·动　态·

空气中二氧化硫测定方法的研究进展

徐列兵，李磊，董定龙

（中国石油集团石油职业卫生技术服务中心，河北 廊坊　065099）

关键词：二氧化硫；采集方式；化学检测方法

中图分类号：R134.4　　文献标识码：C

文章编号：1002－221X(2014)04－0318－02

DOI:10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.04.037

二氧化硫（SO_2）是大气中常见污染物，对结膜和上呼吸道黏膜具有强烈辛辣刺激作用，可致支气管炎、肺炎，严重者可致肺水肿和呼吸麻痹，是气象、环境部门常规监测的项目之一，也是石油石化企业重要的职业病危害因素监测项目。由于二氧化硫测定方法的限制，给职业卫生检测评价工作带来了极大的困难，致使工作场所职业病危害因素监测的覆盖率较低[1]。

目前，二氧化硫测定国标方法采用的是与盐酸副玫瑰苯胺显色法[2-4]，即四氯汞钾-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法、甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法。该方法使用有三个弊端：(1) 现场采集 SO_2 需要携带大量 SO_2 吸收液和多孔玻板吸收管，不方便进行样品的采集和运输；(2) 使用四氯汞钾剧毒试剂、甲醛等毒性大的物质，不仅长距离运输不便，而且容易造成对分析人员自身和环境的危害；(3) 显色过程对温度、时间要求较严格，对于数量较多的样品，难以达到质量要求。为了能更方便、更安全地检测 SO_2 的浓度，人们从 SO_2 的采集方式和测定原理的两个方面进行了一系列的研究探索。

1　采集方式的研究

张伟[5]研制出了适合大批量环境和室内空气中 SO_2 现场采样的固相气体采样管，固相 SO_2 采样管由两端套有硅胶塞的玻璃管及其内部填充涂布 SO_2 吸收液的聚丙烯纤维丝束作为固相填充物，采用甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法评价其性能，结果显示固相二氧化硫采样管具有良好的采集效率和准确度，并将测定结果与国标法的测定结果做比较，结果差异无显著性。

方法 6004[6] 中使用经过 Na_2CO_3 处理过的 0.8 μm 的纤维素酯膜采集，用 1.75 mmol/L $NaHCO_3$/2.0 mmol/L Na_2CO_3 溶液做洗脱液，用离子色谱法测定，该方法的工作范围为 0.5～20 μg/L，最低检出限为 0.03 μg/L。

职业安全与健康管理局（OSHA）方法 ID-200[7] 中采用了浸渍活性炭碳珠作为吸附介质的采集方式，使用 15 mm 含有 0.3 mol/L H_2O_2 的氢氧化钠溶液进行解吸，用离子色谱对解吸溶液进行了测定，此方法的定性检出限为 0.004 ppm（12 L），定量检出限为 0.013 ppm。

以上这些采样方法的改进，使得 SO_2 的现场采集工作更为方便，样品的运输和保存更能得到有效的控制。

2　实验室测定方法的研究

2.1　氧化法

黄锋[8]和柯洋丽[9]利用氧化反应的原理，采用（1＋1000）高氯酸溶液吸收空气中的 SO_2，使其氧化成 SO_4^{2-}，加铬酸钡悬浊液反应生成硫酸钡沉淀，释放出铬酸根，通过测定铬的含量，可间接求得二氧化硫的含量，所不同的是黄锋采用了在酸性条件下用二苯碳酰二肼显色，用分光光度法测定；而柯洋丽采用的火焰原子吸收光谱法测定铬，两种方法的检出限分别为 0.10 μg/ml、0.12 μg/ml。

查河霞[10]采用 30% 的 H_2O_2 与 0.6 mol/L 的盐酸混合稀释后做为吸收液采集 SO_2，利用氧化反应将 SO_2 氧化成 SO_4^{2-}，通过离子色谱法测定 SO_4^{2-} 的含量，从而间接得到车间空气中 SO_2 的含量。此方法避免了有毒物质的使用。离子色谱法测定 SO_2 含量的检出限为 0.067 μg/ml。

