

碳化钨的职业健康风险评估技术指南

1. 总则

- 1.1 本指南仅针对碳化钨生产和使用工作场所的职业健康风险评估。
- 1.2 本指南适用于中华人民共和国境内的所有碳化钨生产和使用企业。
- 1.3 本指南规定了碳化钨生产和使用企业碳化钨和含钴碳化钨危害因素的识别、危害等级、接触等级和健康风险评估等原则。

2. 规范性引用文件

- 2.1 《使用有毒物品作业场所劳动保护条例》中华人民共和国国务院令 第 352 号。
- 2.2 《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学因素》GBZ 2.1-2007
- 2.3 《工作场所空气中有毒物质检测的采样规范》GBZ 159-2004
- 2.4 《工作场所空气有毒物质测定钨及其化合物》GBZ/T 160.23-2004
- 2.5 《工作场所空气有毒物质测定钴及其化合物》GBZ/T 160.8-2004

3. 术语、定义和缩略语

3.1 术语和定义

3.1.1 碳化钨及其合金生产和使用企业 Production and usage enterprise
Tungsten Carbide and its alloys

碳化钨及其合金生产企业：以金属钨和炭为主要原料，生产碳化钨及其合金的所有生产企业。

碳化钨及其合金使用企业：以碳化物及其合金作为原辅料的所有生产企业。

3.1.2 碳化钨 Tungsten Carbide

一种分子量为 195.85 g/mol，分子式为 WC 的呈灰色金属粉末状的无机化合物，CAS 号为：12070-12-1。

3.1.3 危害和职业危害 hazard and occupational hazard

危害系指物质本身所具有的可能导致人体健康损伤或疾病的潜在能力或固有性质。职业危害指对从事职业活动的劳动者可能导致的工作有关疾病、职业病

和工业外伤等的各种危害。

3.1.4 风险和风险评估 risk and risk assessment

风险也称为危险，指危害或不期望事件发生的可能性或概率，即物质或因素在其使用或接触情况下将导致不良作用及危害程度的可能性或概率。

风险评估系指在特定条件下接触某危害因素，考虑所关注的固有危害特性或危害的潜在能力，计算或估计风险程度（包括伴随的不确定度）、决定风险是否允许或可接受，并考虑现有措施的整个过程。

3.2 缩略语

CSDS 化学物安全数据表

IARC 国际癌症研究机构

ACGIH 美国工业卫生医师协会

WC 碳化钨

OELs 职业接触限值

PC-TWA 时间加权平均容许浓度

4. 基本原则

4.1 碳化钨和含钴碳化钨的健康风险评估应为循序、渐进过程。评估周期应依据风险分级结果进行定期评估，一般为：

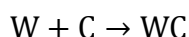
- (1) 风险等级为Ⅲ级，每半年进行 1 次健康风险评估；
- (2) 风险等级为Ⅱ级，每 1 年进行 1 次健康风险评估；
- (3) 风险等级为Ⅰ级，每 3 年进行 1 次健康风险评估；
- (4) 风险等级为 0 级，每 5 年进行 1 次健康风险评估。

4.2 除 4.1 款外，对于可能影响工作场所接触水平发生改变的所有情况，应重新进行健康风险评估，如：

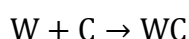
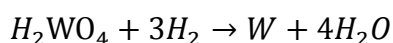
- (1) 工艺流程、生产设备、工程控制的明显变化；
- (2) 工作过程、工作条件、作业活动、工作环境的明显变化；
- (3) 工作场所危害因素的属性、数量、物理性质等的明显变化；
- (4) 员工抱怨或有产生职业病的迹象等。

5. 接触信息

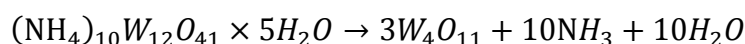
碳化钨是由钨加碳的直接碳化获得。金属和炭黑或石墨的混合物在真空或氢环境下加热至 1400~2000℃ 合成，即：



