



醋酸乙烯酯 安全操作指南

2019年3月

VINYL ACETATE
COUNCIL
(醋酸乙烯酯理事会)

目录

前言	iv
鸣谢	v
指南概述	1
1. 醋酸乙烯酯单体的特征	4
1.1. 危害性质	4
1.1.1. 可燃性	4
1.1.2. 反应性	4
1.1.3. 健康影响	5
1.1.4. 环境影响	5
1.2. 危害通识	6
1.2.1. 概论	6
1.2.2. 危险分类	7
1.2.3. 安全数据表	9
2. 工作场所安全、个人防护装备、急救	11
2.1. 工业卫生	11
2.1.1. 职业接触限值	11
2.2. 个人防护装备	12
2.2.1. 防护装备的提供与使用	12
2.2.2. 呼吸防护	13
2.2.3. 手与皮肤防护	14
2.2.4. 足部防护	15
2.2.5. 眼睛防护	15
2.2.6. 头部防护	15
2.3. 急救处理	15
通用信息	16
特别危害	16
3. 醋酸乙烯酯单体的储存、运输及操作	17
3.1. 储存考虑因素	17
3.1.1. 散装与罐装储存	17
3.1.2. 维持与估定散装储存的抑制剂浓度	17
3.1.3. 容器与圆桶储存	19
3.2. 运输分类与法规	19
3.3. 驳船、铁路罐车与公路罐车散装运输的装卸	20
3.4. 运输容器在路途中受损	22
3.5. 卸载到储罐中	22
3.5.1. 储罐排气操作	22
3.5.2. 软管	23
3.5.3. 取样	23
3.6. 储罐与设备清洁和修理	23
3.6.1. 人员准备	23
3.6.2. 储罐与设备的准备	24
3.7. 设备维护*	24
3.8. 蒸气与废物处置的管制	24
3.8.1. 空气污染管制	25
3.8.2. 向通航水域的排放	25
3.8.3. 废物处置	25
4. 醋酸乙烯酯单体操作的危害分析与应急计划	26
4.1. 应急计划	26
4.2. 风险管理与工艺安全法规	26
4.3. 应急响应计划：急性吸入指导值	27
5. 管理紧急事件	28
5.1. 火灾与爆炸	28

5.1.1.	火灾预防	28
5.1.2.	灭火	29
5.2.	无控聚合	29
5.3.	泄漏管理	30
5.4.	环境释放报告	31
参考资料	33
附录一：散装储存设计	36
1.	建筑物设计	36
2.	储罐构造与位置	36
3.	储罐设备	37
3.1.	温度测量装置	37
3.2.	紧急排气口—泄压装置	38
3.3.	减少大气排放	38
3.4.	液罐顶部空间考虑因素	38
3.5.	阻火器	38
3.6.	溢出保护	39
3.7.	液位测量与控制	39
3.8.	泵机	39
3.9.	管道	39
3.10.	阀门	40
3.11.	垫圈	40
3.12.	过滤器	40
3.13.	储罐管道泄漏的防止	40
3.14.	储罐示意图	41
附录二：指南中使用的缩写词	42
附录三：醋酸乙烯酯单体的一般性质	46
附录四：2016 版《应急响应指南》(Emergency Response GuideBook)中的 129 号指南和 130 号指南	47
附录五：	51

前言

醋酸乙烯酯单体（VAM）是一种用量很大的化学品中间体，用于制造聚醋酸乙烯酯或醋酸乙烯酯共聚物。这些聚合物是许多工业产品与消费产品及其他聚合物的基本原料。在适当的操作条件下，VAM 能被安全地储存、运输和进行其他管理。然而倘若管理不当，VAM 能够导致严重的火灾、爆炸和（或）健康危害。

美国醋酸乙烯酯理事会（Vinyl Acetate Council，简称 VAC）制作了本《安全操作指南》，以促使 VAM 被安全并负责的操作与使用。本指南主要供北美读者参考，但也包括了与其他一些地区相关的分类、接触限值及运输法规的信息。此本更新后指南中包括的信息系基于 VAC 会员目前推荐的程序，并且反映了 VAM 安全操作、储存及运输的最佳实践。本指南取代《醋酸乙烯酯：安全操作指南》的之前全部版本。

本指南的目的是在给操作、运输、加工或可能接触到 VAM 的操作人员提供培训、安全数据表（SDS）、产品标签时作为补充资料来使用。读者还包括负责执行安全管理的安全、工程和健康专业人士。除了本指南，还有许多需要遵循的国家、地区及当地法规。在操作 VAM 前应参考所有此类文件。

本文件的任何或全部内容没有任何明示或默示的担保或保证，并且 VAC 或其会员不承担任何法律责任。本指南并不意图用作法律规定或补救的陈述。尽管 VAC 相信本指南中包含的信息现行有效且准确，请总是参考供应商的安全数据表；产品标签及其他安全操作说明，取得最新的建议。操作 VAM 的所有人都有责任尊重专属权利和遵守全部现行法律。请咨询法律顾问和（或）有关的政府部门，确保遵守当地、地区、国家及国际法律和条例。

Vinyl Acetate Council
(醋酸乙烯酯理事会)
1250 Connecticut Avenue, NW, Suite 850
Washington, DC 20036
202-539-4100
info@vinylacetate.org

鸣谢

本《醋酸乙烯酯安全操作指南》系由醋酸乙烯酯理事会制作；该理事会是由北美醋酸乙烯酯单体制造商、加工商及用户组成的非营利协会。下面列出了醋酸乙烯酯理事会目前在北美洲制造醋酸乙烯酯的会员公司。如需关于本指南内容的任何附加信息或澄清，请洽您所产品的制造公司。



Celanese Corporation

运输紧急联络电话：800-424-9300

产品信息：800-835-5235

www.celanese.com

www.chemvip.com/index/products_index/all_products/all_products_acetyls/product-vinyl-acetate.htm



The Dow Chemical Company

北美：800-447-4369

欧洲：+800-3694-6367

亚太地区（除中国外）：+800-7776-7776

中国：+800-600-0015

全球其他地区：989-832-1560

www.dow.com

www.dow.com/VAM



Kuraray America, Inc.

+1-800-423-9762

info@kurarayamerica.com

紧急联络电话 - CHEMTREC:

美国境内：+1-800-424-9300

美国境外：+1-703-527-3887

<http://www.kuraray.us.com/>



LyondellBasell Acetyls, LLC

联系：713-209-7000

24 小时紧急联络电话：800-245-4532

www.lyondellbasell.com

指南概述

使用本指南

在使用或操作醋酸乙烯酯单体 (VAM, Vinyl Acetate Monomer) 前, 请阅读安全数据表 (SDS, Safety Data Sheet) 及供应商提供的任何其他资料。本指南意图与制造商的信息共同使用。

第 1 节 — 醋酸乙烯酯单体的特性

本指南的第 1 节包含对 VAM 性质的概述, 包括其危害:

- 高度易燃
- 蒸气可能引发闪火
- 倘若发生交叉污染, 倘若聚合抑制剂耗尽, 或者倘若与热、辐射、氧化物质或强酸或碱接触, 可能自发聚合, 进而造成发热、VAM 的快速蒸发、以及可能的容器破裂或爆炸
- 可能引起皮肤、眼睛及呼吸系统刺激
- 吸入有害
- 可能的致癌危害。实验动物的寿命周期吸入和高浓度经口接触曾导致鼻和上消化道 (接触部位) 癌症。当接触超过浓度阈值, 从而让身体组织的防御机制无法应付时, 可能出现肿瘤。

第 2 节 — 工作场所安全、个人防护装备、急救

第 2 节涵盖与工作场所培训和安全相关的事项, 包括 VAM 的适用个人防护装备 (PPE, Personal Protective Equipment) 和急救措施。

VAM 的 PPE 要求将因可能的接触情况与作业活动不同而异。对 PPE 的正确使用需要有足够的培训。任何遭到 VAM 污染的衣服应及时除去, 由合格的内部或名誉良好的外部工业清洗服务单位加以净化, 或者予以适当处置。受到污染的皮制品, 例如皮鞋、皮衣、皮带或表带, 应得到适当弃置, 因为皮革无法完全净化。

急救

倘若吸入, 转移到新鲜空气中。如果呼吸困难请输氧。如果呼吸停止请进行人工呼吸。立即与急救人员或医生联系。可能出现呼吸道刺激、支气管炎、肺炎或延迟的肺水肿。

倘若与皮肤接触, 立即除去受污染的衣服和鞋袜。用水和肥皂 (如果有) 清洗受影响区域至少 15 分钟。如果在彻底清洗后刺激与疼痛持续不退, 打电话与急救人员或医生联系。

倘若与眼睛接触，除去隐形眼镜(如果有戴)，立即用大量的室温水冲洗眼睛至少 15 分钟。立即与急救人员或医生联系。

倘若摄取，喝水加以稀释。请勿催吐，以免吸入肺脏。立即与急救人员或医生联系。

倘若发生热灼伤，立即用凉水尽可能长时间地冷却受影响的皮肤。请勿除去粘连在皮肤上的衣服。保持伤员温暖与平静。立即与急救人员或医生联系。

第 3 节 — 醋酸乙烯酯单体的储存、运输及操作

第 3 节涵盖散装 VAM 的安全储存、运输及操作，包括储罐条件（例如温度和抑制剂水平监测），以及正确的装卸作业。

VAM 与其他化学物质的交叉污染，尤其是氧化物质或强酸或碱类，可能导致自发聚合和起火。VAM 应远离热源、火花及火焰储存。与热、阳光、紫外光或 X 光的长时间或强烈接触也可能导致自发聚合。

第 4 节 — 醋酸乙烯酯单体操作的危害分析与应急计划

第 4 节涵盖危害分析与应急计划的考虑因素，包括工艺安全管理（PSM, Process Safety Management）和风险管理计划（RMP, Risk Management Plan）。

第 5 节 — 管理紧急事件

第 5 节提供关于管理紧急事件的信息，包括泄漏、灭火、对无控聚合的反应、以及释放报告。

倘若发生泄漏，消除引燃源。除经过适当培训且穿着正确装备的应急人员外，未受保护的人员需从有关区域撤离。在该区域得到清洁前提供充分的通风。

如果起火，使用 CO₂ 或干粉扑灭小火（可用手提灭火器扑灭的火情）。使用抗溶水成膜泡沫扑灭大火。喷水或水雾对于完全扑灭 VAM 火灾可能无效，但能够冷却火场内的建筑和容器。请勿使用高速水流，因为 VAM 会漂浮在水上，水流可能扩大火灾范围。如果有与烟雾、蒸气或燃烧产物接触的可能性，穿全套个人防护装备和使用配有全面罩的自给式呼吸器（SCBA），面罩应以加压供气或采用另一种正压方式。

参考资料

附录

附录一：设计 VAM 操作与储存设施和作业中使用的信息。

- 附录二： 缩略语的清单。
- 附录三： VAM 的一般性质表。
- 附录四： 出自美国运输部、加拿大运输部及墨西哥交通与通信部制作之 2016 版《应急响应指南》(ERG, Emergency Response Book) 的 VAM 建议指南（129 号指南）。读者应在 ERG 网站上查看有无较新版本。
- 附录五： Several example methods for using liquid chromatography to analyze for the level of hydroquinone in vinyl acetate monomer. Liquid chromatographic (LC) methods are recommended for the analysis of VAM that has exceeded its storage time or when the presence of soluble polymer is suspected.

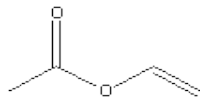
1. 醋酸乙烯酯单体的特征

醋酸乙烯酯单体（VAM, Vinyl Acetate Monomer）是一种可部分溶于水的易燃、反应性无色液体，少量时具有某种水果甜香，但浓度较高时则气味可能变得激烈和刺激。VAM 通常用标记清晰的散装容器运输和储存。

VAM 属于化学品中间体，用于生产多种聚合物或共聚物，这些聚合物（共聚物）用于制造领域广泛的工业品和消费品。VAM 没有直接消费用途。

化学名：醋酸乙烯酯
常用名：醋酸乙烯酯
别名：乙酸乙烯酯；
醋酸乙烯；
醋酸乙烯酯单体
乙烯基乙酸酯
CAS 名称：Ethenyl Ester Acetic Acid
CAS 注册编号：108-05-4
化学式： $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$

化学结构：



1.1. 危害性质

1.1.1. 可燃性

VAM 的闪点低于 37°C，因此属于“易燃”液体。当在室温下与空气混合时，VAM 能够形成易燃蒸气。此蒸气重于空气，并且可能长距离流动至引燃源，例如火焰或电火花，然后发生回火（见第 1.2.2 节关于可燃性分类的信息）。

1.1.2. 反应性

VAM 属于活性分子。若不加以抑制，或者倘若未遵守适当的操作与储存注意事项，VAM 能够不可控制地聚合。VAM 在运输时往往加有聚合抑制剂，通常为氢醌（HQ, hydroquinone）。经过适当抑制后，VAM 在推荐的储存条件下是稳定的。与热、阳光、紫外光或 X 光的长时间或强烈接触可能导致聚合。与胺、强酸、碱、硅石、矾土、氧化剂（例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢）或聚合反应引发剂接触也可能引发自聚反应。此聚合过程中产生的热量和压力能够让排气不足的容器破裂，导致液体泄漏、蒸气生成甚至酿成火灾。

关于 VAM 储存条件与抑制剂浓度的信息请参阅第 3 节。

VAM 在水中会水解。此反应的性质并不激烈，因此不属于危险反应。尽管由于 VAM 会发生聚合并能与其他化学物质反应而被美国消防协会（NFPA, National Fire Protection Association）归入不稳定性第二类（NFPA 菱形的黄色部分 — 见第 1.2.2 节），然而此分类及其相关的警告并不适用于 VAM 与水混合的情况。

1.1.3. 健康影响

如同所有化学物质一样，由接触 VAM 而产生的健康影响在很大程度上取决于接触浓度和持续时间。VAM 对上呼吸道、皮肤及眼睛有刺激性，因此应避免与蒸气和液体接触。气味感知阈值据报导约为 0.5 ppm。VAM 与眼睛接触会引起刺激和红肿。据报告，在 21 ppm 的 VAM 蒸气浓度下会对眼睛有无法忍受的刺激性，但在大约 5-10 ppm 浓度时并不会发生此种状况。VAM 不属于皮肤致敏物质。

基于实验动物研究，就所有接触途径而言，VAM 被认为是低急性毒性物质：大鼠的口服 LD50 估计为 2500~3500 mg/kg，大鼠的吸入 4 小时 LC50 介于 14~15 mg/l，兔子的经皮 LD50 >5000 mg/kg。当低于致命接触浓度时，对 VAM 的单次或重复接触可能造成上呼吸道组织刺激或受损。在重复剂量研究中，在不超过小鼠和大鼠 50 ppm 的接触浓度下未观察到有害作用。

