直接自燃,但剧烈反应放热足以引燃周围可燃物,并产生有毒腐蚀性烟雾。储存必须与水源、碱类和活泼金属隔离。

## 8. 自燃性非金属及其氢化物/烷基物

典型物质: 自燃单质: 白磷(黄磷)。

自燃气体: 硅烷、磷化氢、乙硼烷、砷化氢。

自燃液体/固体:三乙基硼、三丁基膦。

特性与管控:气体需使用特气系统和严格的检漏措施;白磷需在水中保存;液体和固体需惰性气体保护。

### 9. 其他强碱性物质

典型物质: 氨基钠、氨基钾。

特性与管控: 既是强碱, 也对水分敏感, 遇水反应生成氨气和腐蚀性碱液。

## 二、使用自燃性和遇水反应性试剂会有哪些风险?

(Assess 评估风险:结合具体操作评估风险等级)

这类试剂通常具有极高的化学活性,其核心风险在于对水(包括空气中的湿气)和/或氧气的敏感性。一旦接触,极易发生剧烈反应,过程往往急速放热。此过程不仅可能直接引燃反应体系,其释放的热量更足以点燃反应中产生的易燃气体(如氢气、烷烃等),从而引发火灾甚至爆炸。

除燃烧风险外,部分反应会副产有毒或强腐蚀性物质(如卤化氢、磷化氢、腐蚀性碱液等),存在导致人员中毒、化学灼伤及实验设备损坏的次生危害。值得注意的是,许多反应具有瞬间爆发的特性,且反应产物的危害可能远超试剂本身,因此任何操作不当都可能引发连锁式安全事故。

## 三、如何做好自燃性和遇水反应性试剂的全流程风险防控?

(Minimize 最小化风险:采取一切有效措施将风险降至最低)

(一) 危险源的防控措施

防控层级一:消除与替代

在实验设计阶段,首先评估是否必须使用此类高危试剂。能否找到更安全、更稳定的替代试剂或合成路线?

例如,在某些还原反应中,是否可用稳定的硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>,虽也遇水反应但较 NaH 温和)或在醇中稳定的还原剂替代氢化钠?

### 防控层级二: 工程控制

工程控制是在人与危险源之间增加物理隔离措施, 这是防控风险的关键手段。

尽可能在手套箱中使用自燃材料:对于自燃性和遇水反应性试剂,必须在手套箱中称量、使用、淬灭。手套箱可以有效隔绝水分和氧气。

当使用通风柜操作时,请确保玻璃悬窗尽可能降低,以便在发生剧烈反应时能够阻挡火情、试剂喷溅或爆炸的玻璃碎片。

### 防控层级三:管理控制

管理控制是通过制定规章制度、操作规程和应急预案,明确人员职责与操作 要求,从管理层面降低自燃性和遇水反应性试剂使用风险的重要手段。具体包括 以下方面:

- 1. 试剂采购管理: 仅购买必要的最小包装量或使用实验所需最低数量。
- 2. 人员培训与风险告知: 所有涉及自燃性和遇水反应性试剂操作的人员必须接受安全培训。培训内容应包括试剂特性、潜在危害、应急处理方法及事故案例等。人员须在理解并掌握相关风险后方可进行操作。
- 3. 标准操作规程 (SOP) 的制定与执行:实验室应针对具体使用的自燃性和 遇水反应性试剂制定详细的标准操作规程,涵盖试剂的称量、转移、反应设置、 后处理及废弃物处置等环节。对于遇水、氧剧烈反应的试剂,SOP 中必须明确要 求在无水无氧环境下操作。
- 4. 操作过程的规范化:实际操作必须严格遵循 SOP。操作区域应清除可燃物,确保实验环境安全。涉及高风险试剂(如叔丁基锂)时,应使用氮气球、带有长

