

二氧化硫甲醛缓冲吸收液贮存条件研究

Research on storage condition of sulfur dioxide-formaldehyde buffer solution

侯文胜, 张丽芳, 辛颖, 徐密娟, 时佳, 董定龙

(河北中石油中心医院职业卫生技术服务中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 分别测量采样前后吸收液吸光度在不同时间、不同温度和是否光照条件下的变化情况, 并计算不同影响因素下采样前后吸收液吸光度的 *RSD* 值, 分析二氧化硫甲醛缓冲吸收液在不同因素下的变化规律。结果显示, 吸收液采样前 6℃ 贮存 30 d 内稳定性较好, 采样后 20℃ 可稳定贮存 15 d; 采样前后吸收液尽量不要在 30℃ 以上的环境下贮存和运输; 采样前后吸收液用密闭容器避光贮存和运输可使吸收液稳定性更强。

关键词: 二氧化硫; 吸收液; 贮存条件; 影响因素

中图分类号: R135 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2020)01-0084-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggxyx.2020.01.028

当前, 工作场所空气中二氧化硫检测常用的是《工作场所空气中硫化物的测定方法》(GBZ/T160.33—2004) 甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法, 对于二氧化硫吸收液的贮存只有“采样前置于冰箱内保存, 采样后样品在室温下可稳定 15 天”的描述, 尚无更加深入的研究。而实际采样工作中采样地点可能距离实验室较远, 吸收液和样品需要长途运输, 因此, 进一步研究采样前后吸收液的贮存条件十分必要。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 AE240S 电子天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司), HHS-21-4 恒温水浴锅 (常州诺基仪器有限公司), UV9000S 紫外可见分光光度计 (上海元析仪器有限公司)。

盐酸 (分析纯, 北京化工厂), 环己二胺四乙酸、甲醛、氨基磺酸、盐酸副玫瑰苯胺盐酸盐 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠 (分析纯, 天津市化学试剂一厂), 磷酸 (优级纯, 国药集

团化学试剂有限公司), 邻苯二甲酸氢钾 (优级纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 二氧化硫检测用亚硫酸钠标准溶液 (北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司)。

1.2 二氧化硫吸收液影响因素实验

1.2.1 吸收液的配制 称取 1.82 g 环己二胺四乙酸, 溶于 10 ml 氢氧化钠溶液 (40 g/L), 用水稀释至 100 ml; 取 20 ml 此液和 5.3 ml 甲醛、2.04 g 邻苯二甲酸氢钾, 用水稀释至 100 ml, 置于冰箱内保存。临用前, 再用水稀释 100 倍。实验过程中尽量减少吸收液与空气的接触。

1.2.2 时间对采样前吸收液吸光度的影响 将装有 100 ml 吸收液的试剂瓶放置在 6℃ 冰箱内, 分别在 1、2、3、4、5、8、10、15、20、30 d 使用分光光度计于 575 nm 处测量吸收液的吸光度。

1.2.3 温度对采样前吸收液吸光度的影响 将 4 个装有 100 ml 吸收液的试剂瓶分别标为 A、B、C、D。A 瓶放入 6℃ 冰箱, B 瓶放入设置为 20℃ 的空调房内, C、D 瓶分别放入 30℃、40℃ 水浴锅中加热, 测量 4 瓶吸收液的吸光度。

1.2.4 光照对采样前吸收液吸光度的影响 将 1 个棕色和 1 个透明的试剂瓶分别装 100 ml 吸收液, 每天暴露在阳光下 2 h 以上, 分别测量吸光度, 测量结束后置于 6℃ 冰箱保存。

1.2.5 采样后样品的制备 直接在吸收液中加入二氧化硫标准溶液作为样品, 根据 GBZ/T 160.33—2004 中的二氧化硫的甲醛缓冲液-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法, 配制浓度分别为 1.00 μg/ml (A 瓶)、5.00 μg/ml (B 瓶) 和 10.00 μg/ml (C 瓶) 二氧化硫的吸收液作为样品。