在两代饮水研究或接触到 VAM 的妊娠大鼠中，未观察到选择性生殖或发育毒性；未观察到影响的浓度水平分别为饮水中 1000 ppm，空气中 200 ppm。

终生饮水接触或吸入接触 VAM 在实验动物中显示出致癌作用。肿瘤位于跟 VAM 直接接触的组织（吸入为鼻子和上呼吸道，摄取为口腔、食道及胃）。相信存在某种基于阈值的肿瘤机制，其关键事件之一涉及到组织的羧酸酯酶把 VAM 转换成乙醛和醋酸。乙醛在环境中无所不在，并且在身体内作为食物代谢的副产物有低水平存在。倘若超出 VAM 的阈值接触浓度，乙醛可能超出背景水平地积累。乙醛也有致突变性，并且被认为是引起与 VAM 关联的生殖毒性的媒介。然而，汇集的证据表明，当 VAM（和乙醛）的浓度水平低于实践浓度阈值（欧盟 2008a，加拿大 2009）时，应不会产生致癌性。职业接触限值（见第 2.1.1 节“职业接触限值”）均低于实验动物产生肿瘤的阈值浓度水平（EU 2008b）。因此，在高接触浓度下观察到的肿瘤不认为对通常使用条件下的人类有意义。

国际癌症研究机构（IARC, International Agency for Research on Cancer）基于其对乙醛的分类，已把 VAM 列入第 2B 组致癌物质，即“怀疑对人类致癌”的物质。分类自 1995 年以来未重新评估。

1.1.4. 环境影响

倘若释放到环境中，VAM 会在所释放进入的环境相中分散。

倘若释放到大气中，VAM 倾向于留在大气内，于此经由光化学途径快速降解。VAM 的大气半衰期据计算为 0.6 日。VAM 在释放进入土壤或水中后可能会有一定挥发。

倘若释放到水中，VAM 主要在水中分散，并于此水解。VAM 的水解半衰期据估计在 pH 7 和 25°C 的条件下约为 7 日，水解产物为醋酸和乙醛。一般说来，碱性条件会加快水解。VAM 应不会被沉积物或土壤大量吸收。

VAM 易于通过厌氧或需氧的机理来完成生物降解。VAM 也可能在土壤和沉积物中发生生物和非生物水解。淤泥、土壤及废水处理设施中的微生物能够利用 VAM 作为碳源，因此 VAM 易于生物降解。转化率在需氧条件下较高。厌氧和需氧生物降解途径的产物为乙醛（暂态）和醋酸（最终）。使用一株细菌曾经获得 12 小时的需氧转化半衰期，而在某种无菌介质中 VAM 的非酶水解半衰期经测定为 60 小时。

VAM 据认为对水生生物有毒。对 *Daphnia magna* 的急性毒性（EC₅₀）数值范围从 12.6 mg/L（48 小时）到 24 mg/L（24 小时）。就藻类而言，对 *Pseudokirchneriella subcapitata* 基于生长速率的急性水生毒性（ErC₅₀）为 12.7 mg/L（72 小时）。就鱼类而言，对 *Carassius auratus*、*Lepomis macrochirus* 及 *Pimephales promelas* 等物种于 96 小时的急性毒性（LC₅₀）范围介于 18~44 mg/L。对其他鱼类在多个时间区段（介于 24~96 小时）的进一步测试确定 LC₅₀ 数值介于 14~18 mg/L。对淡水鱼（*Pimephales promelas*—黑头呆鱼）曾用 0.16 mg/L 的接触 34 天后未见效应浓度（NOEC）评估慢性毒性。

鉴于 VAM 易于生物降解及其低急性水生毒性，VAM 不具有显著的环境或生态毒理学风险（EU 2008a，加拿大 2009）。

VAM 的生物积累（即化学物质相对于其在稳态条件下的环境浓度于生物体内浓度的增加）不太可能。在欧盟（EU）和加拿大，VAM 都未归入环境危害或环境中持久、生物蓄积性和毒性化学物质（PBT）（EU 2008a，加拿大 2009）

1.2. 危害通识

1.2.1. 概论

为了让工人、紧急救援人员及公众知晓与化学品相关的潜在危害，世界各地都有危害通识规定。在美国，化学品需要遵从美国职业安全与健康管理局（OSHA, Occupational Safety & Health Administration）《危害通识标准》（《美国联邦法规汇编》（CFR, Code of Federal Regulations）29 CFR 1910.1200）的标签规定，以及运输部（DOT, Department of Transportation）的运输标签与揭示牌规定（DOT, 49 CFR 172.400）。加拿大与欧洲联盟也

有相应规定；加拿大为《工作场所危害品信息系统》(WHMIS)，欧洲联盟为《物质与混合物的分类、标记及包装（CLP, Classification, Labeling, and Packaging）条例》，EC 1272/2008。

《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS, Globally Harmonized System) (目前发行的是第6版，UN 2015)的制定，为世界各地的化学品分类与标记提供了共同的依据。GHS 已在美国、加拿大及世界其他地方实施。在欧盟，GHS 经由 EC 1272/2008 条例（见上）实施。美国也已经由《危害通识标准》(OSHA, 2012) 实施 GHS。

请向供应商征询适当的标记信息。

1.2.2. 危险分类

危害通识程序规定，有关物质的危害必须分类和使用特定警示符号或安全术语。下面给出多个不同地区的一些 VAM 危险分类信息，完整的信息请查阅 SDS。下表列出了依照《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS, Globally Harmonized System) (第6版，UN 2015) 公认分类：

分类	类别	风险标识	定义
易燃液体	2	H225	高度易燃液体和蒸气
急性毒性	4	H332	吸入有害
特异性靶器官系统毒性，一次接触	3	H335	可能引起呼吸系统刺激
致癌物	2	H351	怀疑致癌
慢性水生毒性	3	H412	对水生生物有害并具长期持续效应

美国的危险分类

VAM 由若干美国（州和联邦）涵盖有毒、化学及火灾危害的条例与计划加以规范。以下是一些常用的 VAM 危险分类。

《应急计划和社区知情权法》（Emergency Planning and Community Right-to-Know Act）第 311 节和 312 节：

急性： 是
慢性： 是
起火： 是
反应性： 是
压力： 否

VAM 在下列法规中列名：

- EPCRA 第 313 节，《有毒物质排放目录》（TRI, Toxics Release Inventory）
- 《清洁空气法》(Clean Air Act)第 112(r)节
- 《全面环境响应、补偿及责任法》(CERCLA, Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act) 危险物质
- EPCRA 第 302 节极度危险物质 (EHS, Extremely Hazardous Substance)

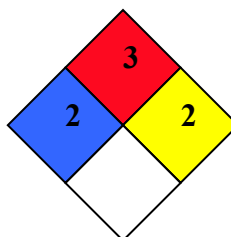
美国政府工业卫生学家协会（ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists）已把 VAM 定性为“A3”致癌物 — 已证实的动物致癌物，对人类的相关性未知。

美国运输部条例规定 VAM 的容器上须带有红底菱形标签，其上显示火焰符号并带有“Flammable Liquid”（易燃液体）字样和数字 3，表示其危险类别为易燃液体（49 CFR 172.419(a)）。



美国消防协会（NFPA）的 VAM 危害、反应性、可燃性标签和分类如下所示：

易燃！



警告 易燃液体，闪点低于 100°F（37.78°C）

警告 吸入或吸收可能有害

警告 高温高压下有剧烈化学变化

关于 VAM 具体危害的信息请参阅第 1.1 节“危害特性”。

欧盟危险分类

除前面反映的 GHS CLP 分类外，下列欧盟防范说明亦适用于 VAM：

欧盟防范说明

P201	使用前取得特别说明
P202	阅读并理解所有安全预防措施前不得操作
P210	远离热源、高温表面、火花、明火及其他引燃源。禁止抽烟。
P235	保持凉爽。
P240	将容器与接收设备接地并相互连接
P241	使用防爆【电气或通风或照明或……】设备。
P242	使用不会产生火花的工具。
P243	采取措施避免静电放电。
P261	避免吸入粉尘或烟雾或气体或液雾或蒸气或喷雾。
P271	只在室外或通风良好处使用。
P273	避免释放到环境中。
P280	穿戴防护手套或防护服或眼保护装置或防护面具。
P303+P361+P353	如果沾到皮肤（或头发）上：立即脱掉所有受污染的衣服。用水【或淋浴】冲洗皮肤。
P304+P340	如果吸入：将该人转移到空气新鲜处并保持舒适以利呼吸。
P308+P313	如果接触或担心：请前去就医。
P312	如果感觉不适，请打电话给解毒中心或医生或……
P370+P378	如果起火：使用……扑灭。
P403+P233	存放在通风良好的地方。保持容器密闭。
P405	上锁存放。
P501	将内容物或容器弃置于……

1.2.3. 安全数据表

安全数据表（SDS, Safety Data Sheet）提供了关于危害和操作危险化学品所需注意事项的详细信息。SDS 由供应商提供；请向供应商查询最新的 SDS。

2. 工作场所安全、个人防护装备、急救

每个从事VAM相关工作，或与VAM邻近的人员，都应完全知晓其危害性并应得到正确的安全操作及事故应急步骤方面的讯息。

任何处理VAM的工作场所都被建议要求在化学品到达之前建立起应急响应计划，所有负责VAM操作的人员都应就储存和处理VAM接受彻底的培训，其中包括所有适用的职业安全，健康与环境法规。培训应该由在这些领域有知识和经验的人员来实施，他们同时也需要掌握国家以及当地的相关法律法规知识。

从事VAM处理、储存、运输的工人必须知道能确保在VAM事件发生时立即实施救助的电话号码或其他应急联系方式。工人应有权召唤应急响应人员。工人和监督员应知晓，若发生事故或事故泄漏，应向本地，州及联邦或国家相关机构通报。（相关的要求在第四节有讨论。）

2.1. 工业卫生

VAM 是一种眼睛、皮肤及呼吸道刺激物。应告诫工人不要让皮肤和（或）眼睛与 VAM 接触，并且避免吸入其蒸气。

操作 VAM 的区域应提供紧急冲身洗眼设施。工人应接受相关培训，掌握与 VAM 接触的任何皮肤部位都应及时用大量的水冲洗的措施。遭到污染的所有鞋袜和衣物应立即除去。

2.1.1. 职业接触限值

VAM 应在通风良好的区域或完全封闭的系统中操作。在有可能接触到超过设定接触限值的蒸气或液雾的情况下，应使用正确的呼吸防护装备。工人应熟悉呼吸防护装备的位置与操作，并且需要接受指令：在发生任何可能造成超过允许接触限值接触 VAM 的事故时立即报告。

（美国）国家职业安全与健康研究院（NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health）、美国政府工业卫生学家协会（ACGIH, American Conference of Governmental Industrial Hygienists）、加拿大各省、欧盟 SCOEL 及其他监管机构都有 VAM 的建议接触限值。如需了解您所在地区适用的 VAM 职业接触限值，请查阅供应商的 SDS。

表 2.1: VAM 的职业接触限值

组织/机构	限值
NIOSH	15 分钟上限为 4 ppm (15 mg/m ³)
ACGIH	8 小时时间加权平均 (TWA, Time-Weighted Average) 阈限值 (TLV, Threshold Limit Value) 为 10 ppm (35 mg/m ³)
	15 分钟短期接触限值 (STEL, Short-term Exposure Limit) 为 15 ppm (53 mg/m ³)
加拿大 (艾伯塔省、不列颠哥伦比亚省、安大略省)	8 小时加权平均阈限值 (TWA) 为 10 ppm (35 mg/m ³)
	15 分钟短期接触限值 (STEL) 为 15 ppm (53 mg/m ³)
墨西哥	8 小时加权平均阈限值 (TWA) 为 10 ppm (30 mg/m ³)
	15 分钟短期接触限值 (STEL) 为 20 ppm (60 mg/m ³)
欧盟 SCOEL	提议的接触限值为 5 ppm (17.6 mg/m ³); 15 分钟短期接触限值 (STEL) 为 10 ppm (35.2 mg/m ³)
中国	8 小时加权平均阈限值 (TWA) 为 10 mg/m ³
	15 分钟短期接触限值 (STEL) 为 15 mg/m ³

2.2. 个人防护装备

2.2.1. 防护装备的提供与使用

针对每项工作任务都应做危害分析，以确认从事 VAM 相关工作的人员应该穿着的具体的个人防护装备 (PPE, Personal Protective Equipment)。

PPE 不能替代安全工作条件，例如工程控制方法和遵守安全程序。然而，在某些情况下，尤其是在发生紧急事故时，PPE 是保护工人的唯一可行方法。PPE 的正确使用取决于对工人的充分的培训。在有可能接触 VAM 的情况下，下面各节中描述的 PPE 应随时可得。

对于蒸气接触浓度低于设定接触限值的例行操作，PPE 通常包括：

- 阻燃服装、防飞溅护目镜、安全帽及安全鞋
- 操作软管或圆桶时应戴手套。

对于有少量液体接触（来自飞溅、滴落或少量泄漏）可能性且蒸气接触浓度低于设定接触限值的例行操作，PPE 通常包括：

- 如上所列装备，但应使用不渗透的手套、衣服、靴子及面罩
- 在工艺区穿着防化和防火材料制成的防护服。倘若同时需要两种保护，防化服应穿在防火服外面。

对于蒸气接触浓度可达 40 ppm 的例行操作，NIOSH 建议：

- 使用经批准的全面罩有机蒸气呼吸器或配有全面罩的任何供气式呼吸器、护目镜及防化手套。

对于具有显著或未知接触可能性的泄漏、紧急事件及活动，使用：

- 供气式呼吸器和全身防护服，包括全身式的防化与防火套服、不渗透手套与靴子、以及眼头和呼吸道防护装备。

对于有可能与 VAM 蒸气不可控高浓度接触的大量泄漏，穿：

- 全套防护服，包括配有全面罩的自给式空气呼吸器（SCBA）和不渗透手套，面罩应以加压或其他正压方式供气。

渗透测试表明表 2.2 中所列的材料或许可以提供防止 VAM 渗透的保护。其他供应商的其他材料或产品，如果可向用户提供书面渗透测试结果，可能也适用于 VAM 防护。进一步信息见供应商的 SDS 或向供应商查询。

2.2.2. 呼吸防护

依照 OSHA 29 CFR 1910.134/ANSI Z88.2-2015 要求的呼吸防护装备应为 NIOSH 批准的类型。必须遵守使用任何个人防护装备的指导原则，包括医学评估与批准、工人适合性检验、呼吸防护装备的使用与保养培训。

对 VAM 的很高浓度接触可能发生于紧急事件，设备清洁与修理，泄漏区域清污，装有 VAM 的管道或设备发生故障。在这些情况下，工人需要获得经批准的配全面罩的自给式或供气式呼吸防护装备和全身防护服。

NIOSH 推荐的呼吸防护水平为：

- 潜在接触浓度未知或可能高达 4000 ppm 的情况：使用可允许穿着者携带一供气瓶的自给式呼吸器（SCBA, Self-contained Breathing Apparatus），或者适用的供气式呼吸器。SCBA 应具有以加压或其他正压方式供气的全面罩。供气式呼吸器如果具有以加压或其他正压方式供气的全面罩则也可采用。

逃生：使用配有全面罩的自给式呼吸器或任何经特别批准用于逃生的呼吸器。

- 潜在接触浓度达到 100 ppm 的情形：使用全面罩供气式呼吸器，可为连续气流型或正压型，或使用带有机蒸气过滤罐的电动空气净化呼吸器。空气过滤滤材应有使用期限结束指示或指定更换时间表。

- **潜在接触浓度达 40 ppm 的情形：**使用带有机蒸气过滤罐的过滤式呼吸器（只限低浓度）或带全面罩和有机蒸气过滤器的空气净化呼吸器。请注意，在超过 20 ppm 的浓度下曾经发生眼睛刺激。空气过滤滤材应有使用期限结束指示或指定更换时间表。也可使用供气式呼吸器。

