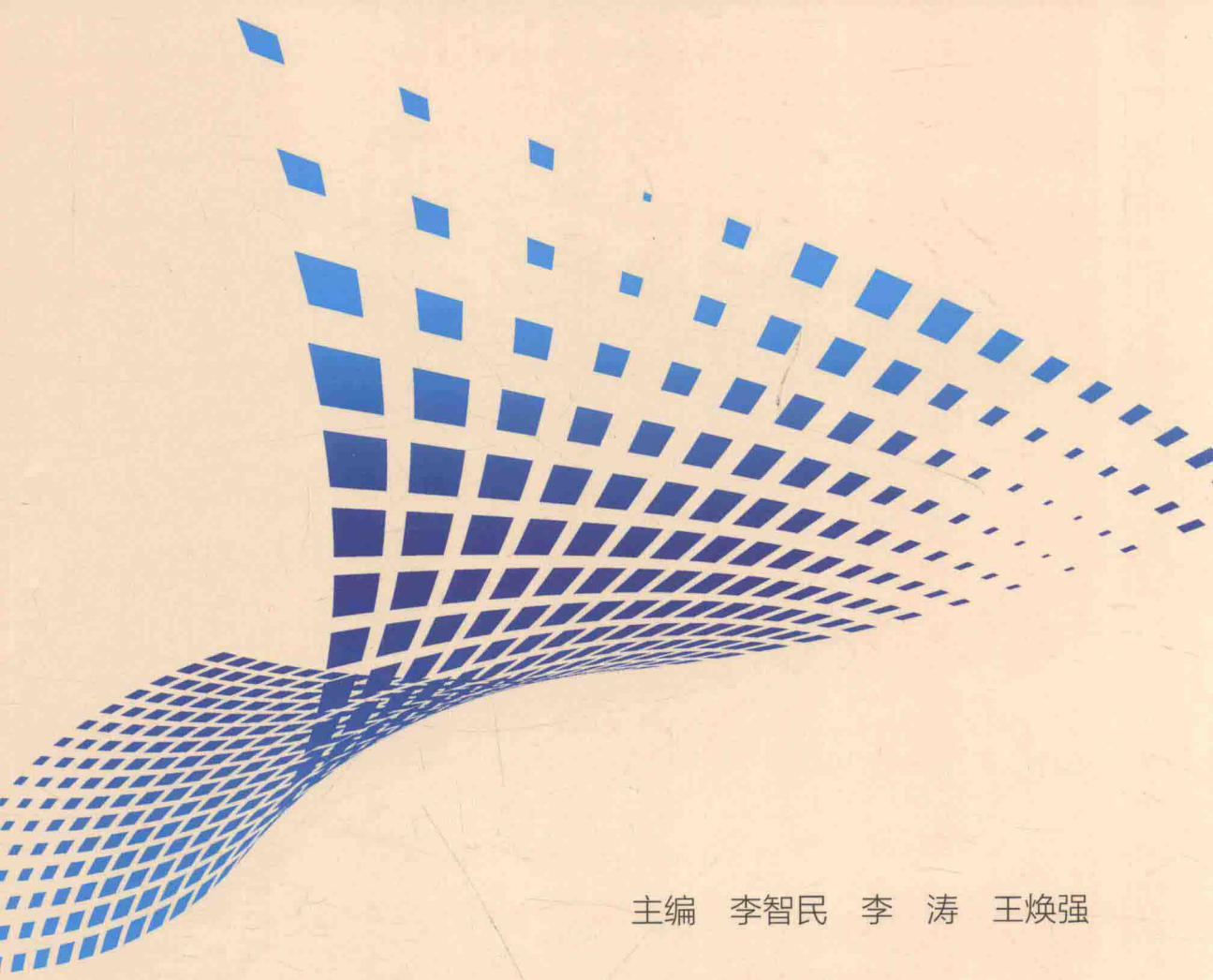




主编 李智民 李 涛 王焕强

铟及其化合物 中毒与防治

PREVENTION AND TREATMENT ON INDIUM
AND ITS COMPOUNDS POISONING



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

钢及其化合物 中毒与防治

主 编 李智民 李 涛 王焕强

主 审 杨 径

副主审 梁 实

副主编 杨新跃 张健杰 孙道远 吴礼康

编 委 (以姓氏笔画为序)

王佃鹏	王焕强	邓立华	石 榴	冯 晶
冯文艇	孙道远	纪 祥	李 涛	李智民
杨新跃	吴子俊	吴礼康	丘海丽	何俊涛
张 文	张健杰	张镠琢	陈志军	陈金茹
易 娟	罗 军	罗伶俐	周 伟	郭孔荣
郭 妍	黄红英	彭巨成	惠长野	

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

钡及其化合物中毒与防治/李智民,李涛,王焕强主编. —北京:人民卫生出版社,2016

ISBN 978-7-117-23756-7

I. ①钡… II. ①李…②李…③王… III. ①钡-中毒-防治
②钡化合物-中毒-防治 IV. ①R595.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 289910 号

人卫智网	www. ipmph. com	医学教育、学术、考试、健康, 购书智慧智能综合服务平台
人卫官网	www. pmph. com	人卫官方资讯发布平台

版权所有,侵权必究!

钡及其化合物中毒与防治

主 编: 李智民 李 涛 王焕强

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph @ pmph. com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 北京铭成印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 6 插页: 4

字 数: 146 千字

版 次: 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-23756-7/R · 23757

定 价: 25.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ @ pmph. com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)



前言 ◀

随着我国社会经济高速发展和科学技术不断进步，工业经济和产业结构得到有效的调整和转型，劣势企业和传统的职业危害逐步淘汰或减少，但新产品、新工艺和新材料的不断出现和应用亦产生了新的职业危害。镉及其化合物在现代工业中的应用以及产生的职业危害已经引起职业卫生专业人员和学者的高度关注。在我国新修订的《职业病分类和目录》中已将镉及其化合物中毒列入新增法定职业病名单。因此，亟待加强对镉及其化合物中毒的防治工作。

目前，镉及其化合物对健康的影响，以及开展有效防治仍处于深入的研究阶段。至今，这方面的专业书籍不多，文献报道亦较少。为此，我们组织相关专业技术人员，结合各专业特点，吸收国内外最新研究成果，编写本书，旨在帮助指导专业技术人员及相关人员了解和掌握镉及其化合物职业危害防治知识，提高针对镉及其化合物中毒的防治能力。

本书主要介绍了镉及其化合物的理化性质、应用领域、职业危害、对健康的影响等基本理论，重点介绍了镉及其化合物中毒的临床表现、诊断与鉴别诊断、治疗及预防等。该书以适应职业病防治新形势、新工作、新需求为特色，内容丰富，专业性强，尤其是收录了近年来国内外研究的最新进展等相关内容。该书适合从事医疗卫生和职业安全健康专业人员，以及相关行业管理人员。本书为国家公益性卫生行业科研专项新增法定职业病防治关键技术研究（201402021）的资助项目，特此感谢！