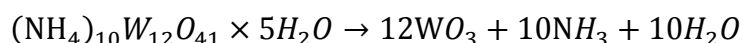
碳化钨的纯度和颗粒大小决定其物理性质和应用领域。碳化钨的粗粉末难以被磨碎到可以获得的精细微粒的粉末。为获得期望工业产品，就要精选原料的粒度。产品粒度大小受温度、湿度、反应时间和氢环境等制造参数影响。典型生产线始于钨矿砂 (W、Nb、FeO_x)、钨废品、白钨矿 (CaWO₄)、钨酸 (H₂WO₄) 和偏钨酸铵 ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ × 5H₂O)。典型中间体有黄色 (WO₃)、蓝色 (近似 W₄O₁₁) 和棕色 (WO₂) 碳化钨。通过 750℃ 氢环境进行钨化，适用于精细粒径 1μm 的颗粒的生产，即：



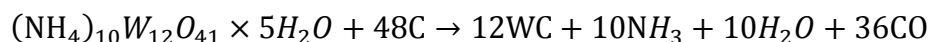
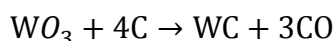
铵基仲钨酸盐在氮流 700℃ 可以被转换为蓝色氧化钨。800℃ 时还原且在 1400℃ 时被碳化产生粒度为 2~5 μm 颗粒物。



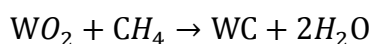
铵基仲钨酸盐也可在空气中烘烤生成黄色的氧化钨，即在 950℃ 湿氢环境下被降低，1600℃ 时碳化生成粒径为 10~20μm 的碳化钨颗粒。



氧化钨、钨酸、铵基仲钨酸盐和白钨矿也可被直接转化为：

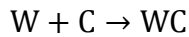
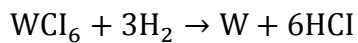
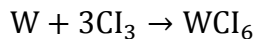


钨或氧化钨也可通过像 CO 或甲烷这样的气体被碳化：



非常精细的碳化钨也可通过钨矿砂或碎片的氯化反应以及后续的氢化反应

与碳化获得：



硬质合金被烧结合成一种或多种碳化颗粒产品，主要成分通常为带有金属粘结剂的碳化钨。由于碳化钨和基于烧结合金的碳化钨极为坚硬，全球大约有 90% 的制造量被用于制造各类工具。碳化钨在机械领域被用于增进运动物体的抗磨性能，如轴承、喷嘴阀、切割、转动和采矿设备等的滚动和球动物具。铜或银粘合的碳化钨被用于电触点和燃料电池。碳化钨可用的粒径范围从 0.5 μ m~50 μ m。纳米范围的碳化钨颗粒专用于特殊领域，如催化剂等。

6. 评估程序

6.1 前期准备

6.1.1 风险评估之前，用人单位应成立由管理者、职业卫生技术服务人员和雇员（或劳动者）组成的风险评估工作组，并聘请职业卫生技术人员进行主持与实施。

6.1.2 广泛收集和整理碳化钨和含钴碳化钨的各种资料和数据，详细了解原辅料、工艺流程、工作过程、工作条件、工程控制、作业活动、碳化钨和含钴碳化钨及其属性、既往工作场所监测和职业健康监护结果等信息和资料。

6.1.3 明确以下评估目标、范围和评估内容：

(1) 评估目标

- ① 目标因素：钨、钴、碳化钨和含钴碳化钨
- ② 目标因素的健康危害及其接触人群；
- ③ 不同人群目标因素的接触水平及其健康风险；
- ④ 对健康风险水平及其可接受性的有效判断；
- ⑤ 完成和维持足够的风险控制策略和措施；
- ⑥ 明确进一步的风险评估周期。