在接触浓度未知的场合，SCBA 能提供相当的机动性和最大限度的保护。此装置提供保护的时间长度取决于携带的空气量及其消耗速度。当需要机动性时，应使用 SCBA。

供气式呼吸器使用来自多组压缩空气气瓶或其他可靠的呼吸空气源的呼吸空气。不是专门为提供呼吸用空气设计的常规空气压缩机或工厂供气系统，可能夹带呼吸污染物，因此不应用作呼吸空气源。

过滤式呼吸器便于使用且提供相当的机动性，但防护能力有限，只适用于已知接触浓度较低的场合。

所有呼吸防护装备的使用都应遵守制造商的使用建议。

2.2.3. 手与皮肤防护

避免让皮肤与 VAM 接触很重要。对于避免皮肤接触来说，使用适当且配合良好的 PPE 必不可少。衣服和手套的材料应在使用前针对预期应用的适合性加以选择，并且应正确穿着以保持其有效性。许多常用衣服和手套材料不适合可能接触 VAM 的工作场所。下表中列出一些可能适用的材料。

表 2.2: 防护服材料的 VAM 渗透测试结果¹

材料	通常用途	结果 ²
Barricade [®]	套服	> 8 小时
Teflon [®]	套服	> 8 小时
Responder [®]	套服	> 4 小时
North Butyl B161 (16 密耳) (或等同物)	手套	5 小时
North Butyl B324R (32 密耳) (或等同物)	手套	> 8 小时
Ansell Edmont Laminate (2.5 密耳) (或等同物)	手套	6 小时
North Silver Shield [®] /4H [®] (2.7 密耳) (或等同物)	手套	> 8 小时

倘若与 VAM 一起使用的还有其他化学物质，材料选择应基于针对所有化学物质提供防护。上表中的推荐没有考虑到防护服可能需要达到的物理要求（例如耐穿刺或耐热，柔软性）。突破时间较短的替代材料（例如氯丁橡

¹ 测试进行系依照美国材料实验协会 (ASTM) “在连续接触条件下防护服材料对液体或气体渗透之抵御的标准测试方法”，ASTM F 739-99a，ASTM标准年度书第11.03卷。

² 结果系作为连续接触后突破抵御时间而给出。

胶)，如果就预期的使用情境有充分的渗透数据，或许也可提供可接受的防护。

受到污染的衣物

衣服在遭到 VAM 污染后必须由熟悉 VAM 的工业清洗服务单位加以清洗，或者予以适当处置。受到污染的皮制品（例如皮靴、皮带、手套）必须以适当的方式弃置，因为遭受污染的皮革无法彻底洗净。其他受到污染的物品（例如非皮表带、腰带）可能无法进行适当的清洗，请征询名誉良好专业清洗人士的意见。

2.2.4. 足部防护

为了防止碾压受伤，大多数工业作业场合都建议使用符合规定（OSHA 29 CFR 1910.136/ASTM F2412-05 和 ASTM F2413-05）的带内置钢鞋头的安全鞋靴。如要提供防化学品能力，在安全鞋外面应穿防化学材料制成的鞋具。

所有遭到 VAM 污染的鞋靴，除非对 VAM 具有化学耐受性，不应再次使用且应正确处置。耐化学且防静电安全足罩在重新使用前应彻底清洁。

2.2.5. 眼睛防护

作为起码的眼睛防护，应戴化学防护镜（OSHA 29 CFR 1910.133/ANSI/ASSE Z87.1-2010）；但化学防护镜几乎没有防止面部受伤的能力。侧罩和（或）防化学品飞溅护目镜提供某种附加的防护。当使用 VAM 时，最好采用全面的眼睛与面部防护装备，除防化学飞溅护目镜以外，还应包括带有前额保护的面罩（全长度，至少 20 厘米（8 英寸））。如果很可能与蒸气或液雾接触，可通过使用全面罩与适当的呼吸防护装备来保护眼睛。

鉴于 VAM 可能会刺激眼睛，VAM 用户应为带隐形眼镜的员工确定适当的程序。

2.2.6. 头部防护

建议用安全帽（OSHA 29 CFR 1910.135/ANSI/ISEA Z89.1-2014）提供坠落物体防护。为了对上方液体泄漏和化学品飞溅提供防护，可能需要附加防化学头罩。

2.3. 急救处理

若发生摄取或吸入 VAM 或皮肤/眼睛与 VAM 接触的紧急情况，应立即开始下列急救程序。发生接触的伤员应交由急救人员处理；后者需得知事故、接触及症状的全部细节。

通用信息

- 立即除去受污染的浸湿衣物并安全处置。
- 注意自身防护。
- 给医生看安全数据表。

吸入（呼吸）

- 保持静止不动。
- 转移到新鲜空气中。
- 立即打电话给医生。

皮肤接触

- 立即洗去受污染的浸湿衣物并安全处置。
- 注意自身防护。
- 每次都给医生看安全数据表。

眼睛接触

- 立即用大量的水冲洗眼睛和眼睑内侧至少 15 分钟。
- 立即打电话给医生。

摄取（吞服）

- 用大量的水冲洗
- 如果神智清醒，喝大量的水。
- 如果吞服请勿催吐，与医护人员联系。

最重要的急性和延迟症状与效应

主要症状

- 蒸气可能刺激眼睛、呼吸系统及皮肤。
- 吸入高浓度蒸气能够导致中枢神经系统抑制和麻醉。

特别危害

- 呼吸系统疾病

需要立即就医和特别治疗的迹象

对症治疗。倘若肺部受到刺激，首先用地塞米松气雾剂（喷雾剂）治疗。如果摄取，给予活性炭和盐水缓泻剂。如若大量吸收，使用胃镜检查并进行抽吸清洁。

3. 醋酸乙烯酯单体的储存、运输及操作

只要懂得醋酸乙烯酯单体 (VAM) 的危害, 就能够安全地储存、运输及操作此物质。正确储存, 运输及操作 VAM 的两个指导原则是要避免:

- 诸如抑制剂耗尽、过热或交叉污染等可能导致自发或无控聚合的情况
- 可能造成具有火灾危险的无控释放 (泄漏、溢出、失控聚合) 的情况。

倘若没有抑制剂或抑制剂由于长时间储存而耗尽, VAM 就可能开始快速自发聚合。在发生交叉污染时自发聚合尤其可能出现。VAM 的稳定性有限, 并且取决于抑制剂浓度、储存容器温度及其他条件。为了避免聚合, 请确定不会发生交叉污染, 温度没有在升高, 并且抑制剂浓度不会减少至最低有效水平 (3 ppm) 以下。

3.1. 储存考虑因素

3.1.1. 散装与罐装储存

VAM 的散装储存系统在使用前应得到评估, 确定所有适用的必要系统 (例如温度和液位监测器、添加抑制剂和混合罐内液体的系统) 都已到位。

如果防止自发或无控聚合的适当程序与控制措施都已到位, 在环境温度下散装储存 VAM 是可行的。VAM 在制造商发货时大都添加某种抑制剂, 地区性运送通常为 3-5 ppm 氢醌³ (HQ), 远距离 (例如跨洋) 运送可达 25 ppm (HQ)。VAM 储罐应装备温度测量装置, 用来监测意外的 VAM 聚合。此外, 可能需要能够对储罐内货品进行取样及分析其聚合抑制剂浓度并添加更多的抑制剂。有关储罐设计和监视设备的信息见附录一, 图 1 是一典型 VAM 散装卸货与储存系统的示意图。

3.1.2. 维持与估定散装储存的抑制剂浓度

聚合抑制剂 HQ 的消耗速率取决于储存条件, 其中温度、氧气浓度及是否存在反应性污染物当属关键因素。在正常储存与使用下, 倘若初始 HQ 抑制剂浓度不少于 3 ppm, 应不需要对 HQ 浓度进行例行取样。正常储存条件包括:

- 不低于 3 ppm 的初始 HQ 浓度。
- 低于 30°C (86°F) 的推荐储存温度。温度不应超过 38°C (100°F)。储罐加热只可因环境温度变化。不建议用其他加热媒介对储罐进行加热。
- 罐内顶部空间建议使用干燥氮气覆盖。

³ 氢醌是 VAM 使用的主要抑制剂。目前有其他已知的抑制剂, 但由于对 VAM/VA 基聚合物颜色的影响, 通常不会使用。

- 可使用干燥空气，但这将在罐内造成可燃气氛且有助于形成属于聚合反应引发剂的有机过氧化物。
- 没有反应性污染物。
- 含有不低于 3 ppm HQ 的罐内物质的周转时间不超过 60 日，不低于 6 ppm HQ 时不超过 90 日，不低于 12 ppm HQ 时不超过 120 日。
- 无锈的储存环境。

使用干燥气体覆盖相当重要，因为水分的存在可能引起 VAM 与醋酸和乙醛的水解反应。氮气出于两个理由成为推荐覆盖气体。其一，氮气会最大限度减轻可燃性担忧。其二，氧气的存在有利于有机过氧化物的形成；而有机过氧化物属于聚合反应引发剂，如此将导致氢醌的更快耗尽和聚合反应的更快发生。然而，当周转期不超过 60 日时，亦可使用干燥空气覆盖。

储罐的周转包括添加新鲜且经抑制的 VAM，并在储罐内充分混合，从而达到在罐内各处维持一个均匀的，3 ppm 以上的 HQ 浓度水平。如要调整抑制剂含量，请加入预先溶解在 VAM 中的氢醌（HQ）。不建议将干的抑制剂直接倒入储罐或容器的蒸气空间。随着储罐或容器温度的升高，会产生大量的 VAM 蒸气，并且可能由静电荷点燃潜在易燃的蒸气气氛。为了适当地均匀混合抑制剂，储罐或容器应循环足够长的时间以提供充分的混合并确保物料的完全周转。过度循环能够产生热量，从而导致储罐温度升高。可利用冷却器来去除泵送循环产生的热量。如果人员没有穿戴适当的个人防护装备，与氢醌接触可能有害（更多指导请参阅氢醌的 SDS）。

实验数据表明，在实验室条件下，用碳钢容器盛放的 VAM，若使用干燥空气覆盖且含有 3-5 ppm 氢醌，可在 38°C (100°F) 的温度下稳定存放至少 7-8 个月。使用氮气覆盖的稳定储存时间甚至更长（Levy 1993, Levy 和 Hinojosa 1992）。尽管有超过 6 个月无聚合反应的稳定性证据，建议在含有至少 3 ppm 氢醌抑制剂时将 VAM 的周转期定为 60 日，以此作为将转运时间和储存条件的变化考虑在内的保守估计。

对散装储存中抑制剂浓度的分析

倘若偏离此正常储存与使用条件，则可能需要定期分析 HQ 浓度和监测罐内温度，确保不会发生聚合。除非有充分的历史数据来确定基于实际存储条件的 HQ 取样时间表，HQ 浓度应至少每 30 日测量一次。

新鲜 VAM 的常用氢醌分析方法之一是由 ASTM – D2193 “Standard Test Method for Hydroquinone in Vinyl Acetate”（醋酸乙烯酯中氢醌的标准测试方法，ASTM 2006 年）确立的滴定法。然而，倘若怀疑 VAM 内有可溶性聚合物存在，则建议使用液体色谱法对 VAM 中的氢醌进行分析。在这类情况下，于该 ASTM 方法的蒸发阶段可能形成一层固体聚合物膜，从而在样品的制备程序中可能阻挡氢醌和防止其在水中的进一步溶解（参见附录五中液体色谱氢醌分析的若干示例方法）。请向供应商征询关于抑制剂分析的更多信息。

关于再生/回收 VAM 的注意事项

对于再生的醋酸乙烯酯单体，例如从不完全聚合反应中回收的未反应 VAM，必须采用特别的转移与储存程序。再生的 VAM 不仅不含防止聚合反应的足够抑制剂浓度，甚至可能含有痕量聚合反应引发剂（Gustin 2002 年、2005 年）。对再生或回收的 VAM 必须首先采取特别预防措施，确定已添加足够的聚合反应抑制剂且不会对储罐造成交叉污染，方可输送到储罐中。

目前有在回收的 VAM 的储罐中发生聚合反应事件的记载。例如，从某聚醋酸乙烯酯厂的聚合作业中回收的 VAM，当在炎热的夏季存放了一段时间后，曾经造成剧烈的无控聚合反应，导致储罐的灾难性破损（Gustin 2002 年、2005 年）。

3.1.3. 容器与圆桶储存

为了防止危险的聚合，圆桶和小型容器应储存于凉爽且通风良好处，并且避免阳光直晒。只可使用（由 DOT（美国运输部）、加拿大运输部或其他有关机构）批准的容器。VAM 圆桶的储存应避免阳光直晒。

用 14-17 ppm 氢醌抑制的密封良好的 VAM 圆桶可在不超过 30°C 的温度下自包装日期起储存大约一年。用 3-5 ppm 氢醌抑制的密封良好的 VAM 圆桶可在不超过 30°C 的温度下自包装日期起储存长达六个月。

3.2. 运输分类与法规

VAM 一般经由公路、铁路及内陆水道运输。在美国，涉及 VAM 转移的相关法规由运输部制定。基于联合国《关于危险货物运输的建议书》，运输部制定了涵盖危害通识、分类及包装规定的《危险物质法规》（<http://phmsa.dot.gov/hazmat/regs>）。VAM 的运输规范在运输部《危险物质一览表》（49 CFR 172.101）中列出。

表 3.1: 美国运输部、加拿大 TDG 及欧盟的 VAM 运输规定

	美国运输部	加拿大 TDG	EU
运输名称	醋酸乙烯酯, 稳定的	醋酸乙烯酯, 稳定的	醋酸乙烯酯, 稳定的
危险类别	3 (易燃液体)	3	3
UN/NA 标识号	UN 1301	UN 1301	UN 1301
包装分组	II	II	II
须报告数量	5,000 磅 (2270 kg)	任何数量	
铁路罐车规范	111A100W		
汽车罐车规范	MC 307、312, DOT 407、412		
驳船规范	经 USCG 认证可 运输 VAM		
揭示牌	易燃	易燃液体	火焰
标签	易燃液体	易燃液体	高度易燃液体和蒸气

3.3. 驳船、铁路罐车与公路罐车散装运输的装卸

国家和地区就使用驳船、铁路罐车和公路罐车运送如 VAM 一样的化学品制定了法规条例, 更多信息见第 3.2 节。

为了尽量减小整车物料泄漏与溢出的可能性, 建议采用带有顶部装卸接口的铁路罐车。倘若铁路罐车没有顶部卸料管⁴, 则可通过罐车顶部的管口或开口或经由人孔 (罐车上供人员进出槽罐的开口) 插管。然而应只使用对于该开口或人孔来说适当的配件, 尽量缩小吸管或封液管的开口, 从而最大限度减少 VAM 挥发进入大气的机会。

用于 VAM 运输的汽车罐车有两种常见类型: 中心装卸型和后部装卸型, 均利用封闭系统装载 (由于可能产生蒸气, VAM 不适合开放装载)。汽车罐车应装备两个阀门且带有清洗盖, 其中一个应该用于蒸气回收 (或) 氮气吹扫。