由于时间仓促，书中定有不少缺点和错误，恳请读者赐教指正。

主编 李智民 李 涛 王焕强

2016 年 9 月

目 录

第一章 概述	1	第三节 对症治疗	51
第一节 理化性质	2	第四节 预后	52
第二节 应用领域	5	第五章 预防	53
第三节 职业接触	9	第一节 预防原则	53
第四节 职业流行病学	12	第二节 职业接触风险评估	53
第五节 毒代动力学	17	第三节 职业危害控制技术	57
第六节 发病机制	19	第四节 个人防护	59
第二章 临床表现	23	第五节 职业健康检查	65
第一节 症状与体征	23	参考文献	70
第二节 实验室检查	24	附录一 中华人民共和国职业	
第三节 肺功能测定	29	病防治法 2016 年	
第四节 影像学检查	31	修订版	77
第五节 支气管镜检查	35	附录二 关于印发《职业病分	
第六节 外科肺活检	36	类和目录》的通知	90
第三章 诊断与鉴别诊断	37	附录三 病理图片	93
第一节 诊断原则	37	附录四 X 线胸片	98
第二节 临床诊断	38		
第三节 鉴别诊断	39		
第四章 治疗	41		
第一节 药物治疗	41		
第二节 肺灌洗治疗	44		

第一章

概述

自从 1860 年德国化学家本生 (K. W. Bunsen) 和物理学家克希荷夫 (G. R. Kirchoff) 创建了灵敏度高的光谱分析, 一些在地壳中含量极少而化学分析法无法发现的元素, 如铯、铷、铊和铟等陆续被发现出来。

在呈绿色谱线的铊于 1862 年被发现后, 德国物理学家赖赫 (F. Reich) 于 1863 年在从一种硫化锌矿中提炼铊的试验时, 得到一种草绿色沉淀物, 他认为这是一种新元素的硫化物, 他和助手李希特 (H. T. Richter) 进行了光谱分析试验。他们把样品置于本生灯中加热时观察到一条明亮的靛蓝色谱线, 其位置和铯的两条蓝色明线不相吻合, 确定是一种新元素, 并从它的特征谱线出发, 以希腊文“靛蓝” (indikon) 一词命名它为 indium (铟)。赖赫与李希特两人随后分离出了铟的氯化物和氢氧化物, 利用吹管在炭上还原出金属铟, 并于 1867 年在法国展出。

由于铟的化学性质与锌和镉十分相似, 一直认为它是二价的金属, 所以门捷列夫曾一度无法找到铟在元素周期表中的确切位置。直到 1870 年测定了铟的热容之后, 问题才终于明朗, 即铟是三价的金属, 应当放在周期表的 IIIA 族里。

铟在地壳中的分布量小且很分散, 迄今未发现它的富矿, 只是在锌、铅等金属矿中作为杂质存在, 因此把铟与类似特征的镓、铊、锗、硒、碲、镥等元素一起划入分散金属。这一组元素之所以被称为分散金属, 一是因为它们之间的物理及化学性质等相似; 二是由于它们常以类质同象的形式存在于有关的矿物当中, 难以形成独立的具有单独开采价值的分散金属矿床; 三是它们在地壳中的平均含量较低, 以稀少分散状态伴生在其他矿物之中, 只能随开采主金属矿床时在选冶中加以综合回收和利用。

长期以来, 铟并未受到人们的重视, 一直被视为“实验室里的金属”。铟的工业生产始于 1932 年, 到 20 世纪 30 年代中期, 已有人将铟的工业应用申报发明专利。1933 年, 首次出现商业应用, 有人将铟添加进某种合金之中。首次大批量应用铟则是第二次世界大战时期, 铟被作为涂层使用在飞机发动机齿轮上, 从而增强其硬度, 免于磨损和腐蚀。二战后, 随着铟被发现在易熔合金、焊料和电子工业方面有新用途, 其供需量逐渐增加。1985 年铟锡氧化物 (ITO) 和磷化铟半导体的开发, 以及在电子通讯等工业上的应用, 使铟及其产品的开发应用得到很大发展, 从此铟的供需逐渐进入快速增长期。

稀有分散金属铟的大规模应用主要是在液晶屏幕出现以后, ITO 靶材铟锡氧化物作为生产手机面板、电脑液晶屏、电视面板等各种平面显示的成熟且理想的核心材料。铟与其他金属的化合物也是高科技领域的重要材料。美国将铟、钨和稀土等 19 种稀有金属列为

战略性关键原材料，并纳入国家储备材料之列，通过立法来实现收储。

中国的钢资源丰富，其储量在世界首屈一指，从 1955 年开始生产钢以来，发展态势一直与世界同步，从 20 世纪 90 年代后，中国的生产突飞猛进。据近几年公开产量数据显示，全球近 70% 左右的原生钢都产自我国，现产量和出口量均居世界首位，而且产量趋势还会长期保持下去，对世界钢的发展举足轻重。近几年来，中国加速开发钢的应用，随着几条 ITO 和生产线的建成投产，产品逐渐成熟，中国也会成为钢的消费大户。

第一节 理化性质

一、物理性质

钢类似于铂，是一种软的、带有蓝色色调的银白色金属，它的熔点较低，而沸点却很高，液态蒸气压很低，有很好的延展性。它比铅还软，用指甲可划痕，与其他金属摩擦时能附着上去，甚至在液态温度下还能保持软性。它又类似于锡，当纯钢棒弯曲时能发出一种高音的“叫声”。

钢是唯一有四方结构而又有 7% 偏离于面心立方结构的金属。因此，通过机械的孪晶的生成，可使其变形而不显示面心立方结构，所以它具有可塑的性质，强可塑性是钢最值得注意的特征。由于它不易硬化，所以它的延伸率反常的低，它能无限制地变形。

钢的导电性比铜约低，热膨胀系数几乎超过铜的 1 倍。钢比锌或镉的挥发性小，但在氢气或真空中加热能够升华。熔化的钢像镓一样能湿润干净的玻璃。

钢的主要物理性质见表 1-1。

表 1-1 钢的主要物理性质

项目	单位	数值
密度	g/cm^3	7.362
熔点	$^{\circ}\text{C}$	156.6
沸点	$^{\circ}\text{C}$	2075
熔解度	J/g	28.42
比热容固体 (0 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$)	$\text{J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$	0.235
液体 (155 $^{\circ}\text{C}$)	$\text{J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$	0.258
汽化热 (沸点时)	J/g	2023.12
熔解时体积变化	%	2.5
比电阻 0 $^{\circ}\text{C}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	8.8×10^{-6}
20 $^{\circ}\text{C}$		8.8×10^{-6}
156.6 $^{\circ}\text{C}$ (液态)		29×10^{-6}
电阻温度系数 (0 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$)	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.0047
标准电极电位	V	-0.34