针头且具备漏液保护功能的密封注射器、耐压玻璃器皿及可靠的密封接头等;注射器等工具必须保持干燥并经惰性气体处理。操作前应确认系统气密性,并使用适当的惰性气体吹扫。

- **5. 储存管理的具体要求:**按照化学品技术说明书(SDS)中的建议储存反应性物质。
  - (1) 惰性气体填充的干燥器或手套箱可能是大多数物料的合适存储场所。
- (2) 确保在储存材料期间,容器内有足够的保护性溶剂、油类、煤油或惰性气体。
- (3) 储存时应严格区分性质相抵触的化学品,确保自燃性和遇水反应性试剂与水源、酸类、氧化剂等有效隔离。
- (4) 如果易燃或遇水反应的试剂是通过专门设计的运输、储存或分配容器接收的, 应确保该容器的完整性得到维护。
  - (5) 切勿将过量化学品返回原容器。
  - (6) 少量杂质进入容器可能导致火灾或爆炸。
  - (7) 确保对不相容化学品进行二次隔离和分类存放。
- 6. 高风险操作的"双人监督"制度: 在处理较高危害的化学品, 尤其是高度反应性/不稳定材料时, 绝对不要单独操作。实验室中其他在场人员必须经过适当的培训, 了解操作中的危害以及具体的应急程序。
- 7. 实验前的安全确认:操作人员应在实验前查阅相关安全数据表,全面了解试剂的理化性质和危险性。准备阶段应确认所需防护设备、实验装置及应急器材完好可用,确保实验在受控条件下进行。

### 防控层级四:个体防护

- 1. 使用危险化学品时,至少应佩戴安全眼镜,穿着实验服、长裤和无孔材料制成的能够完全遮盖脚部的鞋,最好是皮革。
- 2. 只要有可能发生爆炸或剧烈的化学反应,就应使用防护罩以及更安全的个人防护装备(如面屏和厚手套)。
- 3. 穿纯棉材质的实验服外套或围裙(具有阻燃效果的更好),衣服起火时可以快速脱下;请勿选择在发生火灾时会熔化并粘附在衣服/皮肤的材质(如聚酯纤维)。
  - 4. 在处理危险化学品或接触可能被污染的表面时,应佩防护手套。
  - 5. 护目镜(密合性更好的化学眼罩)适用于可能发生飞溅或喷射的工艺过程。
- 6. 对于通过皮肤接触/吸收具有毒性的危险化学品,如果可以预见化学品与身体/皮肤接触的情况,则应额外穿戴防护性衣物(例如面罩、围裙、长袖套)。

## (二) 危险废弃物规范处置

很多实验室的小事故,常常出现在废弃物的处置环节。此类试剂的废弃物应通过缓慢、可控的化学反应,消耗掉其反应活性,使其转化为无害或低危物质。

#### 常用淬灭方法:

- 1. 反应末期,一定要淬灭活性物质;后处理过程中,要注意一定要增加淬灭步骤,将活性物质反应完全。使用后的空容器应先用惰性干燥的兼容溶剂冲洗三次;冲洗后的溶剂也必须进行中和或水解处理。冲洗溶剂必须在惰性气氛下添加到容器中,并移除。任何含有反应性材料残留物的容器都不得暴露在空气中。
- 2. 任何未使用或不需要的反应材料必须转移到适当的反应烧瓶中,并在适当冷却下进行水解和/或中和,以淬灭这些材料。锂、钠、钾等固体碎屑,可以将

金属碎屑放在装有石蜡油的烧杯中,在冰浴条件下磁力搅拌,使用分液漏斗缓慢滴入乙醇,使其缓慢反应;也可搭建反应体系,将锂、钠、钾等固体碎屑放在烧瓶底部,缓慢滴入无水乙醇与液体石蜡或正庚烷的混合溶液(混合比例1:1);少量氢化钠,可以少量多次投入无水乙醇中反应;持续搅拌和冰浴,直到没有气泡产生(氢气释放完毕),并且固体物质完全溶解,确保反应完毕。注意在通风柜内进行,确保通风正常。

4. 锂、钠、钾等固体碎屑,也可收集在装有液体石蜡或煤油的瓶中,上交学院按照危险废物处理。含有此类试剂的废弃电池按照危险废弃物上交。反应后的溶液通常不再具备遇水反应性,可以作为含醇的卤代废物或有机废物,交由有资质的危废处理公司处理。

5. 用于切割、移取的工具可以使用无水乙醇进行处理。

将锂、钠等活泼金属碎屑,通过小量、多次投入无水乙醇或异丙醇淬灭的传统方法,其安全性不如以上方法,不建议在实验室内使用;而将醇倒入锂、钠等活泼金属碎屑上的做法,更是错误!严禁用水直接淬灭!