铁路罐车和公路罐车应配有泄压阀和真空破坏器。对于有多个舱室的船只或驳船, 每个舱室都应有足够数量的减压装置。这些减压装置会在发生过压时保护液罐、船只或驳船的完整。

公路或铁路罐车或船只与驳船不应在有严重雷暴时装卸。

用于装载或接收 VAM 的散装容器 (卡车、铁路车辆、集装箱、船舶或驳船) 应得到彻底清洁和净化, 以避免不欲有的污染和可能的聚合反应。必须针对先前装载或储存的化学物质及潜在风险, 逐个制定并严格审查这些清洁与净化程序。以往的经

⁴ 顶部卸料管是从铁路车皮顶部向下伸出至车皮底部以上约 3 英寸处的管子。这种装载不会至于造成飞溅或湍流, 因此有助于防止静电电荷的积累。

验表明，对容器内先前化学品的清洁不足能够导致交叉污染。例如，某个运过苯的容器内所装的 VAM 中曾经检测到高含量的苯；尽管该容器理应事先已经清洗。如果散装容器先前所装载或存放的是 VAM，则可能无需清洁和净化；但必须采取特别预防措施来确保其内没有聚合物。

每个装料点都应配有累加计量器，用于计算意图加载的加仑数。当达到意图加载的加仑数时，计量器应会自动关闭加载阀。此外还应提供备用液位探头，以在计量器失灵时，当储罐内液位达到最高点时自动关闭阀门。

所有 VAM 散装容器的液面上部空间都应使用干燥氮气覆盖，以完成液体传送或为液泵提供吸力。运输时间较长（超过一周）的 VAM 的散装容器（卡车、铁路车辆、集装箱、船舶或驳船）（包括卸料后空置的 VAM 供应专用容器）内的氧气浓度应保持在 8% 以下，从而降低聚合物形成的风险。

在到达交货地点时，应检查罐车有无泄漏和破损。倘若发现任何问题，即使液罐能够安全卸载，也应通知供货者、罐车车主及公路或铁路运输公司。请确定有伤损的罐车在离开前处于安全状态。

罐车到达时：

完成安全检查和准备装卸

- 建议采用专用设备，否则需要特别小心，避免交叉污染。
- 确定装卸作业只由经过适当培训且穿着正确装备的人员完成。
- 视需要，核对运输文件与罐车标识、标签及封条的一致性，确定货品辨识无误。
- 检查并确定罐车已停放在指定的隔离区内，传输软管具有匹配的配件和足够的长度。
- 检查车轮，上紧车闸，关闭发动机。
- 检查确认在装卸过程中司机离开罐车。
- 如果有必要使用脱轨器（放在铁轨上防止擅自移动铁路车皮的阻挡装置），确认脱轨器已在罐车铁轨上就位。
- 适当放置警告标志。
- 倘若软管需要穿越车辆侧道，设置保护路障。
- 确定传送设备中没有任何可能污染 VAM 的物质，尤其是氧化剂、酸类或碱类。

检查和准备好必要的安全设备

- 熟悉应急程序。
- 在开启任何盖子前，确定有紧急水源、洗眼和冲洗淋浴设备且都工作正常。记录铁路与公路罐车内的压力。穿着与所要完成的工作相符的个人防护装备。
- 应急设备应便于取用且经检查证实处于正常工作状态。
- 使用电跨线和接地防止静电积累。

- 使用接地的泵机或经过适当调制的加压干燥氮气（而不是空气）传送 VAM。
- 按照法规要求准备 VAM 蒸气控制处理系统。
- 倘若槽罐在装卸过程中与大气相通，建议使用阻火器。

预备程序

- 在开启罐车人孔盖、出口阀阀帽或塞堵前，罐车应通过放气阀释压。
- 在取下管口帽前，确定阀门处于关闭状态。有时阀门可能已经泄漏，因而在阀门与阀帽之间有压力积累。即便是在给罐车放气之后，取下阀帽时仍需谨慎。
- 确认接收储罐有足够的空间储存罐车装载的全部液体。
- 如果要采集样品，应使用与取样管线电跨接的金属容器（而非塑料或另一个不导电容器）。
- 开始传送前，检查以确定必要的样品已经采集，以及罐车至储罐管线的阀门已经适当对准。

进行传送

- VAM 传送应由穿着适当 PPE 的经培训人员不间断地看守与监管。
- 传送管线和接收容器的设计应可防止静电电荷的产生与积累。请参阅附录一“散装储存设计”。
- 请勿在有雷暴时传送 VAM。

可向供应商查询针对具体情况的建议。此外，美国铁路协会（AAR）在其 34 号小册子（AAR 2008）中也提供了关于非承压罐车装卸方法的信息。

3.4. 运输容器在路途中受损

倘若装有或运输 VAM 的散装货物在路途中受损，而无法继续安全前往目的地，则应采取以下程序：

- 联系当地警察与消防部门、发货方、供应方及地区运输应急中心（例如化学品运输应急中心（CHEMTREC, Chemical Transportation Emergency Center））。
- 撤离紧邻地区的公众。
- 评定受损的容器是否能够移动到安全地点，以便把货品转移到其他容器内。
- 应制定有关程序，以确定是否释放了须报告的数量，以及该损失是否需要向有关当局报告。

3.5. 卸载到储罐中

3.5.1. 储罐排气操作

在装卸散装货物时，储罐排出的气体可经由专用蒸气回流管路送回至运输容器，或者可送至蒸气收集与减排系统，如火炬、热氧化器或焚烧装置。在这

两种情况下，排气管线都应正确安装火焰和（或）爆燃消除装置。在某些情况下，由于已充入了惰性气体，使排出的气体不具可燃性。进一步细节见附录一的图 1。

3.5.2. 软管

卸载 VAM 的首选做法是采用专用设备。软管在使用前应检查确定洁净完好。倘若软管用于输送多种材料，则在每次使用后应彻底清洁，以避免交叉污染。

放空软管中的 VAM 时必须谨慎行事，尽量减少挥发性有机化合物与人员接触以及向环境中排放。

为了帮助避免静电电荷的积累，应使用具有连续导电性的专用化学品软管。软管材料应与输送 VAM 相容（VAM 的反应性和不相容材料见第 1 节）。

小心：这些软管不应被视作主要电跨接，必须使用单独的跨接和接地电缆。

目前有干式软管快速接头，其内部机制使得接头断开时只有少数几滴的泄漏。倘若在输送过程中接头断开，这种接头也会防止过度泄漏。

3.5.3. 取样

首选做法为使用例如 Dopak™ 的‘闭路’取样装置。倘若不能进行闭路取样，而需使用直接收集方法（例如经由吹扫管线）则应使用可确保采集到洁净有代表性样品的程序。在样品采集过程中应使用适当的 PPE，以避免吸入、皮肤和眼睛接触及（或）衣服污染。

3.6. 储罐与设备清洁和修理

以下为在进入 VAM 储罐和设备内进行检修前，先前的准备工作和清洁这些储罐与设备的一般指导原则和建议。这些指导原则不应取代针对具体工作与情况的详细书面程序。

3.6.1. 人员准备

储罐与设备的清洁应由经过培训的人员进行。这些人员需要熟悉全部危害以及与安全完成工作关联的必要的安全措施。有关人员应重温和理解全部注意事项，包括在指南其他相关章节以及公司指导原则和响应计划中详细叙述的教育、防护装备和健康及火灾危害等内容。

针对所有相关任务应制定书面的步骤阐述式的作业程序，并且用此程序培训参与该工作的全部人员。此程序应包括针对潜在危害的具体行动指示，并且阐述应对这些危害的安全程序与防护装备。

3.6.2. 储罐与设备的准备

需要清洁的储罐、设备及关联的管线应首先接地，然后排空全部液体。倘若 是大型储罐，必须确定储罐排气和补给系统工作良好，以防止储罐过压或坍塌。

绝大部分罐内液体应传送到另一容器中（如有必要加以回收或再加工），从而 尽量减少剩余液量（残留液）。残留液应排净至适当容器内，以便适当的再 次使用或处置。倘若是大型储罐，向液罐内加入约 6 英寸的水，也许可以 帮助回收液罐内低洼处剩余的所有 VAM。所有废液应得到正确处置。

小心：VAM 经稀释的水溶液上方依然存在易燃蒸气。

通过关闭适当的阀门，把要清洁的容器和管线与其他系统隔离。用去矿物质 热水（最好为 49-66°C）冲洗设备 3 到 4 次。洗涤后的脏水应收集在污水坑 或其他适用容器中，以便正确处置；请考虑对环境可能造成的影响。最后剩 余的痕量 VAM 可用蒸汽清除。在没有 VAM 的前提下，可用强力水性清洁 剂或苛性溶液来帮助松动和清除聚合物残留。为了保护储罐的机械完整性， 应检查确认所用的清洗液不会损伤储罐的构造材料。所有废物都应得到正确 处置。

小心：当设备存在 VAM 液体或设备材料为铝时，请勿使用苛性或碱性 洗涤溶液。

在入罐之前，储罐或设备内外的管线应该断开和接地。注意：尽管设备已经 用水冲洗，在打开法兰时依然应穿着适当的防护装备。然后用新鲜空气对设 备进行吹扫；在允许进入之前，需用经批准的方法测试空气中的 VAM 蒸气 含量和氧气含量。进入储罐须遵守 OSHA《密闭空间进入》标准（29 CFR 1910.146）和《危险能量管制的上锁挂签规则》（29 CFR 1910.147）。

3.7. 设备维护*

例行维护是确保设备按照设计与构建的意图发挥作用的关键所在。应根据适用的当 地、地区及国家法规，对有关设施所用的设备按维护时间表实施维护程序。

除法定检查外，也建议制定预防维护计划来检查储罐内可能形成的聚合物，从而予 以清洗和消除。检查的频率需要基于以前的检查结果和储罐设计来确定。

3.8. 蒸气与废物处置的管制

VAM 具有挥发性，可形成有气味的蒸气。因此，要点在于通过精心设计和良好的 操作程序，防止泄漏与溢出。由于 VAM 的低气味阈值（约 0.5 ppm），泄漏可能 遭致工人和下风邻居的投诉。

倘若发生泄漏，唯有经过适当培训且穿着正确装备的应急人员才能留在现场完成清除。泄漏的 VAM 应得到收集和正确处置（泄漏反应指导见第 5.3 节）。

3.8.1. 空气污染管制

VAM 的大气排放受当地、地方及（或）国家法规的管制。

3.8.2. 向通航水域的排放

向任何水域排放污染物受当地、地方及（或）国家法规的管制。

3.8.3. 废物处置

包含 VAM 的废物必须在经授权的设施处理或弃置。由于此物质为液体，不能直接弃置于危险废物填埋场。建议的管理实践是将 VAM 的废液进行焚烧或燃烧以回收热能。

生产过程中典型的含水 VAM 废液可通过厂区的废水处理系统中加以处理。厂区废水处理系统的工程设计应使其具有足够处理一定容量和浓度 VAM 废液的能力。

尽管对高浓度废液的充分稀释能够减少气味问题和火灾危害，然而向市政废水处理系统直接排放稀释废液是不适当的。处理方法及其对下水道污泥的影响应该得到考虑。

4. 醋酸乙烯酯单体操作的危害分析与应急计划

操作与使用 VAM 的每个步骤都应就可能的危害加以审查。此审查应包括设备的适当性和使用设备的正确程序。审查小组应包括直接参与全部相关活动的人员，以及技术和安全专员。安全审查必须符合政府条例的规定，并且可能包括对下列方面的评估：

- 工艺设计与控制装置
- 操作安全设备，例如通风、泄压装置、接地装置等等
- 交叉污染源的预防，因为这可能导致自发聚合。

4.1. 应急计划

处理大量 VAM 的设施很有需要制定应急计划，从而可对下列紧急状况作出响应：火灾、环境释放、场外事故、自然灾害、医疗紧急事件、公共设施供应中断等等。应急计划的关键要素包括：

- 每个设施都应有一份书面应急计划，其中概述了对事故的响应程序。
- 界定内部和外部资源的责任，提供适当的培训。
- 定期测试应急程序，视需要进行审查和修改，以保证有效的响应。
- 应急计划应定期向员工或合同工及当地社区的负责官员通报。
- 应急响应设备须由合格人员操作且在有关设施或其所在地有备。

4.2. 风险管理与工艺安全法规

取决于设施的地点，可能会有一些法规来决定应急计划中需要有的具体要素。下面列举了一些应加以考虑参照的法规：

- 美国：EPA《清洁空气法案》第 112(r)节 — 风险管理计划，40 CFR 68.130
- 美国：OSHA《高危化学品（HHC, Highly Hazardous Chemicals）工艺安全管理》，29 CFR 1910.119(n)
- 美国：OSHA《紧急事件行动计划》，29 CFR 1910.38
- 美国：OSHA《危险废物作业与应急响应》，29 CFR 1910.120
- 欧洲：萨维索 II 2003/105/EC, 12/2003 & 96/82/EC, 1/1997
- 墨西哥：NOMO-28

其中一些法规具体规定了 VAM 的“临界量”，并针对达到或超过该“临界量”的 VAM 制定了法规要求。就美国 EPA CAA 112(r) RMP 而言，VAM 的阈值数量为 15000 磅。就美国 OSHA《工艺安全管理》条例而言，VAM 的阈值数量为 10000 磅。关于 CAA 112(r)条例和其他防范与响应紧急事件 EPA 计划的进一步信息，可在下面网站上找到：<http://www.epa.gov/emergencies/index.htm>。关于 OSHA《工艺安全管理》标准的更多信息可在下面网站上找到：<http://www.osha.gov/SLTC/processsafetymanagement/index.html>。

4.3. 应急响应计划：急性吸入指导值

在应急计划中，对可能受紧急释放影响的人群，可使用急性吸入指导值来确定有害健康的影响程度。表 4.1 中列出了美国工业卫生协会《应急计划指导值》⁵ (ERPG, Emergency Response, Planning Guidelines) 和美国 EPA《急性接触指导水平》(AEGL, Acute Exposure Guideline Levels)。倘若这些接触浓度的意外或非计划释放发生在社区而使其暴露在这些浓度中，则可能有必要采取遮蔽、撤离或其他行动。

表 4.1: VAM 的 ERPG 值和 AEGL 值

AEGL/ ERPG	数值
ERPG-1	5 ppm (1 小时), 轻微短暂有害健康影响的阈值
AEGL-1	6.7 ppm (长达 8 小时), 刺激阈值
ERPG-2	75 ppm (1 小时), 不可逆健康影响和逃生妨碍的阈值
AEGL-2	36 ppm (1 小时)
ERPG-3	500 ppm (1 小时), 致命性阈值
AEGL-3	180 ppm (1 小时)

⁵ “应急计划指导值”是基于健康的阈值，用于协助健康与安全专业人员针对特定化学物质的有害作用，制定保护工人和大众的应急响应策略。在这些数值所代表的浓度下，几乎所有人都能够接触长达 1 小时而不会感受到或出现指明的影响。

5. 管理紧急事件

紧急事件管理不可或缺的组成部分之一是事故预防。通过充足的设施设计、安全的储存与操作实践、人员培训和灾难预先计划，紧急事件的许多后果能够尽量减轻或完全避免。

倘若发生 VAM 的大量释放，所在区域应根据设施风险管理计划 (RMP) 或其他应急响应计划，立即撤出所有人员。唯有经过培训且穿着正确安全装备的人员方可进入该区域。当有必要在超过 VAM 允许接触限值的环境中工作时，应穿着全套个人防护服 (第 2.2 节)。