二、化学性质

钢与硼、铝、镓和铊同属元素周期表中第ⅢA族元素，常称为硼分族。本族的价层电子层构型为 $n\text{S}^2\text{np}^1$ 。钢在元素周期表中位置见图 1-1。

1 氢 H 1.0079	2 氦 He 4.0026																						
3 锂 Li 6.941	4 铍 Be 9.012	5 硼 B 10.811	6 碳 C 12.011	7 氮 N 14.007	8 氧 O 15.999	9 氟 F 18.998	10 氖 Ne 20.17																
11 钠 Na 22.989	12 镁 Mg 24.305	13 铝 Al 26.982	14 硅 Si 28.085	15 磷 P 30.974	16 硫 S 32.06	17 氯 Cl 35.453	18 氩 Ar 39.94																
19 钾 K 39.098	20 钙 Ca 40.08	21 钪 Sc 44.956	22 钛 Ti 47.9	23 钒 V 50.9415	24 铬 Cr 51.996	25 锰 Mn 54.938	26 铁 Fe 55.84	27 钴 Co 58.9332	28 镍 Ni 58.69	29 铜 Cu 63.54	30 锌 Zn 65.38	31 镓 Ga 69.72	32 锗 Ge 72.5	33 砷 As 74.922	34 硒 Se 78.9	35 溴 Br 79.904	36 氪 Kr 83.8						
37 铷 Rb 85.467	38 锶 Sr 87.62	39 钇 Y 88.906	40 锆 Zr 91.22	41 铌 Nb 92.9064	42 钼 Mo 95.94	43 锝 Tc 99	44 钌 Ru 101.07	45 铑 Rh 102.906	46 钯 Pd 106.42	47 银 Ag 107.868	48 镉 Cd 112.41	49 铟 In 114.82	50 锡 Sn 118.6	51 锑 Sb 121.7	52 碲 Te 127.6	53 碘 I 126.905	54 氙 Xe 131.3	56 钡 Ba 137.33	55 铯 Cs 132.905				
87 钫 Fr (223)	88 镭 Ra 226.03	103 镨 Pr 140.12	104 钬 Ho 162.5	105 铒 Er 167.2	106 铥 Tm 168.934	107 镱 Yb 173.0	108 镥 Lu 174.967	109 铪 Hf 178.4	110 铟 In 114.82	111 铊 Tl 204.3	112 铋 Bi 208.98	113 钋 Po (209)	114 砹 At (201)	115 氡 Rn (222)	116 钨 W 183.8	117 铼 Re 186.207	118 锇 Os 190.2	119 铱 Ir 192.2	120 铂 Pt 195.08				
		57 镧 La 138.905	58 铈 Ce 140.12	59 镨 Pr 140.91	60 钕 Nd 144.2	61 钷 Pm 147	62 钐 Sm 150.4	63 铕 Eu 151.96	64 钆 Gd 157.25	65 铽 Tb 158.93	66 镝 Dy 162.5	67 钬 Ho 164.93	68 铒 Er 167.2	69 铥 Tm 168.934	70 镱 Yb 173.0								
		89 锕 Ac 227.03	90 钍 Th 232.04	91 镤 Pa 231.04	92 铀 U 238.03	93 镎 Np 237.05	94 钚 Pu 244	95 镅 Am 243	96 锔 Cm 247	97 锫 Bk 247	98 锿 Cf 251	99 镱 Es 254	100 镆 Fm 257	101 釷 Md 258	102 锘 No 259								

气体 液体 固体 合成元素 未知元素			
碱金属	碱土金属	铜系元素	钢系元素
主族金属	类金属	非金属	卤素
惰性气体			

5 硼 B 10.811	6 碳 C 12.011	7 氮 N 14.007	8 氧 O 15.999	9 氟 F 18.998	10 氖 Ne 20.17
13 铝 Al 26.982	14 硅 Si 28.085	15 磷 P 30.974	16 硫 S 32.06	17 氯 Cl 35.453	18 氩 Ar 39.94
31 镓 Ga 69.72	32 锗 Ge 72.5	33 砷 As 74.922	34 硒 Se 78.9	35 溴 Br 79.904	36 氪 Kr 83.8
49 铟 In 114.82	50 锡 Sn 118.6	51 锑 Sb 121.7	52 碲 Te 127.6	53 碘 I 126.905	54 氙 Xe 131.3
81 铊 Tl 204.3	82 铅 Pb 207.2	83 铋 Bi 208.98	84 钋 Po (209)	85 砹 At (201)	86 氡 Rn (222)
113 铟 Uut 284	114 镆 Uuq 289	115 镆 Uup 288	116 钨 Uuh 292	117 铼 Uus unknown	118 锇 Uuo 294

图 1-1 元素周期表

铟有 1、2 和 3 三种氧化态，三价最常见。三价铟在水溶液中是稳定的，而一价化合物受热通常发生歧化。

铟是在空气中相当稳定的最软固态金属之一，在通常温度下，金属铟不被空气氧化，但在强热下它燃烧并伴随着无光的蓝红色火焰生成氧化铟。金属铟表面易钝化，一旦暴露于大气，就出现类似于铝表面的薄膜，薄膜坚韧但易溶于盐酸，当温度升至稍高于它的熔点时，金属表面保持光亮，在高温下表面形成氧化物。然而，常温时在含有 CO_2 的潮湿空气中，尤其是被铁污染的铟易氧化。

块状铟不被碱、沸水和熔融的 NaNH_2 所侵蚀，但是分散的海绵状或粉状的铟能与水作用生成氢氧化铟，它能慢慢地溶于冷稀的矿酸中，易溶于热的稀或浓的矿酸中生成铟和氢气，溶于热的硝酸中生成铟盐积氮的氧化物，它也能溶于草酸和醋酸。

加热时铟能与卤素、硫、磷以及砷、锑、硒、碲反应，它与氢和氮反应分别生成氢化物和氮化物，铟能与汞形成汞齐，铟与大多数的金属生成合金并伴随着明显的硬化效应。

铟在它的化合物中能形成共价键，这种性质能影响它的电化学行为。某些铟盐溶液有低的导电性，这表明了它们的非离子键的特性。铟的电极反应需要中等高活化能。使用一种可以发生可逆电极反应的缔合电解质，能够电解加工铟，使用氰化物、硫酸盐、氟硼酸盐和氨基酸磺酸盐容易电镀铟。