1.2.6 时间对样品吸光度的影响 将 3 个装有 100 ml 不同浓度样品放置在 20℃ 的空调房内, 分别在 1、2、3、4、5、8、10、15、20 d 使用分光光度计于 575 nm 处测量样品的吸光度。

1.2.7 温度对样品吸光度的影响 GBZ/T 160.33—2004 中未要求样品低温贮存, 本次研究只考虑常温

基金项目: 2016 年廊坊市科学技术研究与发展计划 (第一批) 自筹经费项目 (编号: 2016013032)

作者简介: 侯文胜 (1979—), 男, 硕士研究生, 主治医师, 从事职业卫生检测与评价。

通信作者: 董定龙, 主任医师, E-mail: 532859402@qq.com

状态下的样品贮存。将 9 个装有 100 ml 样品的试剂瓶分别标为 A1、A2、A3、B1、B2、B3、C1、C2、C3。A1、B1、C1 瓶放入设置为 20℃ 的空调房内；A2、B2、C2 瓶放入 30℃ 水浴中加热，A3、B3、C3 放入 40℃ 水浴中加热，分别在 1、2、3、4、5、8、10、15、20 d 测量样品的吸光度。

1.2.8 光照对样品吸光度的影响 将装有 100 ml 不同浓度样品的 3 个棕色瓶、3 个透明瓶，每天暴露在阳光下 2 h 以上，分别在 1、2、3、4、5、6、7、8 d 测量样品的吸光度，测量结束后室温保存。

1.2.9 相对标准偏差（RSD）计算 计算各影响因素下吸收液吸光度的 RSD 值。

2 结 果

2.1 采样前吸收液吸光度测定结果

2.1.1 时间的影响 吸收液吸光度的 RSD 值 30 d 时为 9.219%，30 d 内吸收液的吸光度总体呈上下波动的状态，波动幅度较小，稳定性较好。详见表 1。

表 1 不同时间二氧化硫吸收液的吸光度（6℃）					
时间（d）	吸光度	RSD（%）	时间（d）	吸光度	RSD（%）
1	0.043	9.137	8	0.040	9.046
2	0.040	9.795	10	0.039	9.315
3	0.042	9.546	15	0.042	9.034
4	0.043	9.136	20	0.048	9.031
6	0.042	8.905	30	0.049	9.219

2.1.2 温度的影响 6℃ 下，30 d 内吸收液吸光度的 RSD 值均<10%，即 6℃ 时吸收液在 30 d 内的状态比较稳定。20℃ 下，20 d 时吸收液吸光度的 RSD 值为 9.473%，30 d 时为 13.31%，说明 20℃ 下吸收液可在 20 d 内保持较好稳定性。30℃ 和 40℃ 下，15 d 吸收液吸光度的 RSD 值分别为 9.171% 和 9.271%，20 d 时分别为 11.481% 和 12.564%，即 30℃ 和 40℃ 下吸收液可在 15 d 内保持较好稳定性。在 6℃ 时吸收液保存时间较 20℃、30℃ 和 40℃ 时长，且随着温度的升高，吸收液的稳定性逐渐下降。

2.1.3 光照的影响 10 d 内，透明瓶和棕色瓶中的二氧化硫吸收液的吸光度均随光照时间的延长有明显的上升趋势。二氧化硫吸收液不能在有光照的地方保存。详见表 2。

表 2 二氧化硫吸收液在光照下的吸光度				
时间 （d）	透明瓶		棕色瓶	
	吸光度	RSD（%）	吸光度	RSD（%）
1	0.048	6.316	0.046	5.828
2	0.056	7.440	0.052	7.061
3	0.067	9.578	0.057	9.692
4	0.074	11.853	0.064	10.456
5	0.079	16.666	0.071	15.935
6	0.086	23.273	0.082	22.368
7	0.098	25.366	0.089	22.439
8	0.104	30.472	0.102	29.944
9	0.144	45.531	0.139	42.390
10	0.196	60.205	0.173	53.849