(2) 评估范围

- ① 覆盖所有工作场所和工作区域；

②包含所有可能接触人员，如：生产、维修、维护、研究或开发、保洁和任何岗位人员；

③充分考虑工作任务和作业活动，不同工作区域分成不同的工作任务，将同一工作区域完成同样工作任务的人群分成一组。

(3)评估内容

- ①目标因素的健康危害特征；
- ②目标因素的接触及其接触水平；
- ③目标因素的接触风险及其可接受性；
- ④目标因素的风险控制及其管理效果。

6.2 危害识别

6.2.1 碳化钨和含钴碳化钨生产工艺流程包括四个工序：①钨粉碳化生成碳化钨；②碳化钨、钴粉和辅料混合配制；③压制成型和烧结；④表面处理和成品检验。主要生产工艺见图 1。

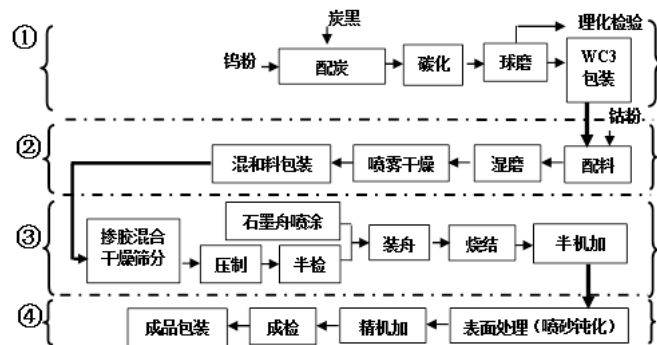


图 1 碳化钨和含钴碳化钨合金生产工艺流程

6.2.2 采用检查表、文献检索、现场调查与检测等方法对上述生产过程和生产环境中可能存在的钨、钴、碳化钨和含钴碳化钨进行识别，推断这些危害因素的存在、可能的工作场所和接触人群，估计可能的接触水平。

6.2.3 通过现场收集（如 CSDS）、查阅文献与资料或通过试验（必要时），获取钨、钴、碳化钨和含钴碳化钨的危害特征信息和数据，描述工作场所职业危害特征及其可能的接触人群，并初步推测接触人群危害的可能风险。

6.3 危害分级

6.3.1 分级原则

化学物危害程度有赖于自身的毒性、接触途径和其他因素。危害分级可通过化学物的毒害作用来确定。急性毒性危害，资料可来源于 MSDS 和其他毒理学资料，以半数致死剂量 (LD₅₀) 和致死浓度 (LC₅₀) 来确定 (见表 1)。慢性毒性危害，可参照相关资料，如 ACGIH、IARC 和其他毒理学信息，见表 2。

表 1 急性毒性危害分级 (HR)

HR	LD ₅₀ (小鼠经口吸收)	LD ₅₀ (小鼠经皮吸收)	LC ₅₀ (小鼠吸入气体和蒸汽)	LC ₅₀ (小鼠吸入气溶胶)
2	>2000	>2000	>20	>5
3	>200~2000	>400~2000	>2.0~20	>1~5
4	>25~200	>50~400	>0.5~2.0	>0.25~1
5	≤25	≤50	≤0.5	≤0.25

表 2 慢性毒性危害分级 (HR)

HR	作用/危害分类描述	化学物举例
1	<ul style="list-style-type: none"> - 未知的健康危害 - ACGIH* A5 致癌因素 - 未作为有毒有害分类 	氯化钠, 丁烷, 丁基合成橡胶, 醋酸盐, 碳酸钙
2	<ul style="list-style-type: none"> - 对皮肤、眼或粘膜的可逆性作用, 不足以引起严重健康危害 - ACGIH A4 致癌因素 - 皮肤敏感和皮肤刺激 	丙酮, 丁烷, 醋酸(10%), 钡盐, 铝尘
3	<ul style="list-style-type: none"> - 可能的人或动物致癌或致突变因素, 但其数据是不充分的 - ACGIH A3 致癌因素 - IARC* Group 2B - 腐蚀性物质 (pH 3-5 or 9-11), 呼吸道敏感, 有害化学物 	甲苯, 二甲苯, 氨, 丁醇, 乙醛, 乙酸酐, 苯胺, 铈
4	<ul style="list-style-type: none"> - 以动物研究为基础的很可能的人类致癌、致突变或致畸因素 - ACGIH A2 致癌因素 (ACGIH A2 carcinogens) - NTP* Group B - IARC Group 2A - 强腐蚀性物质 (pH 0-2 or 11.5 -14) - 有毒化学物 Toxic chemicals 	甲醛, 镉, 甲基氯化物, 乙烯基氧化物, 丙烯腈, 1,3-丁二烯
5	<ul style="list-style-type: none"> - 已知的人类致癌、致突变和致畸因素 - ACGIH A1 致癌因素 - NTP Group A - IARC Group 1 - 强有毒化学物 	苯, 对二氨基联苯, 铅, 砷, 铍, 溴, 氯乙烯, 汞, 石英