三、铟的核性质

铟有微弱的放射性，天然存在的铟有两种同位素： ^{113}In 4.33%； ^{115}In 5.67%。

四、铟的重要化合物

铟可以生成一价、二价、三价的化合物，其中以三价化合物最为稳定。

1. 铟的氧化物 铟的氧化物有三种，即 In_2O_3 、 InO 和 In_2O ，另有介稳氧化物，如 In_3O_4 、 In_4O_5 、 In_7O_9 等。氧化铟 (In_2O_3) 为黄色粉末，熔点约为 2000°C 。 In_2O_3 不溶于水，易溶于酸。在空气中加热铟金属或者煅烧氢氧化铟、硝酸铟、碳酸铟和其他铟盐，便可得氧化铟。氧化铟 (In_2O_3) 的密度为 $7.189/\text{cm}^3$ (常温常压)。氧化铟 (In_2O_3) 的生成热为 9070.6kJ/mol 。当温度高于 750°C 时， In_2O_3 分解生成低价氧化物 (InO 和 In_2O)。氧化铟在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 时可被氢或其他还原剂还原成金属，还原的中间产物是 InO 和 In_2O 。 InO 和 In_2O 分别是灰色与黑色固体，在空气中加热易氧化。 In_2O 在 565°C 时升华。

2. 氢氧化铟 $[\text{In}(\text{OH})_3]$ 铟的氢氧化物有 $\text{In}(\text{OH})_3$ 和 $\text{InO}(\text{OH})$ ，后者是 $\text{In}(\text{OH})_3$ 受热温度高于 411°C 的转变产物。三价铟的水溶液中有 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{OH})_3^+$ ，在较高温度下形成多核阳离子 $\text{In}(\text{OH}_2\text{In})_n^{(3+n)}$ 。三价铟的氢氧化物是两性的，但其酸性比氢氧化镓的酸性弱一些。例如， $\text{In}(\text{OH})_3$ 在室温下溶于苛性钠溶液并形成铟酸钠盐，但是在加热碱溶液时，铟酸钠分解，析出氢氧化物。与 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 不同，铟的氢氧化物不溶于氨溶液。在铟的硫酸盐、氯化物和硝酸盐溶液中，可看到铟盐水解并析出氢氧化物或铟的碱式盐。

3. 氯化铟 (InCl_3) 氯化铟 (InCl_3) 是无色易挥发的化合物，其熔点为 586°C 。当温度为 498°C 时， InCl_3 在固体盐上的蒸气压达到一个大气压。氯化铟易溶于水 (在 22°C 时溶解度为 33.5g/L)。通常用 In_2O_3 或金属铟溶于盐酸可得到 InCl_3 溶液。氯化铟与金属

铟一起加热（或用氢气还原）可生成低价的氯化物 InCl 和 InCl_2 。铟的低价氯化物还可以用金属铟与熔融的氯化锌（或氯化铵）相互作用的方法制得。

4. 碘化铟 (InI_3) 碘单质和金属铟在加热的情况下可以直接合成碘化铟 (InI_3)，也可以在有机溶剂中用碘溶液与金属铟作用的方法得到碘化铟。在碘化物溶液中，碘化铟易呈 InI_4^- 形式而被萃取。

5. 硫酸铟 $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]$ 硫酸铟 $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]$ 可以溶于水（在 25°C 时溶解度为 62.1%），并从中性溶液中结晶出五水化合物 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 时会慢慢地脱水而变成无水盐。依硫酸浓度和温度的不同，从酸性溶液中可析出 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或酸式盐 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，后者可被看成组分为 $\text{H}[\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ 的络合酸。铟的硫酸盐的溶解度总共只有 0.503g 时，这时会从溶液中析出酸式盐。可用硫酸起盐析作用从硫酸溶液中沉淀铟的办法来消除铟中的杂质。

6. 其他化合物 铟的硫化物，铟的硫化物有 In_2S 、 InS 、 In_4S_5 及 In_2S_3 等，铟的硫酸盐、卤化物、磷化物、砷化物、锑化物、磷酸盐、砷酸盐、氮化物、硝酸盐、硒化物、碲化物、氢化物、有机酸盐及其衍生物、有机化合物、铟合金等。

(李智民 陈金茹)

第二节 应用领域

由于铟及其化合物有一些特异性质，使其在许多工业领域及人们的日常生活中都得到广泛应用，但真正大规模的应用，则仅是最近二三十年的事，特别是铟锡氧化物（Indium-Tin Oxide, ITO）用于制造平板显示器的导电薄膜和磷化铟（ InP ）用作半导体材料，推动了电子工业发展，也带动了铟用途的扩展与消费结构的改变。

一、ITO 材料的应用

ITO 为含 In_2O_3 90% ~ 95% 和 SnO_2 5% ~ 10% 的超细粉末。它是铟的最大宗消费，占总消费量的 70% 以上。ITO 是一种 n 型半导体陶瓷薄膜，其电子密度 $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率为 $15 \sim 450 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，电阻率为 $7 \times (10^{-5} \sim 10^{-4}) \Omega \cdot \text{cm}$ 。其对可见光的透明透过率大于 70%，对微波衰减率不小于 85%，导电和加工性能良好，膜层既耐磨又耐化学腐蚀。

1. 应用于平面显示 由于 ITO 薄膜既导电又透明，具良好的刻蚀性，因此 ITO 导电玻璃被大量用作平面显示器，例如液晶显示（LCD）、电视发光显示器（ELD）、电视彩色显示（ECD）等。LCD 显示技术是目前最成功的平面显示技术，与以往的显像管（CRT）相比，它具有身薄、轻量、功耗小、辐射低、没有闪烁等优点。近年来得到迅速发展，被广泛应用在台式 PC 显示器、电视、笔记本电脑和手机，这四个领域占 LCD 总市场的 80%。

据有关专家研究认为 LCD 正在超过 CRT 成为显示器件领域中的主流产品。从 2004 年起，全球显示器市场已进入“液晶时代”，到 2006 年全球显示器市场规模将达到 880 亿美元，其中 LCD 市场规模将达 500 亿美元以上。

2. 应用于太阳能电池 ITO 薄膜用作异质结型（SIS）太阳能电池的顶部氧化物层时，可以使太阳能电池得到高的能量转换效率，例如 $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{P-Si}$ 太阳能电池可以产生

13% ~ 16% 的转换效率。ITO 薄膜还可以用作 Si 基太阳能电池的反射涂层以及用作 p-i-n 型和异质结型 α -Si 基太阳能电池的透明电极。

3. 应用于热镜 ITO 薄膜对光波的选择性（即对可见光透明和对红外线光反射）使其大量用于热镜，可以使寒冷环境下的视窗或太阳能收集器的视窗将热量保持在一个封闭的空间里而起到热屏蔽作用。ITO 透明玻璃用来制作寒冷地区大型建筑幕墙玻璃是 ITO 用于热镜的典型实例，采用这种幕墙玻璃可以大量节约高层建筑的能源消耗。