作为应急响应计划的一部分，最好与当地或市政消防部门有定期的交流和 (或) 救灾培训，从而为火灾、泄漏或紧急事件作好准备。

下面各节描述了在发生牵涉 VAM 的紧急事件 (包括火灾、泄漏或需要急救) 时，应该使用的材料和程序。此信息主要来自 2016 版《应急响应指南》(ERG 2016)，该书可由美国运输部或加拿大运输部取得。第 129 号指南是 VAM 的具体响应指南 (见附录四)。

5.1. 火灾与爆炸

5.1.1. 火灾预防

VAM 蒸气重于空气，因此可能集中和沿地面流动一定距离至引燃源。所以应采取一切预防措施，阻止蒸气与火焰、火花或其他引燃源和回火接触。以下是预防 VAM 火灾的一些总体指导原则 (更详细的操作信息见第 3 节)：

- VAM 的储存、操作及处理设备应设在室外或不可燃 (或阻燃的) 建筑物内。
- 不要让可燃烧材料，例如灌木丛或野草，在储罐或圆桶周围滋长。
- 为储存、操作及加工使用的容器提供充足的紧急事件排气能力。(如别处所描述，泄压装置的规格必须依照工程计算来确定。)
- 提供静电放电的正确电气设备和充分接地。
- 当在储罐中灌注、循环或混合 VAM 时，注意避免剧烈扰动液体表面 (会造成静电电荷积累)。
- 经常检查设备与储存设施有无腐蚀和泄漏，尤其是放气阀和阻火器。
- 立即修复设备的任何泄漏。
- 在工作区提供充分的局部排气和全面通风，在任何蒸气可能积累的区域用可燃气体指示器进行常规测试。
- 提供处理事故泄漏的适当设备。
- 提供充足的灭火设备，包括在储存与工作区的自动喷淋装置。

5.1.2. 灭火

倘若发生涉及 VAM 的火灾，应使用下列灭火材料和程序：

灭火材料

- 使用二氧化碳或干粉扑灭小火。⁶
- 使用干粉或抗溶型泡沫扑灭大火。倘若现场没有这些灭火材料，可用喷水来控制火情，尤其要对暴露于火场中的容器和建筑结构进行降温并减少蒸发。然而，喷水就完全灭火而言可能并非十分有效，因为 VAM 会漂浮在水上。
- 为了防止燃烧中单体的扩散或灭火用水的积聚，应避免使用高速水流。由于 VAM 比水轻且不会与水有显著混合，它将漂浮在水上，由此扩大火势。

程序

- 为了防止烟雾或有害分解产物的危害，消防人员应配带 SCBA 并穿全套个人防护装备（PPE）（关于 PPE 的更多信息见第 2 节）。
- 用喷水冷却火场中的建筑结构和容器。
- 在无火情处用喷水驱散蒸气云和冲洗泄漏物。
- 由于存在爆炸可能，消防人员必须远离火场中的容器。
- 火场中的任何 VAM 圆桶或容器应用喷水降温，以防止无控聚合，以及由此引起自燃和爆炸。
- 即使火场中的 VAM 存储容器不再排气，依然可能有危险存在。除非排气口明显没有阻塞，不然必须考虑其他信号，例如压力、温度及不再发出正常的排气声，以避免未被发现的压力积累及可能造成的容器破裂。
- 为即将到达的市政应急响应人员准备好适当的 SDS，以及现场事故总指挥的指示。
- 倘若发生大规模火灾，使用无人软管架或消防炮；如果无此能力，从现场撤离，让火自行燃烧（ERG 2016）。

撤离

- 倘若火场中有储罐、铁路罐车或汽车罐车，美国运输部（ERG 2016）建议隔离整个区域，并在四周设置 800 米（0.5 英里）隔离带。

5.2. 无控聚合

如第 3 节中所述，VAM 通常用氢醌抑制，并且在推荐的存储条件下是稳定的（聚合危害见第 1.1.2 节）。

⁶ “小火”是能够用一个手提灭火器扑灭的火灾。

VAM 的聚合具有高放热性，而热量的快速释放可能导致压力的快速增加，进而造成无控释放和（或）容器破裂。停止无控聚合的唯一可靠方法是添加和正确混合抑制剂。通过用冷却水喷洒储罐外壁来散热，可以延迟但不会停止无控聚合。随着转化的增加，罐内物质粘度的加大可能阻止抑制剂的有效添加与分散并限制热传递。此外，响应计划中必须考虑到接近正在发生无控聚合容器的危险。

异常高且不断增加的储罐温度趋势表明可能发生 VAM 聚合。在此情况下，应尽可能向罐内添加更多的聚合抑制剂。抑制剂添加的数量将取决于具体情况。当聚合速率低且温度升高缓慢时，应添加足够的 HQ，把罐内浓度提升至 5 ppm，以补充消耗的 HQ。可使用冷却器来快速冷却罐内物质并减缓反应。对于更快速或持续不断的聚合和温度升高，可能有必要在一开始添加更多的抑制剂，直至罐内温度趋于稳定，表明聚合已经停止。在储罐温度降低至正常水平前，由于抑制剂在较高温度下耗尽而导致聚合再次发生的可能性较大，建议更频繁地监测储罐温度与抑制剂浓度。抑制剂在储罐**全部货品**中的混合至关重要；这一点必须在储罐及其辅助设备的设计阶段予以考虑。添加抑制剂的系统应设计为能防止人员与抑制剂和 VAM 蒸气接触。

5.3. 泄漏管理

只有接受过专业培训且穿着全套个人防护装备的人员才能进行 VAM 泄漏的响应和清除任务。清除 VAM 泄漏时应遵循下列程序：

初始响应

- 拨打设施、供应商、SDS、运输文件或其他来源提供的应急响应电话号码。
- 作为第一时间的预防措施，围绕泄漏区建立至少 50 米（150 英尺）的隔离区（ERG 2016）。较大的泄漏很可能需要更大范围的隔离区，并且（或者）需撤离下风方向的人员。
- 从受影响的地区撤离无防护的和非专业的人员。
- 阻止非应急响应人员接近。
- 一直保持停留在上风方向。
- 把人员撤离 VAM 可能聚集的低洼地带。
- 立即关闭或消除所有可能的引燃源。
- 在装卸过程中确定容器和传送管线都已接地。

根据风险管理计划中灾难性意外释放的后果分析，实施初步下风向撤离。2016 版《应急响应指南》建议了至少 300 米（1000 英尺）的下风向撤离区域；但倘若起火的话，则此撤离区域扩展至在所有方向上 800 米（2600 英尺，0.5 英里）（灭火与撤离见第 5.1.2 节）。

- 在该区域得到清洁前提供充分的通风。
- 防止 VAM 接触过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、偶氮化合物及其他聚合引发剂，以及强酸、碱类或氧化剂。

小泄漏的围控和管理

- 把泄漏的容器放在有泄漏围堵能力且通风良好的区域。
- 用不可燃吸收材料（例如硅藻土、吸收垫）覆盖液体 VAM 以吸收泄漏液。
- 小泄漏事故建议使用市售的泄漏清除套包。套包的选择应与需要处理的 VAM 数量、容器大小及现场情况相适应。
- 倘若在小泄漏得到彻底清除后气味问题依然存在，可使用石灰或其他碱性材料来消除有关区域的气味。

大泄漏的围控和管理

- 如果能够安全进行，找到并确定泄漏来源。
- 如果可能，用堤坝围堵泄漏物。
- 用抗溶型泡沫覆盖 VAM 液体，减少蒸发和（或）降低引燃的可能性。喷水可用于减少蒸气。
- 不要让泄漏的液体进入下水道（有爆炸危险）和地表水。倘若事故泄漏液流入地表水或市政下水系统，通知有关的污染控制与供水机构。
- 倘若存在泄漏液进入水中的可能性，应预先准备好浮栅，以供用于把漂浮的单体收集到较小的区域内，从而能够撇去。
- 依照有关法律和条例确定此事故泄漏是否需要报告并通知有关当局。

处置

- 倘若初始 VAM 浓度低于对微生物有毒的水平，用生物氧化的方法处置泄漏液；否则用受控焚烧的方法处置。
- 按照当地、地区和（或）国家废物处置法规的规定，正确处置受污染的泥土或吸收材料。
- 请勿把泄漏物冲洗到下水道中。防止冲洗物经由雨水管道或沟渠进入天然水体。

5.4. 环境释放报告

依照 1980 年的美国联邦法律《全面环境响应、补偿及责任法》(CERCLA)以及《应急计划与公众知情权法》(EPCRA)，列名物质超过“须报告数量”(RQ) 的无授权释放必须报告。超过须报告数量的运输泄漏也需要报告。在美国，VAM 的 RQ 确定为 5000 磅。因此，任何超过 5000 磅的单次无授权释放都必须立即向有关当局报告。现场 VAM 存量超过 1000 磅的设施都需要遵守此报告规定。报告应向全国响应中心、有关的州应急响应委员会 (SERC, State Emergency Response Commission) 和当地应急计划委员会 (LEPC, Local Emergency Planning Committee) 提交。

一些州或地区管理机构制定了自己的环境保护报告计划，其中可能有比国家规定更严格的要求。因此，操作 VAM 的设施应熟悉全部法规要求。

在加拿大，依照加拿大《危险货物运输》(TDG, Transportation of Dangerous Goods) 条例，象 VAM 这样的 Class 3, Category II 物质的 RQ 为任何数量。倘若发生达到或超过此数量的意外释放，必须向下列方面“立即报告”：

- 正确的省级管理机关
- 此危险货物持有人的雇主
- 危险货物的发货人
- 就公路车辆而言，其拥有者、租赁者或包租者
- 就铁路车辆而言，运输部的加拿大运输紧急事件中心（CANUTEC, Canadian Transport Emergency Centre）
- 就船只而言，CANUTEC、船只交通管制中心或加拿大海岸警备队无线电台
- 就飞机而言，飞机场或空运货物设施、CANUTEC 及最近的运输部地区民航办事处，并且倘若该飞机场属于航空港则还有空港营运者
- 对于遭受灾难性损伤之圆筒的意外释放,CANUTEC

在释放的初始通报后，美国和加拿大可能都有后续报告的要求。美国的一些州和地方政府也有附加规定。

参考资料

美国政府工业卫生学家协会 (ACGIH), (2007), *Industrial Ventilation: A Manual of Recommended Practice for Operation and Maintenance* (工业通风: 操作与维护建议实践手册)。可在此网站购买: <http://www.acgih.org/>

美国工业卫生协会 (AIHA), (1992), *Emergency Response Planning Guidelines (ERPG), Vinyl Acetate* (应急计划指导值, 醋酸乙烯酯)。AIHA 出版社, 美国弗吉尼亚州费尔法克斯市。

美国化学工程师学会 (AIChE): <http://www.aiche.org/>
AIChE 化学流程安全中心: <http://www.aiche.org/ccps/>
AIChE 紧急释压系统设计研究院:
<http://www.aiche.org/TechnicalSocieties/DIERS/index.aspx>
AIChE 物理性质设计研究院 (DIPPR®): www.aiche.org/DIPPR/

美国国家标准学会 (ANSI), (2015), Z88.2: *Practices for Respiratory Protection* (呼吸防护实践)。

美国国家标准学会 (ANSI)/美国安全工程师学会 (ASSE), (2010), Z87.1-2010: *Occupational and Educational Personal Eye and Face Protection Devices* (职业与教育用个人眼脸防护装置)。

美国国家标准学会(ANSI)/国际安全设备协会 (ISEA), (2009), Z89.1-2009: *American National Standard for Industrial Head Protection* (工业头部防护美国国家标准)。

美国石油学会 (API), (2002 年 2 月), *API 620: Design and Construction of Large, Welded, Low-Pressure Storage Tanks* (大型焊接低压储罐的设计与建筑), 第十版。

美国石油学会 (API), (2001), *API 650: Welded Steel Tanks for Oil Storage* (储油焊接钢罐), 1998 年 11 月第十版, 2000 年 1 月补遗 1, 2001 年 11 月补遗 2。

美国铁路协会 (AAR), (2008), 34 号小册子: *Recommended Methods for the Safe Loading and Unloading of Non-Pressure (General Service) and Pressure Tank Cars* (无压 (一般用途) 与加压罐车安全装卸的推荐方法)。 http://nar.aar.com/nar/pdfs/ref-material/pamphlet_34_from_boe_tariff.pdf

美国材料与试验协会标准 (ASTM) 国际, (2005), F 2412-05 *Test Methods for Foot Protection* (足部防护装备测试方法)。

美国材料与试验协会标准 (ASTM) 国际, (2005), F 2413-05 *Specification for Performance Requirements for Protective Footwear* (防护鞋靴性能要求规范)。

加拿大, (2009), Screening Assessment for the Challenge: Acetic Acid Ethenyl Ester (Vinyl Acetate Monomer) (挑战的筛选评定: 醋酸乙烯酯单体)。加拿大环境部, 加拿大卫生部。

加拿大 (加拿大运输部), Transportation of Dangerous Goods Regulations (危险货物运输条例): <http://www.tc.gc.ca/eng/tdg/clear-tofc-211.htm>

Emergency Response Guidebook (ERG) (应急响应指南), (2016)

EU (欧洲联盟), Regulation on Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures (物质与混合物分类、标记及包装法规), EC 第 1272/2008 号。

EU (欧洲联盟), Directive 94/9/EC on Equipment and Protective Systems Intended for Use in Potentially Explosive Atmospheres (关于意图于潜在易爆气氛中使用之设备与防护系统的指令) (ATEX 95)。

EU (欧洲联盟), Directive 99/92/EC on Minimum Requirements for Improving the Safety and Health Protection of Workers Potentially at Risk from Explosive Atmospheres (关于改善可能面临易爆气氛风险工人之安全与健康防护最低要求的指令) (ATEX 137)。

EU (欧洲联盟), (2008a.) Risk Assessment Report (RAR) of Vinyl Acetate (醋酸乙烯酯风险评定报告), 2008 年 5 月。

EU (欧洲联盟), (2008b), 欧盟委员会欧盟健康与消费者保护总署, 健康与环境风险科学委员会 (SCHER), Risk Assessment Report on Vinyl acetate: Human Health Part (醋酸乙烯酯风险评定: 人类健康部分), 2008 年 11 月。

美国电气和电子工程师协会 (IEEE) 81: IEEE Guide for Measuring Earth Resistivity, Ground Impedance, and Earth Surface Potentials of a Ground System (测量接地系统之地球电阻系数、接地阻抗及地球表面电势的 IEEE 指南), 1983 年版。

美国电气和电子工程师协会 (IEEE) 142: IEEE Recommended Practice for Grounding of Industrial and Commercial Power Systems (工业与商业动力系统接地的 IEEE 建议实践), (颜色书系列 — 绿皮书), 2007 年版。

国际癌症研究机构 (IARC), (1995), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (人类致癌风险评估专刊), 第 63 卷第 443 页, 世界卫生组织, 法国里昂。 <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol63/vinyl-acetate.html>

美国消防协会 (NFPA) 30: Flammable and Combustible Liquids Code (易燃与可燃液体规范), 2008 年版。

美国消防协会 (NFPA) 68: Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting (爆燃通风爆炸防护标准), 2007 年版。