2.2 采样后样品吸光度测定结果

2.2.1 时间的影响 3 个浓度样品吸光度在 15 d 时的 RSD 值分别为 9.149%、8.185% 和 7.245%，20 d 时分别为 10.096%、10.014% 和 10.002%。可见样品在 15 d 内状态相对稳定。见表 3。

表 3 样品在不同时间的吸光度（20℃）						
时间 （d）	1.00 μg/ml		5.00 μg/ml		10.00 μg/ml	
	吸光度	RSD（%）	吸光度	RSD（%）	吸光度	RSD（%）
1	0.342	0.914	1.675	1.042	3.418	1.012
2	0.340	1.812	1.673	1.712	3.415	1.124
3	0.339	3.048	1.671	2.968	3.412	2.206
4	0.336	4.645	1.668	3.142	3.410	3.131
5	0.332	5.789	1.665	4.568	3.407	4.245
8	0.330	7.019	1.661	5.459	3.404	5.125
10	0.327	8.534	1.658	6.785	3.401	6.175
15	0.325	9.149	1.651	8.185	3.436	7.245
20	0.315	10.096	1.635	10.014	3.421	10.002

2.2.2 温度的影响 在 20℃ 下，3 个浓度样品吸光度在 15 d 时的 RSD 值分别为 9.149%、8.185% 和 7.245%，20 d 时分别为 10.096%、10.014% 和 10.002%。在 30℃ 条件下，3 个浓度样品吸光度在 8 d 时 RSD 值分别为 7.726%、6.985% 和 6.458%，10 d 时 RSD 值分别为 10.268%、10.102% 和 10.016%。在 40℃ 条件下，3 个浓度样品吸光度 5 d 时 RSD 值分别为 8.905%、8.785% 和 8.458%，8 d 时分别为 10.564%、10.214% 和 10.052%。随着温度升高样品的保存时间变短，15 d 内，20℃ 时样品吸光度 RSD 值小于 10%，故认为 15 d 内样品在 20℃ 下稳定性较好。

要,建议从机构、制度、机制等方面入手,进一步研究超铀核素作业人员职业健康监护和效应评价技术,为改善超铀核素作业人员辐射防护提供生物学依据,为保护超铀核素作业人员职业健康提供技术支持。

参考文献

- [1] Stacey L. Mcomish, Sergei Y. Tolmachev. United States Transuranium and Uranium Registries: Annual Report for 2017. 4.1—2018. 3.31 [R/OL]. <http://www.researchgate.net/publication/329786933>.
- [2] Pham MV, Brumbaugh T. Information systems. In: The United States Transuranium and Uranium Registries Annual Report for 2004. 2.1—2005. 6.30 [R/OL]. <http://ustur.wsu.edu>.
- [3] United States Transuranium and Uranium Registries. USTUR Policies and Procedures Manual [EB/OL]. <https://ustur.wsu.edu>.
- [4] Filipy RE, Russell JJ. The United States transuranium and uranium registries as sources for actinide dosimetry and bioeffects [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2003, 105 (1-4): 185-187.
- [5] Daugherty NM, Falk RB, Furman FJ. Former radiation worker medical surveillance program at Rocky Flats [J]. Health Phys, 2001, 80 (6): 544-551.
- [6] Timothy Takaro, Jordan Firestone. Medical Surveillance for Former Workers Final Technical Report for the period 1996. 10.1—2006. 9.30 [R]. 2006. DOE/SF21258-1.
- [7] United States Congress. Program to monitor Department of Energy workers exposed to hazardous and radioactive substances [R]. Washington DC: U.S. Government Printing Office, Public Law 102-484, National defense authorization act for fiscal year 1993, Sec. 3162, 1992.
- [8] International Commission on Radiological Protection. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation [R]. Oxford: Pergamon Press, ICRP Publication 2; Ann. ICRP, 1959.
- [9] International Commission on Radiological Protection. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection [R]. Oxford: Pergamon Press, ICRP Publication 26; Ann. ICRP1 (3), 1977.
- [10] International Commission on Radiological Protection. Limits for intakes of radionuclides by workers [R]. Oxford: Pergamon Press, ICRP Publi-

cation 30; Part1, Ann. ICRP 2 (3/4), 1979.