4. 应用于表面发热 ITO 薄膜既导电又透明，是一种典型的透明表面发热器。这种透明表面发热器可以用于汽车、火车、电车、航天器等交通工具的玻璃以及陈列窗、滑冰眼镜等的玻璃以防雾防霜，还可以用作烹调用加热板的发热体。

5. 纳米级 ITO 粉 合成纳米级 ITO 粉，不仅可以改善靶材烧结性能，为高性能靶材提供原材料，而且可以制成电子浆料，喷涂在阴极射线管上，充当一个有效的电磁干扰隔离屏。ITO 纳米粉还可以制成隐身材料，随着现代侦察技术的发展，侦察制导波段的多元化，对隐身材料的要求也越来越高，为了同时对抗雷达和热成像技术的侦察，要求隐身涂料在可见光波有“迷彩”作用，在红外波段具有低辐射率，在微波毫米波段具有强吸收特性，研究表明， In_2O_3 在某种程度上可以满足上述要求，可实现可见光、红外线及微波等波段隐身的一体化。

制备 ITO 膜有多种方法，目前主要采用直流磁控溅射法，即在电场和交变的磁场作用下，加速高能粒子轰击铟锡合金靶或铟锡氧化物靶表面进行能量交换，使靶材表面原子溅出，并转移到基片（玻璃或聚酯膜）表面成膜的方法。目前，ITO 靶材应用产业处于发展成熟阶段，是铟金属的重要消耗途径之一。

二、铟合金的应用

1. 晶体管（半导体） 铟是制造锗晶体管和大功率锗整流器的重要材料。铟不仅是一种掺杂元素，而且用于把引线与锗晶体管连接在一起。在点接触、表面势垒和扩散的合金结型锗晶体管中，以 p-n-p 扩散合金结锗晶体管使用铟的量最大。制造这种 p-n-p 型锗晶体管时，将 n 型锗单晶片的两面与铟球焊成合金。在合金冷却后，锗在合金区再结晶成 P 型，这样就形成 p-n-p 结。

重要还有 III ~ V 族的半导体，其中 InP、InAs、ISb 及三元 GaInAs 和四元 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PrAs}_y$ 等含铟半导体化合物具有一系列显著的其他半导体没有的特性，如很窄的禁带宽度、很低的电阻率（是 Si 的 1/10，GaAs 的 1/100）、很高的电子迁移率（InAs 是 Si 的 40 倍）、很低的霍尔系数（是 N ~ Si 的 1/3 ~ 1/20），这使它们在某些方面的应用，是其他半导体材料无可替代的，它们的基础研究和开发，将是新世纪材料信息工程技术的内容之一。

目前在光通讯及红外线器中，InGaAs 用于光通讯光波段（1.3 ~ 1.7 μm ）激光器，GaInP 用作发光元件，InAs 和 InAsP 用作霍尔元件，InSb 用作红外探测器而用于制导器及装备红外热成像仪，InP 可用于制作大功率激光器。

2. 轴承合金 轴承合金：如 Ag/Pb/In，Pb/Cd/In，Cd/Ag/Cu/In，Ag/Tl/In，Pb/Sn/In，Cu/Sn/In 和 Pb/Sn/Sb/As/In 等。铟早期最主要的用途是作为制造高级轴承的原料，纯度为 99.97%。早在二战时期，人们就开始在航空发动机、汽车发动机和齿轮发动机中广泛地使用铟作为高级轴承的防蚀镀层。在轴承材料中添加铟，可提高强度和硬度，增加耐腐蚀性，用这种材料制造的轴承不容易被润滑油中的有机酸溶蚀，且其耐疲劳性能不受

影响。轴承表面镀一层薄铟，能增加其湿润度，使油膜更好地附着在轴承表面。镀了铟薄膜的轴承，其使用寿命可延长 5 倍以上。

3. 焊料和玻璃熔接合金 铟与银、铋和铅等金属可形成一系列熔点介于 $47 \sim 234^{\circ}\text{C}$ 的金属焊接剂，俗称软合金。因为铟焊料具有较好的润湿玻璃性能，且对某些贵金属基片的渗透较弱，可主要用于电子元件等，如用在高真空系统中作焊接玻璃与玻璃、玻璃与金属及电子器件的焊接剂用。而 $\text{In/Cu}_{32}/\text{Zn}_{15}/\text{Cd}_{20}/\text{Ni}_2/\text{Ag}_{30.5}$ 具有良好的导电性，又有较优的机械性能和防腐能力，故是机械工业中焊接钢、铁及有色金属的焊料；某些铟基低熔合金，如 $\text{In/Sn}_{25-37.5}/\text{Pb}_{25-37.5}$ ， In/Sn_{75} ， In/Sn_{50} 及 In/Pb_{50} 等具有抗碱腐蚀特性，可作氯碱工业化工设备的焊接剂。含微量铟组成为 $\text{Zn}_{30}/(\text{Sn} + \text{Mn})_{10}/\text{Ag}_7$ 及余量为 Cu 的焊料，可作仿金焊料。

4. 低熔点合金 铟的熔点很低，在某些合金中加入铟，或使铟与某些金属熔合，可制得熔点很低的易熔合金。如在伍德合金中，每加 1% 的铟，可使其熔点降低约 1.45°C ，加入 19.1% 的铟时，其熔点为 47°C 。含铟 24% 和镓 76% 的低共熔合金在 16°C 时熔融，在室温时为液体。

铟低熔点合金是热信号及热控制器件的材料，用于弱电器件及光学工业；在特殊真空仪器中作可动元件的特殊润滑剂；作自动消防栓；作异型薄管弯曲处的固型填充物，而不会发生如用砂时的易滑动，或用树脂、铅时的易断裂，以及没有后者难于清洗及清除之弊。或作珠宝加工的支撑夹具，便于精加工；无论作填充物或作夹具材料用，一旦加工完后只需加热到其低熔点的温度时，即可与主体分离，而低熔合金仍可再用；还可作铸造模型的母型材；作焊料，如作玻璃—玻璃，玻璃—金属间的焊剂， In/Me 焊剂远较 Pb/Sn 及 Au/Sn 优越，经登月舱在月球上着陆，查明了钢材在低温下的延展性十分可靠且不脆化与开裂；铟的二元、三元等合金具有较高高温抗疲劳强度。

5. 医疗铟合金 铟和金、银、钯、铜等金属形成的合金，可用于牙科医疗，牙科用含铟合金的通常组成为： $5 \sim 65\text{Au}/2 \sim 30\text{Pd}/10 \sim 15\text{Ag}/10 \sim 15\text{Cu}/0.5 \sim 5\text{In}$ 。在这些合金中加入了 $0.5\% \sim 5\%$ 的铟，可增加合金的硬度，降低熔点和改善可铸性。在金补齿合金中添加铟能脱去合金中的氧，还可提高金补齿合金的拉伸强度、延展性和防止金褪色。铟的放射性同位素可用来早期发现某些癌瘤疾病。有些同位素可用来诊断心脏病和心血管系统的病变情况。