6.3.2 危害描述

钨及其化合物对眼和皮肤有刺激性，钨对人引起的疾病主要是由碳化钨引起的硬金属病。很多人认为硬金属病主要是由硬金属中的钴引起的。体外实验证明，WC-Co 混合物的急性肺毒性，包括对巨噬细胞的毒性比单独 WC 和 Co 都高得多，因而 WC-Co 成为一种特殊的中毒性疾病。钴及其化合物属低毒、中等毒，本身有刺激性，可引起过敏反应，接触过量的钴可引起钴中毒。大鼠腹腔注射金属钴

LD50 为 100~200mg/kg。

6.3.3 危害分级

碳化钨对钴的危害具有协同作用，含钴碳化钨较单独的碳化钨、钴的毒性强，因此在对其风险评估时，针对碳化钨和含钴碳化钨应分别进行。依据目前掌握的毒理学信息和表 2 的划分原则，碳化钨的危害等级应为 2 级；而含钴碳化钨在 IARC 制定的化学品致癌性分类清单中属于可疑人类致癌物（2A 类），因此将含钴碳化钨的危害等级应为 4 级，即：

$$HR_{\text{碳化钨}}=2$$

$$HR_{\text{含钴碳化钨}}=4$$

6.4 接触分级

6.4.1 分级原则

接触等级应基于碳化钨和含钴碳化钨的接触数据与相应因素 OELs 的比值进行评估。接触数据资料可来自实测数据和替代资料（如类比资料、接触指数和预测模型等）。有接触数据的资料，接触等级的确定原则可参见表 3。

表 3 接触等级

E/ OELs	接触等级 (ER)
≥ 2.0	5
1.0~2.0	4
0.5~1.0	3
0.1~0.5	2
< 0.1	1

车间空气中碳化钨和含钴碳化钨等硬金属粉尘的接触水平主要通过测定空气中钨、钴的含量来确定，我国车间空气中钨和钴及其化合物的 8h 时间加权平均容许浓度（PC-TWA）分别为：

钨及其化合物：OELs=5mg/m³；

钴及其化合物：OELs=0.05mg/m³。

碳化钨以钨及其化合物的 OELs 估计，含钴碳化钨以钴及其化合物的 OELs 估计。

6.4.2 接触分级

碳化钨和含钴碳化钨的接触等级可依据实测数据（有检测数据）或接触指数

(无检测数据)两种方法确定。实测数据的空气采样应依据 GBZ159 进行, 实验室检测方法应依据 GBZ/T 160.23 和 GBZ/T 160.8 进行。

6.4.2.1 实测数据分级

(1)将接触浓度(E:C-TWA 或 C-STEL)与职业接触限值(OELs:PC-TWA 或 PC-STEL)的比值作为分级依据, 对照表 3 确定接触等级 (ER)

(2)采用每周的 C-TWA 进行估计时, 计算公式如下:

$$E = \frac{F \times D \times M}{W}$$

这里: E 为每周接触 (mg/m^3)

F 为每周的接触频度 (每周次数)

M 为接触强度 (mg/m^3)

W 为每周平均工作小时数 (40h)

D 为每次接触的平均持续时间 (h)

6.4.2.2 接触指数分级

当无空气监测数据时, 应根据接触指数 (EI) 进行接触分级, 即:

$$ER = [EI_1 \times EI_2 \times \dots \times EI_n]^{1/n}$$

这里: n 为接触因子的个数, 接触因子的赋值原则见表 4。

表 4 接触因子和接触指数 (EI)