美国消防协会 (NFPA) 70: National Electrical Code® (国家电气规程), 2008 年版。

美国消防协会 (NFPA) 70b: Recommended Practice for Electrical Equipment Maintenance (电气设备维护的建议实践), 2006 年版。

美国消防协会 (NFPA) 77: Recommended Practice on Static Electricity (静电建议实践), 2007 年版。

美国消防协会 (NFPA) 101: Life Safety Code® (生命安全规范), 2009 年版。

(美国) 国家职业安全与卫生研究所 (NIOSH), (2007 年 9 月), Pocket Guide to Chemical Hazards (化学性危害袖珍指南), 美国健康与人类服务部出版物第 2005-149 号。 <https://www.cdc.gov/niosh/npg/>

(联合国) 经济合作与发展组织 (OECD), 第 301 号测试, Guideline for the Testing of Chemicals: Ready Biodegradability (化学品测试指导原则: 现有生物降解能力)。

(美国) 职业安全与健康管理局 (OSHA) 2012 版 Hazard Communication Standard (危害通识标准): 29 CFR 1910.1200。 <https://www.osha.gov/dsg/hazcom/>

联合国 (UN), (2015), Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) (全球化学品统一分类和标签制度), 第六修订版。
https://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_welcome_e.html

联合国 (UN) 《关于危险货物运输的建议书》

《工作场所危险材料信息系统》(WHMIS) (加拿大)。 <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/occup-travail/whmis-simdut/index-eng.php>

附录一：散装储存设计

1. 建筑物设计

内装醋酸乙烯酯单体（VAM）的设备与容器应利用良好的设计实践和耐火材料与其他设施隔离。大型设备和储罐建议使用标准防火墙隔离，较小的设备可用金属框架装石膏隔断与其他可燃材料隔离。

储存和使用 VAM 的每个房间或建筑物都应准备至少两个出口。此房间或建筑物的任何区域距离最近出口都不应超过 75 英尺。取决于建筑物内的人数，可能应提供更多的出口（见 NFPA 101）。所有出口门应按照人流方向向外开启且应装备太平门闩。防火门应使用经批准的类型。倘若在楼上进行危险品作业，应提供带有自闭防火门的耐火楼梯井。

使用大量 VAM 的作业最好在室外结构中或有自动喷淋系统保护的单层建筑物内进行。在 VAM 的易燃蒸气能够聚集的地方，可以采用泄爆口设计来减轻对建筑物、管道、混合机、搅拌机、烘干机及类似设备的破坏性损伤。泄爆窗、屋顶与墙板、天窗、照明窗、隔膜等等，都可用于尽量减轻爆炸对建筑物的损伤。

鉴于泄爆口所需面积取决于许多因素，例如爆炸强度、蒸气温度、建筑结构类型、泄爆口封板的类型等等，所需的泄爆能力应由富有经验的工程师确定。可考虑采用爆炸遏制系统（见 NFPA 68）。

静电是操作易燃材料时的一个突出问题。因此，运输与存储容器、反应器及输送管线都应电接地和跨接。NFPA 77：《有关静电的建议做法》提供了正确接地程序的指示。VAM 操作区域中的电装置与接线应该适合 I 类 D 组危险场合（如《国家电器规程》(美国)第 500 条和第 501 条所定义）。在设立储存与操作设施和程序时，应遵守当地法令和承保与保险公司的全部规定。应该考虑分离卫生下水与流程下水系统之地板下水口的需要，以及在化学品储存建筑和其他建筑与加工设备之间留出足够的距离。

用于处理或存放 VAM 的建筑物应该通风良好，以防蒸气积聚和人员接触。通风方法包括局部排气和全面稀释程序。请参考涉及存在有毒/易燃气体操作的建筑物内空气置换率的地区标准与法规。当蒸气来自点源时，例如液体传送点、泵室及反应器区，局部排气最为有效。当蒸气由某个区域的许多点发出时，全面稀释通风也许可以采用。由于 VAM 的气味阈值很低，可能需要对排出的空气进行脱味处理。

2. 储罐构造与位置

类型： 适用于易燃液体
材料： 无锈钢、固化酚醛衬里钢、不锈钢或铝
设计： 美国石油学会 (API 620 和 650)

配件： 温度、压力及液位传感器的管口、人孔盖、顶部进料管、压力与真空释放装置、紧急释放装置、压力液位计、高液位警报和/或联锁装置、溢出、灌注及排放设备

其他常见衬里材料，例如铜、铜合金（例如黄铜和海军黄铜）、锌及镀锌钢，不应与 VAM 接触，因为此接触可能对最终用途有害。

新建成的碳钢储罐应作喷砂处理以及真空清洁为投入使用做好准备。倘若清洁后的储罐不会立即注入 VAM 单体，则应对储罐进行封闭并使用干燥空气或惰性气体覆盖，以减缓生锈。

VAM 通常存放于地上立式储罐（API 620 或 650 设计）。当地法规可能对设计有附加要求（例如内部浮动罐顶）。为实现抑制剂的均匀分布，选定的设计应允许当有新货品或添加抑制剂时能对罐内货品进行混合。储罐应置于混凝土底座上，堤内容积至少应能容纳整个储罐的液体。内装与 VAM 不相容材料的储罐不得放在同一个堤坝内。通过储罐底板的集液槽和贯穿罐底的放净管道可提供彻底的储液排净能力。

VAM 储罐通常使用热（光）反射涂层（例如白色或反射漆），以尽量减少热量吸收从而减少大气排放的可能。

液罐必须接地以防止静电积累，静电放电能够引燃易燃的 VAM 蒸气。接地系统的设计、测试及维护超出了本文件的范围。请参阅有关法规和设计标准（例如 NFPA 70、70B 及 77，IEEE 第 81 号和第 142 号标准）。

当在储罐中灌注、循环或混合 VAM 时，小心避免剧烈扰动液体表面，否则会造成液体内静电电荷的产生和积累。即使液罐的蒸气空间已用氮气惰性化也不例外。如果 VAM 是通过封液管注入储罐，顶部进料管必须接地以防止静电积累。

VAM 储罐附加设备（例如，紧急排气口和仪表）的设计应能防止 VAM 的积累和聚合。VAM 蒸气能够在诸如紧急排气口、真空爆破器、仪器管道和管口等设备中冷凝。

小心：至关重要的一点在于认识到冷凝液中没有任何聚合抑制剂，可能会发生聚合。

聚合将会发生且能够影响安全与作业关键装置的效能。因此，储罐上的附加设备应设计为能把所有冷凝液排入到储罐中。就仪表管道而言，可用小流量氮气吹扫把 VAM 蒸气阻挡在管道之外。VAM 储罐及其辅助设备（例如管道、泵机及阀门）的设计与操作应能避免产生会使 VAM 长时间停留进而导致聚合的停滞区域。

3. 储罐设备

3.1. 温度测量装置

温度的异常升高可能表明存在 VAM 聚合。因此，对罐内温度的连续监测包括能够对温度作趋势观察的硬件工具，对于尽早发现聚合来说，是很有价值的。罐底附近应放置一个温度感测元件，以保证该元件始终在液体中。在大型储罐中，还应在罐内不同的高度额外安装感测元件，因为局部聚合能够在混合不良的储罐内发生。此外，也应安装提供聚合报警的高温报警装置。此警报在温度超过所储液体正常最高温度大约 5°C 时启动，但此数值可以基于历史经验和按照环境与工艺条件加以修改。关于在罐内温度超过警告水平时添加抑制剂的信息请见第 5.2 节。

3.2. 紧急排气口—泄压装置

存放 VAM 的储罐应装备一个或多个紧急排气口，其尺寸应按照当地、地区和（或）国家法规（例如 NFPA 30 或 ATEX 95）确定。值得注意的是，即使符合工程标准，倘若发生无控或失控聚合，这些装置依然可能不足以提供充分的压力释放能力。失控聚合可通过维持聚合抑制剂的适当浓度和防止与高温和反应性污染物接触而避免。为了防止在从储罐中抽取液体时，由于罐压力控制系统失灵导致储罐坍塌或破裂，也需提供真空释压能力。建议将储罐设计为可完全真空。随着环境空气通过真空破坏器被吸入罐内，水分和其他污染物可能会进入其中，从而导致不良后果。

关于紧急泄压装置设计的进一步指导请咨询有关单位，例如 AIChE 紧急释压系统设计研究院 (DIERS, Design Institute for Emergency Relief Systems) 或 AIChE 化学流程安全中心 (CCPS, Center for Chemical Process Safety)。

3.3. 减少大气排放

VAM 的点源排放能够用回收单体的蒸气回收系统或诸如火炬或焚化器等排放控制装置来减少。这些（或其他）减排系统应只在征询了有关技术与法规专家的意见后安装。

3.4. 液罐顶部空间考虑因素

罐内顶部空间建议使用干燥氮气覆盖。

可使用干燥空气，但这将在罐内造成可燃气氛，并且氧气有助于形成属于聚合反应引发剂的有机过氧化物。

倘若在液罐顶部空间使用空气而不是氮气，则应使用干燥空气。可使用干燥剂（通常为分子筛或氯化钙）。为维持顶部空间的干燥，干燥剂应视需要更新。硅石和矾土由于与 VAM 的不相容性而不应采用。

3.5. 阻火器

易燃液体储罐的排气管线上应安装阻火器，这也经常是法规的要求。直接向大气排放的紧急排气口不使用阻火器。阻火器应经常检查，确定没有被醋酸乙烯酯聚合物的沉积阻塞。初始检查频率应为每 6-12 个月至少一次，

其后可根据经验和效能历史加以修改。当采用闭路卸载时，蒸气回流管线上也应安装一个阻火器。

3.6. 溢出保护

为防止储罐溢料，应使用高液位联锁装置或其他安全防范系统。倘若在由送货车传送 VAM 单体时超出储罐的容量，多余的单体应流入适当设计的溢出保护系统，例如溢出排放口、密封槽/回路（与储罐连接的收集装置），从而进入到适当的接收器内。

3.7. 液位测量与控制

差压变送器是测量液位的首选方法。通往液罐蒸气空间的变送器管道应使用干燥氮气吹扫，以防 VAM 蒸气在管道中凝结，否则可能造成液位测量错误。使用差压变送器也允许在远程地点（例如控制室）连续读取液位。

当对储罐的过度灌注将造成不安全（例如溢出）或不期望（例如储罐损坏）的后果时，应该使用单独的高液位开关或差压变送器触发对入罐液流的截断。高液位截流使用的测量装置不应是控制储罐液位的同一个装置，以免单一仪器故障造成控制与截流功能同时失灵。高液位传感器的设置应基于罐容量、灌注速度，以及自动截流失灵时人工干预所需的时间（例如在储罐最高液位的 90% 处截流）。高液位警报（例如在 85% 液位）能够提供已经接近截流液位的警告。尽管警告液位可能与这些数值不同，用户有责任确定储罐最高安全液位以及与安全运行条件一致的警报设定值。

3.8. 泵机

VAM 流程泵通常采用双机械密封作为密封机制。双机械密封，特别是隔离流体密封槽，提供了当一道密封失灵时对 VAM 的封闭。无密封（例如磁力驱动）泵或屏蔽泵也可使用。倘若从铁路或公路罐车从顶部卸载，建议采用自吸式离心泵。请向泵机供应商查询泵机材料与 VAM 的相容性。

小心：如果使用无密封泵或屏蔽泵，倘若流动停止，发热可能造成 VAM 在泵机内聚合。

对于 VAM 使用的任何泵机，应注意避免憋泵运行（即在出液管线阻塞的情况下运转泵机）。泵机的出液管线及相关部件都必须能够承受最大憋泵压力，或者能够提供适当的过压保护（例如用释压阀排放到安全处）。为了防止热量积累，不应让泵机经由释压阀或其他再循环管线长时间运行。憋泵运行或没有适当冷却的连续再循环，将导致 VAM 的逐渐聚合。憋泵运行可能造成密封泄漏、泵机损坏、封闭失去及可能的火灾。当憋泵运行能够造成安全和货品质量问题时，应考虑采用自动泵截流系统。

3.9. 管道

附着在钢管内壁上的所有油脂和锈垢都应清除。所有管道都应漆成白色或以其他方式避免直接日晒的热量。所有管道都应向排净处倾斜以利排净而不残留在管道中，这样能防止产生聚合物。不用的管线及相关设备应该排空和清洁，因为留在管线内的任何 VAM 都可能聚合。由于可能产生易燃蒸气与静电，应使用氮气吹净管线。

3.10. 阀门

类型： 带聚四氟乙烯 (PTFE) 衬里的旋塞阀、截止阀、闸阀、球阀
材料： 碳钢、球墨铸铁或不锈钢

液流开关建议采用带 PTFE 密封的球阀。

3.11. 垫圈

请向垫圈供应商查询确定材料与设计的相容性。

附注：外部火烧的热量可能损害垫圈的完整性，鉴于 VAM 的易燃性，选择垫圈时应考虑此因素。

3.12. 过滤器

铁锈或其他颗粒物能够用筒式过滤器从 VAM 中令人满意地滤除。

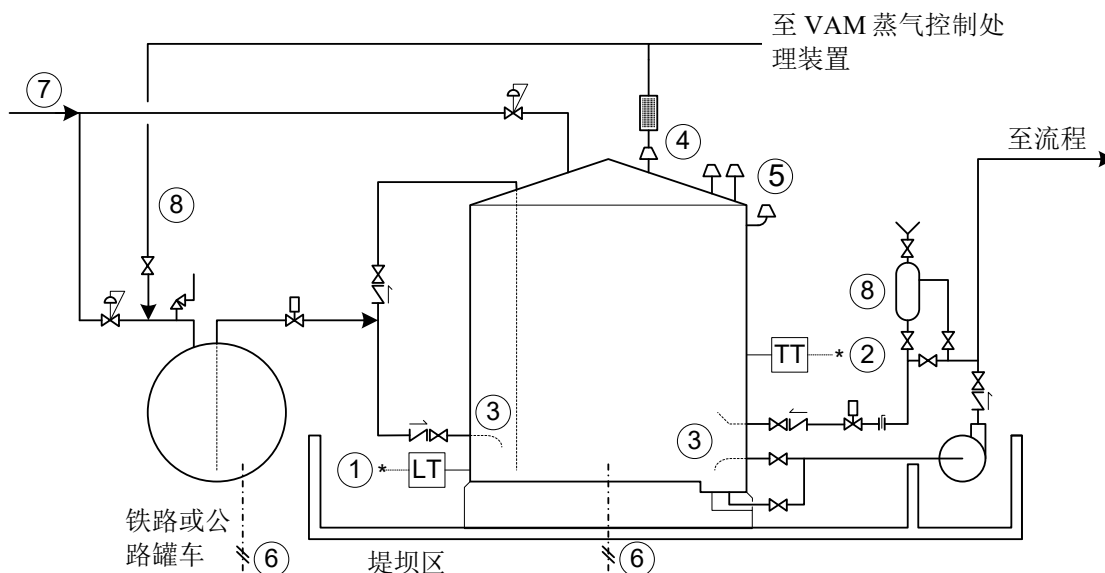
类型： 在线筒式过滤器
材料： 白色棉纤维或聚丙烯缠绕在不锈钢芯子或网上。

3.13. 储罐管道泄漏的防止

VAM 储罐的设计者与运营者应考虑与储罐连接的管道破损而造成液体大量泄漏的可能性。进料管线上的止回阀和出料管线上的远程截流阀可用于最大限度减小因管道故障而放空储罐的危险。有些地方可能要求安装熔断阀，从而在储罐附近发生火情时截止 VAM 单体从储罐中流出。用于阻止 VAM 从储罐向外泄漏的阀门应接近储罐安装，以尽量缩短在储罐与阀门之间无保护管线的长度。其他考虑因素包括管道的正确设计、安装及检查，以及采用安全工作实践来避免损坏管道。