6. 保护涂层 铟及铟基合金具有耐磨、耐腐及机械性能良好的特性，故常用作控制仪表、地球物理仪、监测辐射仪及红外仪等的涂层，如 In/Zn/Al 作航空及汽车工业中的防腐涂层；由于铝导线在电力工业中的发展，用铟作铝线接头和连接器的涂层，可保证高的导电率及良好的机械性能。

铟具有抗蚀性，对光的反射能力很强，铟与铜（银）的合金涂层具有比铜（银）高得多的硬度。这种涂层抛光后可达到很高的光洁度。涂上铟的反射镜，可用在军舰、轮船上，这种反射镜既能保持光亮，永不发暗，又耐海水侵蚀。铟涂覆在金属或蒸发在玻璃上，会形成与涂银一样好的镜面，能较好地抵抗大气的腐蚀。

7. 其他合金 宝石用含铟合金，装饰用铟合金：在用作饰物的 Au/Ag/Pd/Cu 的合金中加铟，可提高饰物的硬度，耐久性，增加饰物的色彩；记忆合金： In/Tl 和 In/Cd 系列合金可作新一代的记忆合金。

三、原子能工业的应用

铟在慢中子作用下具有易激发力的特性，故用作测定反应堆中子流和其能量的指示

剂；而 $\text{In}/\text{Ag}_{15}/\text{Cd}_{80}$ 、 $\text{In}/\text{Ag}_{80}/\text{Cd}_5$ 及 $\text{In}/\text{Bi}/\text{Cd}$ 等可作核反应堆中吸收中子的核控制棒； $\text{In}/\text{Ca}/\text{Cd}$ 低熔合金可作原子能工业中的冷却回路材料。

四、化工工业上的应用

金属铟作催化剂用在液态 N_2O_4 进行乙腈爆炸氧化反应中，于 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 间使氢和重氢作用而产生出 HD_2 ；蚁酸分解采用 In/Ge 催化剂； 400°C 时酒精脱氢或脱水，以及分解 N_2O ，或在 20°C 下的 CCl_4 液中进行 NH_3 氧化反应等用氧化铟催化；丙烯的氧化和在空气中于 375°C 下使用 2-3-二甲基萘生产萘，都是用 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂， $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ 是使溴和氢合成 HBr 的良好催化剂。

InCl_3 多用于催化取代反应过程，如在 950°C 下苯与 n -苄基氯的取代反应中，只需 1 分钟即可获得氯二苯基甲烷与 HCl ，其产出率高达 85.7%。

在 $250 \sim 325^\circ\text{C}$ 和 $5.1 \sim 25.3\text{MPa}$ 下使乙烯水合为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （气相）时，在硅胶或炭上的铟硼酸盐是一良好催化剂，在 $0 \sim 225^\circ\text{C}$ 间在环醚的聚合中常用催化剂是 $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ； In_2O_3 和 In_2S_5 是用 $\text{Li}_2\text{O}/\text{NiO}$ 进行离解 N_2O_4 的助催化剂。日本研究用 In_2O_3 作催化剂，以便使煤、木炭及焦油在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 下发生氧化，而从水中提取氢作新能源。

五、现代军事技术中的应用

铟是现代高技术武器装备不可缺少的重要基础材料之一，美国国防后勤局（DLA）从 20 世纪 80 年代起即将铟纳入国防储备，1989 年 6 月制订储铟目标 41.99t。在现代军事高技术中，主要应用于电子和信息装备方面，从军事指挥到武器制导，从电视到电子对抗均使用了含铟等稀散金属的元器件。

以红外线成像仪（靠目标与背景的不同热辐射而成像）为红外线光电系统，与其他器件相结合成为多传感器的智能系统，是一种全天候、全天时作战工具。美国有 100 多种热成像仪装备了军队，并在海湾战争中广泛使用。红外热成像仪的眼睛是红外探测器，主要有 CdSb 、 InSb 、 InAsSb/Si 等。更新一代的 InSb 元器件，具更高灵敏度和分辨率、更远的使用距离，正在研发之中。

六、其他方面的应用

1. 光纤通讯的应用 铟的潜在市场是在光纤通讯中。光导纤维用光而不是用电传送信号，在同一时间光导纤维比铜线传送的信息要多得多，且需要的区间信号增强装置也少，铟的磷化物可用作外延生长四元半导体铟/镓/砷化物/磷化物的衬底，此多层装置便是发射光信号的发射二极管。

2. 电池防腐方面的应用 日本三井金属矿业公司在减少电池中汞的研究过程中发现了铟对防腐蚀有很好的效果。电池负极材料所使用的锌粉腐蚀时产生氧气，使电池的性能和寿命降低。为防止腐蚀，原来添加了汞，但是用完的干电池处理时出现了公害问题。因此，从 1984 年开始以实现用无汞为目的而进行负极材料的开发，为铟开辟了新的用途。日本的锰电池和碱性锰电池在 1992 年实现了无汞化。在此新用途中，铟的添加量约为 1×10^{-4} ，日本 1992 年在电池的负极材料中消费了 2t 多铟，1994 年和 1993 年都消费约 3t 铟。

3. 电器仪表 金属铟与一些氧化物（如二氧化钛和钛酸钡）是非常好的低阻接点材料，用于制作压电元件。三硫化二铟的电阻系数大，在高温下其化学性能和导电性能都稳

定,可用做热变电阻器材料。粉末氢化铟可制成功率较大的接点材料。高纯度金属铟可用于半导体电源整流器。铟还可作为电阻温度计材料和精密温度的标样材料。

4. 电光源 铟在低压钠灯的制造中,已取代了过去使用的金和氧化锡。在高卤灯中加入碘化铟,灯光亮如白昼,具有鲜明的白色,同一般水银灯比较,亮度要高出 50%。

七、铟化合物的应用

1. 磷化铟 磷化铟的电子迁移比硅大,禁带宽度比硅宽,具有激光作用,能产生微波振荡。目前,磷化铟已成为微波通讯向毫米波段发展的新型材料,同时也是光纤通讯新光源和新型异质结太阳能电池的重要材料。

2. 锑化铟 锑化铟能使红外线变成可见光,而其他材料则没有这种性能,用它制成的红外探测器在火箭技术、自动控制等方面有较广的前景。锑化铟可用来制作红外光电导探测器。所谓光电导,就是当光照射到某些半导体材料表面时,能使材料的电导率增加。光磁电探测器目前常用的材料也是锑化铟。这种探测器的优点是不需要制冷或只需制冷到干冰温度,响应波长为 $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$,不需要偏压;另外,它具有极低的内阻(小于 90Ω),因而大大降低了元件的噪声。