EI	1	2	3	4	5
接触因子					
蒸汽压或颗粒大小(空气动力学直径)	<0.1 mmHg 粗糙、大颗粒或湿性物质	0.1~1mmHg 粗糙和干燥物质	>1~10mmHg 干燥、小颗粒, >100 μm	>10~100mmHg 干燥、精细颗粒, 10-100 μm	>100 mmHg 干燥、精细动力颗粒, <10 μm
*OT/PEL 之比值	<0.1	0.1~0.5	>0.5~1	>1~2	≥ 2
危害控制措施	充分的控制并定期维护	充分的控制、不定期维护	充分的控制, 无维护, 适度灰尘产生	不充分的控制 灰尘产生	无任何控制, 高浓度灰尘产生
每周使用量	几乎可以忽略的使用量 (<1kg 或 1)	小量 (1~<10 kg 或 1)	中等使用量, 工人需要培训来处理化学物 (10~<100 kg 或 1)	大使用量, 工人需要培训来处理化学物 (100~<1000 kg 或 1)	大使用量, 工人无需培训来处理化学物 (>1000 kg 或 1)
每周工作时间	<8 小时	8~16 小时	16~24 小时	24~32 小时	32~40 小时

* 味觉阈 (OT)/容许接触水平 (PEL)。

6.5 健康风险分级

健康风险是危害因素所导致的潜在健康效应和潜在接触水平的函数，即：





$$RISK = \sqrt{(HR \times ER)}$$

碳化钨和含钴碳化钨的健康风险等级参照表 5 进行分级，共分成 4 个等级，即：0 级（相对无害）、I 级（轻度危险）、II 级（中度危险）和 III 级（高度危险）。表格中的数字为 RISK 的计算值。

表 5 健康风险分级矩阵表

HR \ ER	1	2	3	4	5
1	1	1.4	1.7	2	2.2
2	1.4	2	2.4	2.8	3.2
3	1.7	2.4	3	3.5	3.9
4	2	2.8	3.5	4	4.5
5	2.2	3.2	3.9	4.5	5

分级图

	0 级 = 相对无害
	I 级 = 轻度危险
	II 级 = 中度危险
	III 级 = 高度危险

7. 分级管理原则

7.1 “0 级”：维持现有作业方式和防护措施，每 5 年重复 1 次分级，如作业方式和防护措施发生改变，应重新分级。

7.2 “I 级”：维持现有作业方式，改善防护措施，降低劳动者实际接触水平，设置警示标识，应采取工作场所空气中碳化钨和含钴碳化钨浓度的定期监测，对接触者进行定期职业健康监护，加强个体防护，每 3 年重复 1 次分级，如作业方式和防护措施发生改变，应重新分级。

7.3 “II 级”：对现有作业方式和防护措施应及时采取纠正措施和管理行动，限期完成整改；为劳动者配备有效的个人使用的职业病防护用品；设置警示标识；应采取工作场所空气中碳化钨和含钴碳化钨浓度的定期监测，对接触者进行定期职业健康监护，每 1 年重复 1 次分级，如作业方式和防护措施发生改变，应重新分级。

7.4 “III 级”：对现有作业方式和防护措施，应立即采取纠正措施和管理行动，

及时完成整改；为劳动者配备有效的个人使用的职业病防护用品；设置警示标识；应采取工作场所空气中碳化钨和含钴碳化钨浓度的定期监测，对接触者进行定期职业健康监护，整改完成后应重新进行分级。

8. 告知、说明与培训

用人单位应根据风险评估的结果，将碳化钨和含钴碳化钨危害的性质、危害途径、健康危害后果、防护措施等内容通过职业卫生培训、公告栏、告知卡等方式告知劳动者。将职业病危害因素检测结果及时加以公示，方便劳动者知悉工作场所碳化钨和含钴碳化钨的危害水平，采取合理的防护措施。用人单位应在保护好劳动者的隐私的情况下，及时将职业健康监护结果告知劳动者。