3.14. 储罐示意图

图一：典型 VAM 卸载与储存设施



- (1) 液位变送器在控制室提供液位指示。高液位警报和液体输入自动截流装置防止储罐满溢。低液位警报和内部混合管口的液流自动截流装置防止因在液面之上喷洒而生成静电电荷。液位控制和安全截流可能需要分开的变送器。
- (2) 储罐底部的温度变送器在控制室提供温度指示和高温报警。大型储罐可能需要在罐的不同高度设置多个测量点。
- (3) 采用内部插入管与混液型管口喷嘴的典型进料可选方案。
- (4) 压力控制装置和消爆器置于放气阀中，通向蒸气控制设备。
- (5) 紧急排气口、带阻火器的真空进气口、溢流口。
- (6) 接地系统。
- (7) 干燥氮气（首选）或干燥空气供应，在储罐顶部空间维持正压。
- (8) 从储罐到运输容器的气相回流管线。
- (9) 抑制剂添加罐。

附录二：指南中使用的缩写词

AAR	Association of American Railroads, 美国铁路协会
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 美国政府工业卫生学家协会
AEGL	Acute Exposure Guideline Level, 急性接触指导水平
AIChE	American Institute of Chemical Engineers, 美国化学工程师学会
AIHA	American Industrial Hygiene Association, 美国工业卫生协会
ANSI	American National Standards Institute, 美国国家标准学会
API	American Petroleum Institute, 美国石油学会
ASTM	American Society for Testing and Materials, 美国材料实验协会
ATEX	ATmosphere EXplosive, 大气易爆; ATEX 95 是《关于意图于潜在易爆气氛中使用之设备与防护系统的欧盟指令》, ATEX 137 是《关于改善可能面临易爆气氛风险工人之安全与健康防护最低要求的欧盟指令》。
CAA	Clean Air Act, 清洁空气法
CANUTEC	Canadian Transport Emergency Centre of the Department of Transport, 加拿大运输部运输紧急事件中心
CCPS	Center for Chemical Process Safety, 化学过程安全中心
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, 全面环境响应、补偿及责任法, (也常称为“超级基金”)
CFR	Code of Federal Regulations, 联邦条例汇编
CHEMTREC	Chemical Transportation Emergency Center, (北美) 化学品运输应急中心
DIERS	Design Institute for Emergency Relief Systems, 紧急释压系统设计研究院
DIPPR	Design Institute for Physical Properties®, 物理性质设计研究院
DOT	Department of Transportation, (美国) 运输部

EHS	Extremely Hazardous Substances, 极度危险物质
EPA	Environmental Protection Agency, (美国) 环境保护署
EPCRA	Emergency Planning and Community Right-to-Know Act, 应急计划和社区知情权法 (也常称为“超级基金修正和重新授权法”第 III 篇)
ERG	Emergency Response Guidebook, 应急响应指南
ERPG	Emergency Response Planning Guidelines, 应急计划指导值
EU	European Union, 欧洲联盟
FEMA	Federal Emergency Management Act, (美国) 联邦紧急事件管理法
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, 全球化学品统一分类和标签制度
HHC	Highly Hazardous Chemicals, 高危化学品
HQ	Hydroquinone, 氢醌
IARC	International Agency for Research on Cancer, 国际癌症研究机构
IC	Incident Commander, 事故总指挥
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 电气与电子工程师学会
LC50	Median Lethal Concentration, 半数致死浓度
LD50	Median Lethal Dose, 半数致死剂量
LEPC	Local Emergency Planning Committee, (美国) 当地应急计划委员会
NA	North America, 北美洲
NEMA	National Emergency Management Association, (美国) 全国紧急事件管理协会
NFPA	National Fire Protection Association, 美国消防协会
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health, (美国) 国家职业安全与健康研究院

OECD	Organisation for Economic Co-Operation and Development, (联合国) 经济合作与发展组织
OEL	Occupational Exposure Limit, 职业接触限值
OSHA	Occupational Safety & Health Administration, 职业安全与健康管理局
PPE	Personal Protective Equipment, 个人防护装备
PPM	Parts Per Million, 百万分率
PSM	Process Safety Management, 过程安全管理
PTFE	Polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act, 资源保护及恢复法
RMP	Risk Management Plan, 风险管理计划
RQ	Reportable Quantity, 须报告数量
SCBA	Self-Contained Breathing Apparatus, 自给式呼吸器
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits, (欧盟) 职业接触限值科学委员会
SDS	Safety Data Sheet, 物质安全数据表
SERC	State Emergency Response Commission, (美国) 州应急响应委员会
STEL	Short Term Exposure Limit, 短期接触限值
STOT	Specific Target Organ Toxicity, 特定目标器官毒性
TDG	Transportation of Dangerous Goods, 危险货物运输
TLV	Threshold Limit Value, 阈限值
TRI	Toxics Release Inventory, 有毒物质排放目录
TWA	Time-Weighted Average, 时间加权平均
UN	United Nations, 联合国
VAC	Vinyl Acetate Council, 醋酸乙烯酯理事会

VAM

Vinyl Acetate Monomer, 醋酸乙烯酯单体

WHMIS

Workplace Hazardous Material Information System, (加拿大)工作场所
危险材料信息系统

附录三：醋酸乙烯酯单体的一般性质

性质	数值
分子量	86.09
临界温度	246°C
临界压力	574.0 psia (39.0atm)
正常沸点	72.7°C (162.9°F) (760 mm Hg 时)
标准生成热	25°C 时液体: -83.5 千卡/摩尔
燃烧热	-495 千卡/摩尔 (25°C 时)
折射率	(n _D 20) 1.3953
闪点	闭杯: -8°C (18°F); 开杯: -4°C (25°F)
自燃温度	385-426.9°C (725-800°F)
物理状态	液体
相对蒸发速度 (醋酸丁酯 = 1)	8.9
蒸气压力, (60°C 时)	487.4 mm Hg
蒸气压力, (40°C 时)	222.1 mm Hg
蒸气压力, (20°C 时)	89.1 mm Hg
安托尼方程	Log P = A - [B/(T+C)] - Log = 以 10 为底 - T = °C - P = mm Hg - Range = 10 至 83°C - A = 7.51868 - B = 1452.058 - C = 240.588
方程系数	

性质	数值
颜色	透明无色
比重 (20/20°C)	0.934
蒸气密度 (空气 = 1.00)	2.97
粘度 (20°C 时)	0.43 cps
熔点	-92.8°C (-135°F)
汽化热 (1 大气压)	87.6 cal/g
聚合热	21.3 千卡/摩尔
比热, 于 20°C (液体)	0.46 卡/g °C
气味	少量时有不会令人不快的甜气味
气味阈值	约 0.25-0.5 ppm
反应性	本体反应或和多种其他化学品反应, 正确储存并有抑制时稳定。
水溶性:	
- VA 在水中于 20°C	2.3%重量百分比
- 水在 VA 中于 20°C	1%重量百分比
光敏感度	光促进聚合
电导率 @ 23°C	2.6 x 10 ⁴ pS/m (1 S = 1 mho)
表面张力 (20°C)	23.6 dynes/cm
体积膨胀系数	0.00137 / 1 °C (20°C 时)
燃烧上限	空气中 13.4% (体积百分比)
燃烧下限	空气中 2.6% (体积百分比)

在此给出的数据主要取自 AIChE 物理性质设计研究院 (DIPPR®) (www.aiche.org/DIPPR/), 此外也得自欧盟 VAM 风险评定报告 (EU 2008a)。

附录四：2016 版《应急响应指南》(Emergency Response GuideBook)中的 129 号指南和 130 号指南

GUIDE 129 **FLAMMABLE LIQUIDS**
(WATER-MISCIBLE/NOXIOUS)

POTENTIAL HAZARDS

FIRE OR EXPLOSION

- **HIGHLY FLAMMABLE:** Will be easily ignited by heat, sparks or flames.
- Vapors may form explosive mixtures with air.
- Vapors may travel to source of ignition and flash back.
- Most vapors are heavier than air. They will spread along ground and collect in low or confined areas (sewers, basements, tanks).
- Vapor explosion hazard indoors, outdoors or in sewers.
- Those substances designated with a (P) may polymerize explosively when heated or involved in a fire.
- Runoff to sewer may create fire or explosion hazard.
- Containers may explode when heated.
- Many liquids are lighter than water.

HEALTH

- May cause toxic effects if inhaled or absorbed through skin.
- Inhalation or contact with material may irritate or burn skin and eyes.
- Fire will produce irritating, corrosive and/or toxic gases.
- Vapors may cause dizziness or suffocation.
- Runoff from fire control or dilution water may cause pollution.

PUBLIC SAFETY

- **CALL EMERGENCY RESPONSE Telephone Number on Shipping Paper first. If Shipping Paper not available or no answer, refer to appropriate telephone number listed on the inside back cover.**
- As an immediate precautionary measure, isolate spill or leak area for at least 50 meters (150 feet) in all directions.
- Keep unauthorized personnel away.
- Stay upwind, uphill and/or upstream.
- Ventilate closed spaces before entering.

PROTECTIVE CLOTHING

- Wear positive pressure self-contained breathing apparatus (SCBA).
- Structural firefighters' protective clothing will only provide limited protection.

EVACUATION

Large Spill

- Consider initial downwind evacuation for at least 300 meters (1000 feet).

Fire

- If tank, rail car or tank truck is involved in a fire, ISOLATE for 800 meters (1/2 mile) in all directions; also, consider initial evacuation for 800 meters (1/2 mile) in all directions.



In Canada, an Emergency Response Assistance Plan (ERAP) may be required for this product. Please consult the shipping document and/or the ERAP Program Section (page 391).

EMERGENCY RESPONSE

FIRE

CAUTION: All these products have a very low flash point: Use of water spray when fighting fire may be inefficient.

Small Fire

- Dry chemical, CO₂, water spray or alcohol-resistant foam.
- Do not use dry chemical extinguishers to control fires involving nitromethane (UN1261) or nitroethane (UN2842).

Large Fire

- Water spray, fog or alcohol-resistant foam.
- Do not use straight streams.
- Move containers from fire area if you can do it without risk.

Fire involving Tanks or Car/Trailer Loads

- Fight fire from maximum distance or use unmanned hose holders or monitor nozzles.
- Cool containers with flooding quantities of water until well after fire is out.
- Withdraw immediately in case of rising sound from venting safety devices or discoloration of tank.
- ALWAYS stay away from tanks engulfed in fire.
- For massive fire, use unmanned hose holders or monitor nozzles; if this is impossible, withdraw from area and let fire burn.

SPILL OR LEAK

- ELIMINATE all ignition sources (no smoking, flares, sparks or flames in immediate area).
- All equipment used when handling the product must be grounded.
- Do not touch or walk through spilled material.
- Stop leak if you can do it without risk.
- Prevent entry into waterways, sewers, basements or confined areas.
- A vapor-suppressing foam may be used to reduce vapors.
- Absorb or cover with dry earth, sand or other non-combustible material and transfer to containers.
- Use clean, non-sparking tools to collect absorbed material.

Large Spill

- Dike far ahead of liquid spill for later disposal.
- Water spray may reduce vapor, but may not prevent ignition in closed spaces.

FIRST AID

- Ensure that medical personnel are aware of the material(s) involved and take precautions to protect themselves.
- Move victim to fresh air.
- Call 911 or emergency medical service.
- Give artificial respiration if victim is not breathing.
- Administer oxygen if breathing is difficult.
- Remove and isolate contaminated clothing and shoes.
- In case of contact with substance, immediately flush skin or eyes with running water for at least 20 minutes.
- Wash skin with soap and water.
- In case of burns, immediately cool affected skin for as long as possible with cold water. Do not remove clothing if adhering to skin.
- Keep victim calm and warm.
- Effects of exposure (inhalation, ingestion or skin contact) to substance may be delayed.

GUIDE 130

FLAMMABLE LIQUIDS (WATER-IMMISCIBLE/NOXIOUS)

POTENTIAL HAZARDS

FIRE OR EXPLOSION

- **HIGHLY FLAMMABLE:** Will be easily ignited by heat, sparks or flames.
- Vapors may form explosive mixtures with air.
- Vapors may travel to source of ignition and flash back.
- Most vapors are heavier than air. They will spread along ground and collect in low or confined areas (sewers, basements, tanks).
- Vapor explosion hazard indoors, outdoors or in sewers.
- Those substances designated with a (P) may polymerize explosively when heated or involved in a fire.
- Runoff to sewer may create fire or explosion hazard.
- Containers may explode when heated.
- Many liquids are lighter than water.

HEALTH

- May cause toxic effects if inhaled or absorbed through skin.
- Inhalation or contact with material may irritate or burn skin and eyes.
- Fire will produce irritating, corrosive and/or toxic gases.
- Vapors may cause dizziness or suffocation.
- Runoff from fire control or dilution water may cause pollution.

PUBLIC SAFETY

- **CALL EMERGENCY RESPONSE Telephone Number on Shipping Paper first. If Shipping Paper not available or no answer, refer to appropriate telephone number listed on the inside back cover.**
- As an immediate precautionary measure, isolate spill or leak area for at least 50 meters (150 feet) in all directions.
- Keep unauthorized personnel away.
- Stay upwind, uphill and/or upstream.
- Ventilate closed spaces before entering.

PROTECTIVE CLOTHING

- Wear positive pressure self-contained breathing apparatus (SCBA).
- Structural firefighters' protective clothing will only provide limited protection.

EVACUATION

Large Spill

- Consider initial downwind evacuation for at least 300 meters (1000 feet).

Fire

- If tank, rail car or tank truck is involved in a fire, ISOLATE for 800 meters (1/2 mile) in all directions; also, consider initial evacuation for 800 meters (1/2 mile) in all directions.



In Canada, an Emergency Response Assistance Plan (ERAP) may be required for this product. Please consult the shipping document and/or the ERAP Program Section (page 391).

EMERGENCY RESPONSE

FIRE

CAUTION: All these products have a very low flash point: Use of water spray when fighting fire may be inefficient.

Small Fire

- Dry chemical, CO₂, water spray or regular foam.

Large Fire

- Water spray, fog or regular foam.
- **Do not use straight streams.**
- Move containers from fire area if you can do it without risk.

Fire involving Tanks or Car/Trailer Loads

- Fight fire from maximum distance or use unmanned hose holders or monitor nozzles.
- Cool containers with flooding quantities of water until well after fire is out.
- Withdraw immediately in case of rising sound from venting safety devices or discoloration of tank.
- **ALWAYS** stay away from tanks engulfed in fire.
- For massive fire, use unmanned hose holders or monitor nozzles; if this is impossible, withdraw from area and let fire burn.