3. 砷化铟 砷化铟具有电子迁移率高($2.41 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$)、电子有效质量较小、禁带宽度窄(0.36 eV)、磁阻效应低和电阻温度系数小等性质,其电阻率为 $4.34 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $5.96 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,因此可用在一些需要发生电磁效应和光电效应的特殊场合。砷化铟适于用来发展新的高速开关器件和霍耳器件,同时它也是多种滤光片、光导元件和陶瓷电阻的重要材料。砷化铟还可以用于发光二极管探测器,这种探测器在红光区($3 \sim 6 \mu\text{m}$)具有良好的灵敏度。由于砷化铟有特殊异带结构,而且有电压控制式负阻效应,若加以高电场,则其体内形成高场畴,利用畴的运动可做高速逻辑器件。

在不同的工业领域中,铟的应用所占比例多少,视国家不同而各异。在美国,1980 年铟的消费结构如下:电气和电子工业占 40%,低温焊料、合金和镀层占 40%,科研及其他占 20%。在日本,1982 年铟的消费情况主要用于轴承制造业和生产各种开关、接触器的材料。到了 1985 年,日本把 2/3 以上的铟用于电子工业,具体的分配数字是:低熔合金占 11.5%,轴承占 4.1%,开关、接触器占 5.5%,口腔医用合金占 13.2%,显像管占 14.1%,液晶(显然是指 ITO 导电膜)占 28.6%,高纯材料占 16.8% 和其他方面占 6.3%。到了 1994 年日本消费铟约 80t,其中 ITO 透明电极 56.2%,荧光材料基质 12.5%,半导体化合物 7.5%,其他 23.8%。在联邦德国,1981 年约有 70% 的铟被用于生产真空技术和电子工业中的焊料,半导体技术占 7%,核工业占 16%,测量仪器和控制方面的仪器占 5%。据 Roskill, techcominco 统计,2002 年世界消费铟约 425t,其中镀膜(主要为 ITO)占 73%,软钎料占 14%,半导体占 4%,合金占 5%,其他为 4%。

(李智民 张镠琢)

第三节 职业接触

一、铟的生产

铟是一种非常稀缺的金属,加拿大、中国、美国和俄罗斯的铟资源比较丰富,全球铟

储量的 2/3 在中国,集中分布在云南、广西、内蒙古、青海和广东等地。在钢产业链中,首先由最上游的粗钢厂采购含钢的矿产或伴生矿,将其加工成钢含量较高的粗钢(大概 98% 以上);然后由精钢加工厂将粗钢经过加工提炼去杂,制成含量 99.995% 以上的精钢;最后由下游的应用厂商用于平板显示镀膜、信息材料、高温超导材料、集成电路的特殊焊料、高性能合金以及国防、医药、高纯试剂等众多高科技领域。钢的产业链见图 1-2。

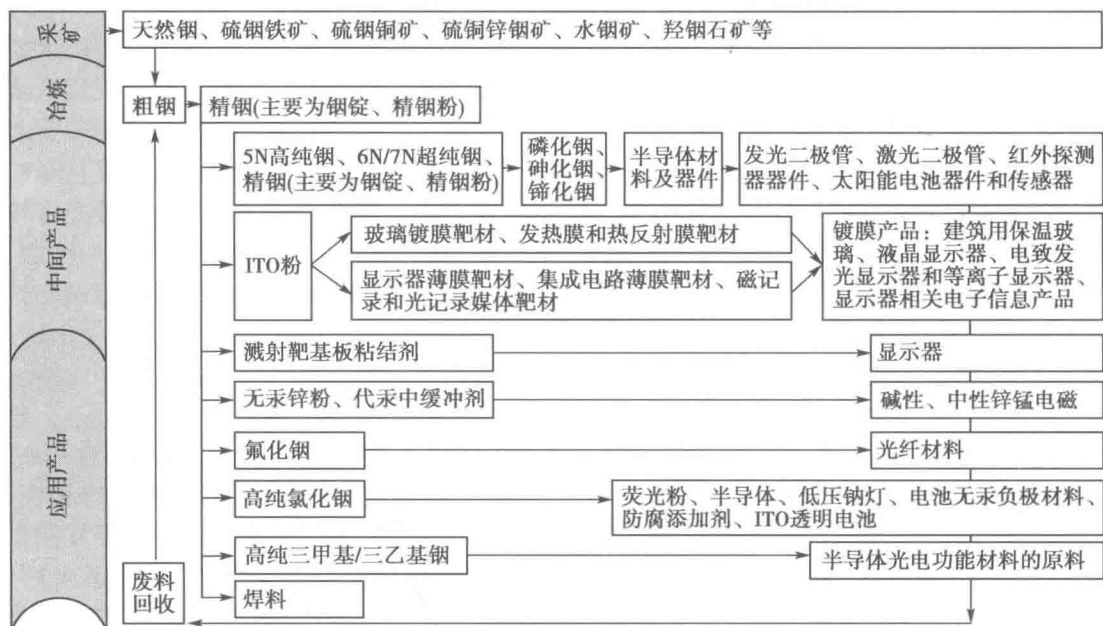


图 1-2 钢的产业链

二、钢及 ITO 的生产工艺

目前钢的冶炼分两种,即原生钢和再生钢,原生钢主要来自矿产,再生钢则是废弃金属回收后的冶炼,但再生钢占的总量不大。原生钢生产以中国为中心,再生钢生产及消费以日本为中心,美国已不再生产金属钢,消费完全靠进口。再生钢主要是从铅、锌、铜、锡等矿石冶炼过程中回收的副产品。钢的提炼方法有萃取法、氧化还原法、吸附法等,其中氧化还原法主要用于 20 世纪 60~70 年代,从粗铅中提取钢,分氧化、浸出、置换、熔炼和精炼等几个阶段,过程繁琐,效率不高;萃取法从含钢溶液中回收钢,从黄钾铁钒渣中回收钢,操作简单,回收率高。

ITO 是一种氧化钢和氧化锡的混合物,通常质量比为 90% 氧化钢和 10% 的氧化锡。平面显示器的 ITO 薄膜含钢约 78%,这种混合物通过一层透明导电的薄膜将玻璃转化成彩色显示屏。近年国内对 ITO 靶材的需求量大幅增长。目前国内生产的 ITO 靶材密度低,无法满足高端平板显示器行业对于靶材质量的要求,仅部分用于低端液晶产品中。目前世界上只有日本、美国、德国等少数发达国家和地区能生产 ITO 靶材。