- [11] DOE Order 5480.11. Radiation protection for occupational workers [S]. Washington, DC: U.S. Government Printing Office: United States Department of Energy, 1988.
- [12] Voelz GL, Grier RS, Hempelmann LH. A 37-year medical follow-up of Manhattan Project Pu workers [J]. Health Phys, 1985 (48): 249-259.
- [13] Voelz GL, Lawrence JNP. A 42-year medical follow-up of Manhattan project plutonium workers [J]. Health Phys, 1991 (61): 181-190.
- [14] Voelz GL, Lawrence JNP, Johnson ER. A 50-year medical follow-up of Manhattan project plutonium workers [J]. Health Phys, 1997 (73): 611-619.
- [15] Tamara V. Azizova, Richard D, Niel W, *et al.* The "CLINIC" medical-dosimetric database of Mayak Production Association workers: Structure, characteristics and prospects of utilization [J]. Health Phys, 2008, 94 (5): 449-458.
- [16] Khokhryakov VF, Suslova KG, Filipy RE, *et al.* Metabolism and dosimetry of actinide elements in occupationally exposed personnel of Russia and the United States: A summary progress report [J]. Health Phys, 2000, 79 (1): 63-71.
- [17] Khokhryakov V, Suslova K, Aladova E, *et al.* Development of an improved dosimetry system for the workers at the Mayak Production Association [J]. Health Phys, 2000, 79 (1): 72-76.
- [18] Khokhryakov VF, Suslova KG, Vostrotin VV, *et al.* Adaptation of the ICRP-66 Pulmonary clearance model to data on plutonium exchange kinetics in Mayak personnel [J]. Med Radiol Radiat Safety, 2001 (46): 76-83.
- [19] Christopher L, David G, Svetlana, *et al.* The Russian human radiobiological tissue repository: A unique resource for studies of plutonium-exposed workers [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2017, 173 (4): 10-15.
- [20] 问清华, 张仲仁, 高鑫岑, 等. 职业性钚吸入者的二十年医学观察及评价 [J]. 中华放射医学与防护, 1991, 11 (2): 125-129: 67-68.
- [21] 李伟林. 辐射流行病学 [M]. 北京: 原子能出版社, 1996.

(收稿日期: 2019-03-12; 修回日期: 2019-04-28)

(上接第 85 页)

2.2.3 光照的影响 透明瓶和棕色瓶中样品的吸光度总体均成下降趋势,透明瓶中样品的吸光度6 d时 *RSD* 值分别为 9.654%、8.945%和 8.781%,7 d时 *RSD* 值为 10.142%、10.042%和 10.012%;棕色瓶中样品的吸光度7 d时 *RSD* 值分别为 9.182%、9.457%和 9.245%,8 d时 *RSD* 值分别为 10.131%、10.024%和 10.016%。由此可见,光照是影响样品吸光度的重要因素,避光保存的样品吸光度变化小于不避光保存的样品吸光度,因此在采样及样品的运输保存时要注意避光。

3 结 论

本文选取了时间、温度和光照三个因素对二氧化硫吸收液采样前后的吸光度影响进行研究。结果表明:(1)采样前吸收液在6℃保存时间较长,且随着温度的升高,吸收液的稳定性逐渐下降,6℃条件下吸收液在30 d内稳定性较好;(2)采样前吸收液随着光照时间的延长吸光度有明显的上升趋势,二氧化硫吸收液不宜在有光照的地方保存;(3)采样后吸收液在20℃下可以稳定保存15 d;(4)光照是影响样品吸光度的重要因素,因此应注意避光采样和保存。

(收稿日期: 2019-06-21; 修回日期: 2019-09-20)