SPILL OR LEAK

- **ELIMINATE** all ignition sources (no smoking, flares, sparks or flames in immediate area).
- All equipment used when handling the product must be grounded.
- Do not touch or walk through spilled material.
- Stop leak if you can do it without risk.
- Prevent entry into waterways, sewers, basements or confined areas.
- A vapor-suppressing foam may be used to reduce vapors.
- Absorb or cover with dry earth, sand or other non-combustible material and transfer to containers.
- Use clean, non-sparking tools to collect absorbed material.

Large Spill

- Dike far ahead of liquid spill for later disposal.
- Water spray may reduce vapor, but may not prevent ignition in closed spaces.

FIRST AID

- Ensure that medical personnel are aware of the material(s) involved and take precautions to protect themselves.
- Move victim to fresh air.
- Call 911 or emergency medical service.
- Give artificial respiration if victim is not breathing.
- Administer oxygen if breathing is difficult.
- Remove and isolate contaminated clothing and shoes.
- In case of contact with substance, immediately flush skin or eyes with running water for at least 20 minutes.
- Wash skin with soap and water.
- In case of burns, immediately cool affected skin for as long as possible with cold water. Do not remove clothing if adhering to skin.
- Keep victim calm and warm.
- Effects of exposure (inhalation, ingestion or skin contact) to substance may be delayed.

附录五: EXAMPLE LIQUID CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR HYDROQUINONE IN VINYL ACETATE MONOMER

Liquid Chromatic Method for HQ in VAM: Example 1

SCOPE:

This method describes procedure for determining the concentration of Hydroquinone (HQ) in vinyl acetate monomer (VAM) by liquid chromatography.

SAFETY

All of the reagents used in this method are hazardous. Consult the Safety Data Sheet for the reagents listed for hazard information.

APPARATUS

HPLC column: Phenomenex Synergi Polar-RP, 250 mm x 4.6 mm,
catalog # 00G-4336-E0

REAGENTS

1. Mobile Phase A: 0.1 % v/v Phosphoric acid in nanopure water (1 ml H₃PO₄ in 1L nanopure water).
2. Mobile Phase B: HPLC grade Acetonitrile.
3. Hydroquinone (HQ)
4. Vinyl Acetate Monomer, purity 99%+
5. Ortho-phosphoric acid, purity 85%
6. Acetonitrile, HPLC grade
7. Water, purified by Barnstead Nanopure water purification system or equivalent.

INSTRUMENT CONDITIONS

HP 1100 Quaternary Pump

Control

Flow: 1.000 ml/min
Stop time: 20.00 min
Post time: 3.00 min

Solvents

Solvent A : 80.0 % (H₂O, 0.1% H₃PO₄)
Solvent B: 20.0 % (Acetonitrile)

PressureLimits

Minimum Pressure : 20 bar
Maximum Pressure: 400 bar

Timetable

Time	Solv.B (%)	Flow
0.00	20.0	1.000
3.00	20.0	1.000
15.00	95.0	1.000
20.00	20.0	1.000

HP 1100 Variable Wavelength Detector

Signal

Wavelength: 294 nm
Peak width: > 0.1 min

Time

Stop time: As pump
Post time: Off

Auto balance

Prerun balancing: Yes
Postrun balancing: No

HP 1100 Autosampler

Injection Mode : Standard
Injector volume: 7.0 μ l

RetTime (min)	Name
4.932	HQ

CALIBRATION AND STANDARDIZATION

As the HQ component in the standard is not very stable, the calibration must be carried out immediately after the standard is made from a freshly prepared stock standard.

Prepare 100 ppm of HQ in Vinyl Acetate Monomer.

1. Accurately weigh 0.05 g of HQ into a 1000 ml standard flask.
2. Add accurately Vinyl Acetate Monomer to have the final weight at 500 g.
3. Cap and shake the content of the standard flask to ensure proper mixing of HQ.

Prepare 3 ppm of HQ in Vinyl Acetate Monomer.

1. Weigh 3 g of 100 ppm standard into a glass bottle. (Record the weight)
2. Add 97 g of vinyl acetate monomer. (record the total weight).

Prepare 8 ppm of HQ in Vinyl Acetate Monomer.

1. Weigh 8 g of 100 ppm standard into a glass bottle. (Record the weight)
2. Add 92 g of vinyl acetate monomer. (record the total weight).

Determine HQ concentrations in the vinyl acetate monomer blank by Standard Addition.

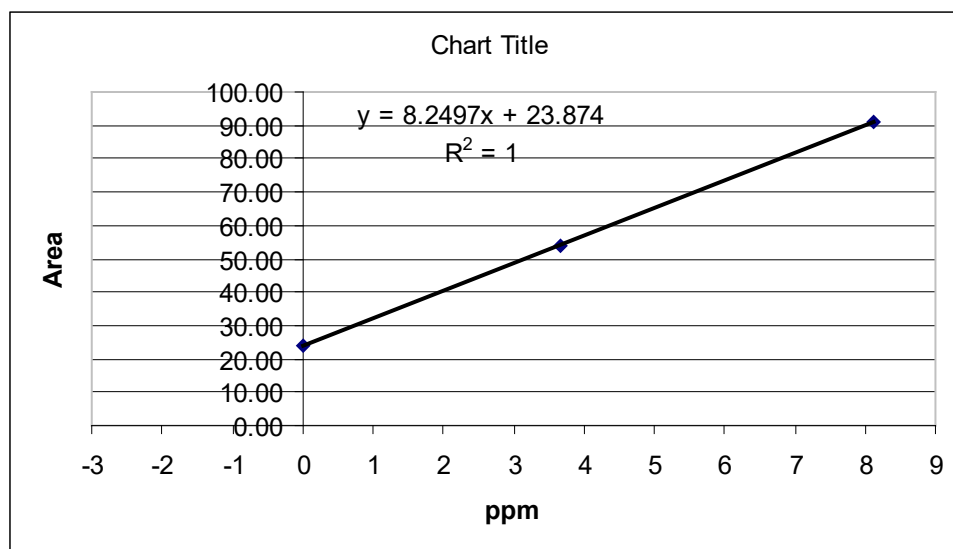
1. Analyze vinyl acetate monomer blank, 3 ppm standard, and 8 ppm standard.
2. Plot peak area vs. 0, 3, 8 ppm.
3. Use the equation obtained from the plot to calculate the HQ concentration in the vinyl acetate monomer blank.
4. Calculate the final concentration of HQ in the standards by adding the concentration in the blank to the spiked HQ concentration.

	Blank	Standard 1	Standard 2
	HQ	HQ	HQ
Spiked Conc.	0	3.670	8.132
Peak Area	23.87	54.15	90.96
Final Conc.	2.894	6.564	11.026

HQ (x) concentration in the vinyl acetate monomer blank is calculated from the equation:

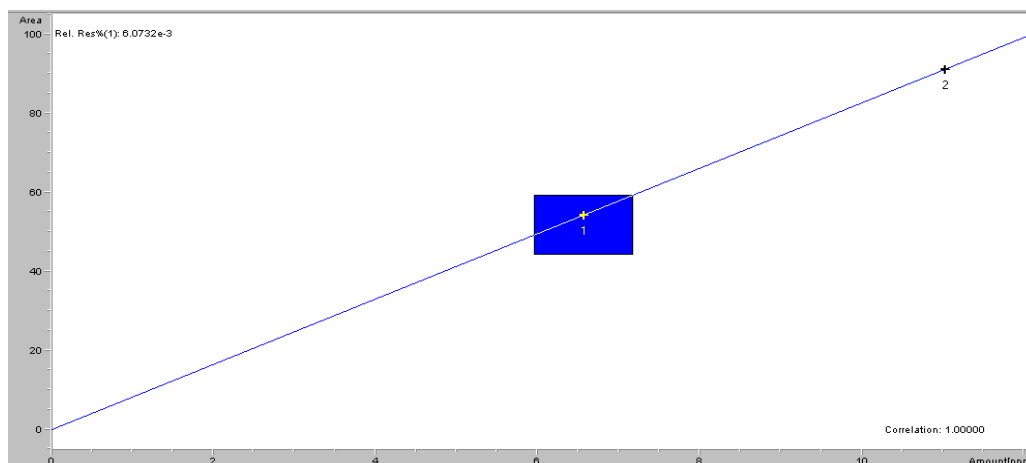
$$y = 8.2497x + 23.874$$

$$x = -23.874 / 8.2497 = -2.894 \text{ ppm}$$

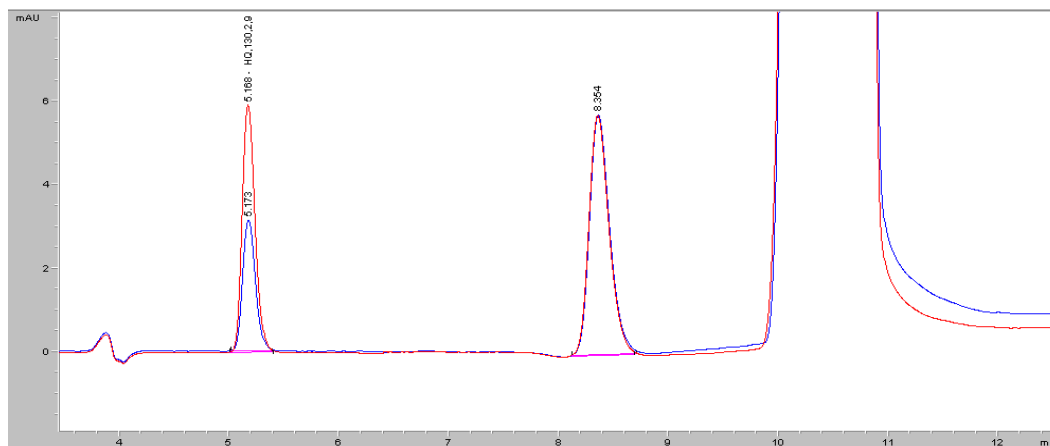


Establish Calibration Curve.

Plot the peak area against the final concentration in above standards to obtain the external calibration curve.



TYPICAL CHROMATOGRAMS OF HQ. Red trace is HQ spiked.



SAMPLE ANALYSIS

1. Place the sample on the respective autosampler tray position.
2. When the sample run is over, the computer prints out the data sheet with result.

REPORTING

Report the HQ in part per million, ppm.

Liquid Chromatographic Method for HQ in VAM: Example 2

HYDROQUINONE (HQ)

- a) Analyze a portion of the sample using the following reverse phase high pressure liquid chromatographic procedure.
- b) Instrument parameters
- | | |
|--|--|
| Instrument | Hewlett Packard Model 1090 High Pressure Liquid Chromatograph, or equivalent. |
| Column | Merck LiChrospher Reverse Phase High Pressure Liquid Chromatographic Column, LiChrospher 100 RP 18. 12.5cm x 4.0 mm with 5 μ m spherical particles. Available from VWR Scientific. |
| Eluent (A) | Phosphoric acid (0.01%) in water. |
| Eluent (B) | Acetonitrile. |
| Gradient Program | 90% A:10% B for 4 minutes; programmed to 50% A:50% B at 12 minutes; programmed to 100% B at 19 minutes. Hold at 100% B for 6 minutes. |
| Total Run Time | 25 minutes. |
| Instrument Equilibration Time (between analyses) | 5 minutes. |
| Column Temperature | 40°C. |
| Detectors | Ultraviolet/Visible detector operated at 285 nm. |
| Sample size | 20 μ L. |
| Spurge gas | Helium. |

NOTE: The refined vinyl acetate monomer should not be filtered due to the possibility of contamination from the filter.

- c) Procedure: Analyze a portion of the sample according to the parameters described in paragraph 6b.
- d) Prior to running a sequence of VAM samples, or if the instrument has not been used for greater than 2 hours, perform an injector wash sequence.
- e) If the UV lamp has been turned off for any length of time, turn on and allow about 15 minutes for warm-up and equilibrium.
- f) Calibration: Hydroquinone standards are prepared by weighing about 0.2500 g of HQ into approximately 26 g of refined vinyl acetate. This gives a solution containing about 0.9 weight percent inhibitor. Sequential dilution of this material with ethyl acetate are made to obtain a series of standards containing about 0.45, 0.10, 0.015, 0.01, 0.001 and 0.0005 weight percent of inhibitor.
- g) Analyze the standards according to the parameters shown in paragraph 6b.
- h) On graph paper plot the known weight percent inhibitor (y-axis) versus peak area count. The calibration factor for HQ is the slope of its given calibration curve (y/x or weight percent/peak area count).
- i) Calculation: Calculate the concentration of inhibitor in the sample using the equation below:

Weight percent inhibitor, $i = \text{Slope } i \times \text{peak area count } i \times 100$

Where

Slope i = slope of the calibration curve for HQ, generated in paragraph 6h.

peak area count i = Peak area of HQ taken from chromatogram of the sample.

Alternate Method

- j) Ceric sulfate, standard 0.002 N solution, Reagent number 29M12.2: Dissolve 1.096 g of ceric ammonium nitrate $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}_3(\text{NO}_3)_6$, in 28.0 mL of concentrated sulfuric acid. With stirring, slowly pour the ceric solution into 200 mL of distilled water contained in a 600-mL beaker. When the solution is complete, transfer to a 1-liter flask and dilute to the mark with distilled water.
- k) Diphenylamine indicator, Reagent number B7C3.2: Dissolve 0.1 g of diphenylamine in 100 mL of concentrated sulfuric acid. Store in a brown bottle.
- l) Hydroquinone standard: Weigh 0.2000 g of hydroquinone to the nearest 0.1 mg. Dissolve and dilute with distilled water to exactly 1000 mL in a volumetric flask. This is an unstable solution. The HQ slowly oxidizes to benzoquinone which is inert to the reagent, hence the solution must be discarded after one week of normal use.
- m) Reagent standardization: Pipet 10-mL portions of the hydroquinone solution into each of two 100-mL flasks. Add 3 drops of the diphenylamine indicator and titrate with the ceric sulfate reagent to a light-blue end point, using a 25-mL buret. The titrations should be approximately 20 mL and should agree within 0.5 mL. Average the two values and use in the calculations.
- n) Procedure: Pipet 50 mL of the sample into a 250-mL flask.
- o) Evaporate the sample at room temperature by passing a stream of nitrogen gas or clean air into the flask. Bench-line air should pass through a fiberglass filter before entering the sample flask. Maintain the flow of air just short of a level causing splattering of the sample. That part of the delivery tube in the flask must be metal, glass, or an inert plastic such as polyethylene or Teflon.
- p) After complete evaporation, which requires 45 to 60 minutes, remove the gas stream and dissolve the hydroquinone in 25 mL of distilled water.
- q) Add 3 drops of diphenylamine indicator, using the same dropper as in the reagent standardization, and titrate with the ceric sulfate solution to a light-blue end point, permanent for 15 seconds. At the 4-ppm level, this requires approximately 2 mL titration.
- r) Calculation:

$$[(V \times F)/(S)] \times 1000 = \text{ppm HQ in sample}$$

V = mL $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ reagent required for the sample titration, from paragraph 6r.

F = factor = (mg HQ in 10-mL aliquot, paragraph 6m) ÷ (average mL $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ reagent, paragraph 6n).

S = grams of sample used = 50 x specific gravity

- s) Reference: ASTM Method D 2193.

VINYL ACETATE COUNCIL

1250 Connecticut Avenue, NW
Suite 850
Washington, DC 20036
USA
202.539.4100
info@vinylacetate.org
www.vinylacetate.org