三、职业接触情况

目前全世界 70% 以上的钢用于 ITO 靶材、透明导电薄膜。由于 ITO 靶材在我国众多液

晶显示面板制造企业中使用,已形成数量庞大的职业接触人群。从国内外铟的毒性研究、职业流行病学调查和临床病例文献分析,铟及其化合物具有明确的急性和慢性毒性作用,主要是对呼吸系统的损害,接触 ITO 可致间质性肺炎、肺纤维化和肺泡蛋白沉积症等。

虽然从铟的冶炼、提纯到 ITO 靶材的生产和使用等有一系列的产业链,都有可能致职业接触,但自 20 世纪初至今 10 年间,国内外铟及其化合物致人肺部损害的临床病例报道只有 10 例,分别来自日本 (7 例)、美国 (2 例) 和中国 (1 例),均为接触 ITO 所致;其中 5 例主要从事 ITO 烧结后的湿式打磨工作,2 例从事 ITO 烧结工作,1 例从事 ITO 生产,2 例从事废旧 ITO 烧结物或含铟废料回收、手机液晶显示器表面喷涂设备的清洗工作等。职业接触时间最短 1 年,最长 12 年,其中 3 例工作时从未佩戴呼吸防护用具,2 例佩戴一次性防尘口罩,5 例佩戴简易呼吸防护器。

在职业活动中,铟及其化合物主要经呼吸道吸入。在氧化铟锡溅镀靶制造时,虽然表面研磨、切割作业是在密闭湿式作业系统中进行,但喷溅在机器周围含有氧化铟锡的液滴和废水会蒸干,导致氧化铟锡粉尘悬浮在空气中,会被工人吸入导致肺部疾病。铟的熔点较低,被用于溅镀靶与背板黏着时的焊料,在高温下会有铟金属烟尘产生,若无适当的防护,会经呼吸道吸入。氧化铟锡溅镀靶回收和废料回收(平板显示器、薄膜半导体液晶显示器含铟化合物),在粉碎氧化铟锡溅镀靶或荧幕时,含铟化合物粉尘会经呼吸道吸入。另外,维修人员对氧化铟锡溅镀靶表面进行修整研磨作业(干式研磨)时,若无适当个人防护,很有可能暴露氧化铟锡粉尘。

中国台湾曾对某液晶显示器面板制造厂的溅镀靶研磨作业进行铟调查,铟的总粉尘个人采样平均暴露浓度为 $2.66\text{mg}/\text{m}^3$,区域采样平均浓度为 $4.02\text{mg}/\text{m}^3$,平均暴露浓度超过铟的容许浓度标准 40 倍以上。在 2012 年的追踪调查中,经过个体防护装备后,高暴露组的工人血中铟平均浓度从 2010 年的 $3.70\mu\text{g}/\text{L}$ 降至 $0.05\mu\text{g}/\text{L}$,表明严格的个体防护能有效降低作业工人血中铟浓度。

丁春光等人对某中小型铟冶炼厂进行调查,工作场所空气中铟的浓度平均为 $2.26\text{mg}/\text{m}^3$,但置换、电解工种个体暴露水平分别为 $26.10\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $20.99\text{mg}/\text{m}^3$;冶炼工人全血和尿中铟浓度分别为 $0.44\mu\text{g}/\text{L}$ 和 $0.26\mu\text{g}/\text{L}$,明显高于办公室工作人员 ($0.09\mu\text{g}/\text{L}$ 和 $0.12\mu\text{g}/\text{L}$)。

深圳饶展宏等对某液晶显示面板生产项目中 ITO 靶材打磨维护作业现场进行检测,结果阵列、彩色滤光片和电容式触摸显示屏工序 ITO 靶材打磨工作岗位空气中铟的 TWA 浓度和 STEL 浓度最大值分别为 $2.98\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $10.20\text{mg}/\text{m}^3$,最大超标倍数分别为 28.8 和 33.0;根据岗位不同,工作人员佩戴电动送风空气过滤式呼吸防护系统、半面具配粉尘滤罐,以及护目镜和防护手套等个体防护用品,45 名工作人员中只有电容式触摸显示屏工序的 3 名维护人员检出血铟,浓度在 $0.39 \sim 1.73\mu\text{g}/\text{L}$,检出率 6.7%。

四、职业接触限值

有研究表明植物和动物组织中铟的含量范围为 $0 \sim 0.01\text{mg}/\text{kg}$,但是靠近冶炼厂排水口附近的藻类含铟量为 $0.4 \sim 7\text{mg}/\text{kg}$,鱼类和贝类含铟量高达 $10 \sim 15\text{mg}/\text{kg}$ 。文献研究评估人类平均铟摄入量约为 $8 \sim 10\mu\text{g}/\text{d}$ 。

我国铟及其化合物(按铟计)的职业接触 PC-TWA 为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$,PC-STEL 为 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。美国国家职业安全与卫生研究所(NIOSH)推荐接触限值(REL)以及美国

ACGIH（TLV）空气中钢及其化合物（以钢计）为0.1mg/m³，美国职业安全与健康管理局（OSHA）无限值。日本（The Japan Society for Occupational Health）推荐生物接触限值为血清中钢3μg/L；日本（Japan Ministry of Health, Labor and Welfare）制定可吸入性钢的限值为0.0003mg/m³。其他国家或地区制定钢及其化合物空气接触限值见表1-2。

表 1-2 不同国家或地区钢及其化合物的职业接触限值

国家或地区	浓度限值（mg/m ³ ）（以钢计）	备注
澳大利亚	0.1	TWA
比利时	0.1	TWA
加拿大		
亚伯达	0.1	TWA
	0.3	STEL
魁北克	0.1	TWA
中国	0.1	TWA
	0.3	STEL
芬兰	0.1	TWA
爱尔兰	0.1	TWA
	0.3	STEL
马来西亚	0.1	TWA
墨西哥	0.1	TWA
	0.3	STEL
新西兰	0.1	TWA
挪威	0.1	TWA
南非	0.1	TWA
	0.3	STEL
西班牙	0.1	TWA
瑞士	0.1	TWA
英国	0.1	TWA（MEL）
	0.3	STEL
美国		
ACGIH	0.1	TWA（TLV）
NIOSH	0.1	TWA（REL）

注：TWA：时间加权平均浓度；STEL：短时间接触限值；MEL：最大接触限值；TLV：阈限值；REL：推荐接触限值；ACGIH：美国工业卫生家学会；NIOSH：国家职业安全与健康研究所。

（王焕强 李 涛）

第四节 职业流行病学

由于钢的广泛使用，从事含钢材料生产、加工和回收等作业的人员不断增加，而国内外对钢及其化合物对人体健康影响的研究开展并不多。自2003年日本报道第1例ITO所致肺部疾病以来，钢及其化合物致人体健康影响的横断面研究、队列研究、现场试验才逐步开展起来。