职业安全与健康管理局方法 ID-104[11] 和 ID-200[7] 中同样采用氧化法，利用离子色谱法测定溶液中 SO_4^{2-} 的含量，从而间接得到 SO_2 的含量，两种方法采样方式不同，方法 ID-200 采用了浸渍活性炭碳珠作为吸附介质。

以上这些方法多数采用氧化反应，在空气中 SO_2 的采集阶段，使用高氯酸或 H_2O_2 将其氧化为 SO_4^{2-}，间接得出 SO_2 的含量，不仅避免了剧毒试剂的使用，而且使检验过程变得简单，易于操作。

2.2　使用电化学传感器的方法

电化学传感器是依据定电位电解原理，通过特定的电化学传感器，利用二氧化硫气体分子在传感器的敏感电极上发生电化学反应，导致传感器的输出电信号发生改变，通过测量此改变值的大小来反映气体浓度的变化，以监测空气中二氧化硫的含量。

依据以上原理，王多多[12]采用 GASMAN 二氧化硫分析检测仪，杨军[13]采用复合式气体检测仪，分别对空气中的二氧化硫浓度进行了检测，并与国家标准检测方法盐酸副玫瑰苯胺比色法进行了比对检测实验，两种检测方法结果并无显著性差异。因此，采用具有电化学传感器的直读式二氧化硫分析检测仪可以直读形式得到空气中 SO_2 的含量，简单快速。

2.3　红外光谱法

张瑰[14]采用 MIRAN Sapph1RE 便携式红外气体分析仪对 SO_2 进行在线分析，二氧化硫样品与标准气体的谱图相似度达到 58.4%，可以迅速判断出工作场所空气中 SO_2 气体的存在。

美国国立职业安全与健康研究所（NOISH）方法 3800[15]

收稿日期：2013－07－10；修回日期：2013－09－04

作者简介：徐列兵（1970—），女，副主任药师，主要从事职业卫生现场检测及实验室工作。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

采用的傅里叶变换红外光谱分析仪是一种便携式直读仪器，在现场检测 SO_2 方面也具有优势，能方便实时地监测 SO_2 的含量。由于检出限的测定受到诸多因素的影响，因此，本方法给出了保守估计的检出限值为 0.35 ppm。

以上各种检测 SO_2 的方法主要是针对经典的盐酸副玫瑰苯胺分光光度法的一些缺陷，分别从采样方式和实验室分析过程两个方面进行了改进，使得 SO_2 的测定变得更为方便快捷，尤其是采用仪器直读的测定方式对于实时监测和长时间、长距离外出的现场检测具有重要意义。因此，采用方便、快速、灵敏、直读的测定方法将是 SO_2 检测的发展趋势。

参考文献：

[1] 董定龙. 石油企业开展基本职业卫生工作研究近况 [J]. 预防医学情报杂志，2012，28（4）：301-302.

[2] GBZ/T160.33—2004，工作场所空气中硫化物的测定方法 [S].

[3] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京：中国环境科学出版社，2003：14.

[4] HJ/T167—2004，室内环境空气质量监测技术规范 [S].

[5] 张伟，裘著革，张华山. 固相二氧化硫采样管的研制及效果评价 [J]. 解放军预防医学杂志，2011，29（2）：112.

[6] NIOSH Manual of Analytical Methods（NMAM），1994，Sulfur Dioxide：Method 6004，Issue 2 [S].

[7] Occupational Safety and Health Administration Technical Center：Sulfur dioxide in workplace atmospheres（Impregnated activated beaded Carbon）（ID-104），1992 [S].

[8] 黄锋. 二苯碳酰二肼分光光度法测定工作场所空气中的二氧化硫 [J]. 化工技术与开发，2010，39（9）：35-37.

[9] 柯洋丽，李才津. 工作场所空气中二氧化硫的测定方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志，2010，20（2）：276.