对于其他具有特殊淬灭需求的试剂,应遵照其 SDS 或相应的 SOP 要求进行。

四、使用自燃性和遇水反应性试剂可能发生哪些事故,应当如何应急处置? (Prepare 准备应急:为可能发生的事故做好充分准备)

## (一) 试剂火情应急处置

大声呼救,让同伴知晓并启动应急响应。如果在通风柜中起火,应将通风柜玻璃悬窗降至最低,并关闭通风。

首选大量干燥消防沙扑救,其次可选择灭火毯覆盖方式扑救,再其次可选择 D类金属火灾灭火器扑救。 严禁使用水、二氧化碳或常规 ABC 干粉灭火器。水会加剧反应,二氧化碳对高温金属火无效,常规干粉灭火器强大的喷射力会吹散燃烧物,引发粉尘爆炸或扩大火势,烟尘还会引发烟感报警。

### 报警与疏散:

火情发生后,应第一时间拨打保卫处 24 小时值班电话(八里台 23508962 津南 85358962),为校内灭火救援力量到达现场争取时间;同时按照学院和实验室应急预案要求,及时报告实验室安全员,逐级上报课题组、学院;火情失控时,可直接拨打 119 报警,有人员受伤要及时拨打 120。

发生火情时,所有人员应撤至安全位置,协作扑救、上报;火情失控时,应迅速通过安全通道疏散至集合点,清点人数。

## (二) 火已及身的应急处置

使用易燃试剂的实验室(包括经常使用乙醇的),实验人员实验期间应尽量选择阻燃或纯棉且带按扣的实验服,自身衣物也尽量选择纯棉,鞋应能够完全保护脚部(洞洞鞋和网眼鞋都不行);实验服选择按扣(现有纽扣实验服可以进行改造,可网购小工具),因为按扣能够在更短的时间内脱下,避免火已及身情况下,因实验服无法脱掉,造成烧伤。严禁选择聚酯纤维含量高的实验服或衣物,此类衣物燃烧易产生熔滴,粘结皮肤,造成二次伤害。

- 1. 如果您的衣服或皮肤上着火,应尽快脱去起火的衣物;如无法快速脱除或应急喷淋或水源在几米范围内,可自行或由其他人员协助尽快用水扑灭明火。
  - 2. 如果周边没有易燃物、尖锐物,也可以采用"停-倒-滚"原则迅速灭火。 "停-倒-滚"原则:停止、躺下、滚动(Stop, Drop and Roll) 停止(Stop):如果发现衣物着火,立即停止任何动作。

躺下(Drop): 迅速安全地躺到地面(周边不可有易燃物)。

滚动(Roll): 在地面上来回滚动以扑灭火焰,尽量用手保护脸部避免烧伤。 其他人员可以用水协助扑救,或使用灭火毯覆盖,避免使用灭火器(防冻伤)。

以上脱衣、用水灭火、"停-倒-滚"、灭火毯扑救等方式并无哪个更优的区别,关键时刻以快速、有效为准,可以同时采用多种方式灭火。

安全实验,科研创新才能行稳致远!请各课题组负责人组织成员进行学习与讨论,并结合本实验室的具体试剂,制定更具针对性的 SOP。欢迎师生认真研究用到的一些具有特殊危险特性的试剂的危害,并将其规范使用、储存、废弃处置等方法整理为专项 SOP 发到 jsaqk@nankai.edu.cn,对于高质量 SOP,可赠送一副高级安全眼镜(想领奖,可不要忘记留下联系方式哦)。以上内容如有错误,也请大家批评指正。让我们一起努力,共同维护安全的实验环境。

## 实验室安全进组会培训记录 (可仅扫描此页上传)

讲解人	
讲解时间	
参与培训	
人员签名	

## 实验室安全进组会学习资料上传位置