[10] 查河霞，缪霞. 离子色谱法测定车间空气中二氧化硫 [J]. 安全、环境和健康，2002，2（4）：17.

[11] Occupational Safety and Health Administration Technical Center：Sulfur dioxide in workplace atmospheres（Bubbler）（ID-104），1989 [S].

[12] 王多多，胡建安. 不同方法测定工作场所空气中二氧化硫 [J]. 湘南学院学报（医学版），2006，8（4）：67.

[13] 杨军，刘新峰. 高含硫气田试气作业二氧化硫监测方法探讨 [J]. 油气田环境保护，2012，22（1）：46.

[14] 张瑰，陈剑刚. 便携式红外气体分析仪在线快速检测几种有毒有害气体 [J]. 中国卫生检验杂志，2008，18（8）：1530.

[15] NIOSH Manual of Analytical Methods（NMAM），2003，Qrganic and Inorganic Gases by Extractive Ftir Spectrometry：Method 3800，Issue 1 [S].

2008—2013 年我国尘肺研究高被引论文分析

张云鹏，赵莹

（河北联合大学，河北 唐山 063000）

关键词：尘肺；高被引论文；被引频次；文献计量学

中图分类号：R135.2；G256 文献标识码：C

文章编号：1002-221X(2014)04-0319-02

DOI：10.13631/j.cnki.zggyyx.2014.04.038

高被引论文是指被引用频次相对较高，被引用的周期相对较长的学术论文。由于高被引论文的被引频次能够客观地反映论文的影响力以及在学术交流中的作用和地位，因此，近年来高被引论文成为国际上普遍采用的科研水平评价标准[1]。本文对国内期刊上公开发表的尘肺主题论文进行检索分析，从论文引证角度透视该研究的学术水平，探寻论文被引用规律，为该研究的进一步深入奠定基础。

1 检索数据源及方法

1.1 检索数据源

以 CNKI 中的“学术期刊总库”为检索数据源，检索项为“主题”，检索词为“尘肺”，时间范围为 2008—2013 年。将检索到的论文全文下载，剔除误检和简讯等非学术论文，以保证检索到的文献都是关于尘肺病主题研究的论文，按被引频次由高到低降序排列，导入到 Excel 工作表建立数据库，进行数据计算与统计描述。统计分析指标包括高被引论文的引用频次、年代、期刊分布、基金、作者、机构、地区、主题研究等。

1.2 高被引论文的确定

考虑到论文发表时间的影响因素，即发表较早的文章，被引用的次数可能相对较高，因此我们采用年份统计法和普赖斯统计法相结合的方法。对于前三年的论文，我们运用普赖斯定律 [$N = 0.749 \times \mathrm{sqr}(\mathrm{nmax})$] 来确定高被引论文。检索确定，被引频次最高的论文为王雪涛等撰写的《我国地方煤矿职业危害现状调查报告》，其被引频次为 13，那么 $0.749 \times \mathrm{sqr}(13) = 2.700$，$N \approx 3$。因此，确定被引频次 $\geqslant 3$ 的论文为高被引论文。对于 2012 年和 2013 年论文，因为发表时间尚短，尚未达到引用峰值年代，所以将每年被引用次数最多的前 10 篇论文定义为高被引论文，如果相同频次有多篇论文，则一并计入[1-3]。

2 结果

按照上述方法共检索出 134 篇高被引论文。

2.1 高被引论文的被引频次分析

134 篇高被引论文总计被引用 546 次，平均每篇论文的被引频次为 4.07 次。被引频次分布的区间：1～3 次的 61 篇，4 次的 32 篇，5 次的 15 篇，6 次的 10 篇，7 次的 5 篇，8 次的 5 篇，9 次的 2 篇，10 次的 2 篇，13 次的 1 篇。2008—2013 年尘肺主题被引频次最高的前 10 位论文情况见表 1。

收稿日期：2014-01-18；修回日期：2014-05-05

基金项目：河北省 2013 年医学科学研究重点课题计划资助（编号：20130057）

作者简介：张云鹏（1979—），男，馆员。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net