

基于镀铜镉柱海水中硝酸盐氮的检测技术的研究

刘春晖, 黄存款, 张 政, 袁 方, 王思长, 郑 策

(山东科技大学, 山东 青岛 266500)

摘要: 镀铜镉柱还原——重氮偶氮染色法在检测海水领域具有重要的位置, 算法的不断优化成为海水水质检测质量的关键。本研究以硝酸钾作为标准溶液, 海水作溶剂做相关实验, 并且在实际海水检测应用中得到良好的效果。通过对实验原理的分析及实验过程的探究, 确定了本研究的最佳还原与显色条件。并采用偏最小二乘法(partial least squares regression, PLS)算法模型对实验数据进行预处理, 利用浊度对其进行补偿, 最终得到硝酸盐氮的最优模型。经实验结果比对, 该方法确定的检测系统线性范围宽、检出限低, 符合海水的快速检测要求。在此基础上设计了一套在线自动检测装置, 解决了海水在线、实时监测的难题。

关键词: 镀铜镉柱; 硝酸盐氮; 偶氮染料; PLS

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2021)08-0040-07

DOI: 10.11759/hyxx20210111001

国家海洋信息中心发表的《2017 年中国海洋生态环境状况公报》^[1]称: 根据中国在近岸海域夏季和秋季开展的海水质量检测, 主要指标包括无机氮、活性磷酸盐、石油类和化学需氧量等, 数据显示, 我国海水环境及海水质量较之前有所提升。但是污染指数仍没有达到理想效果, 尤其是在夏季和秋季, 海水出现富营养化频繁, 主要集中在辽东湾、渤海湾、长江口、杭州湾、珠江口等近岸海域。

自然资源部海洋预警监测司发布的《2019 中国海洋灾害公报》^[2]一文中写道: 近期以来, 我国海洋频发风暴潮、海浪和赤潮等海洋灾害, 通过数据与近 10 年(2010—2019 年)平均状况相比: 2019 年海洋灾害造成的经济损失比以往都要高, 尤其是赤潮频发, 2019 年赤潮造成的经济损失高达 1 亿元。中共中央政治局第十九次集体学习时对应急管理工作作出重要指示, 其中强调: 中国是世界上自然灾害最为严重的国家之一, 灾害种类多, 分布地域广, 发生频率高, 造成损失重, 这是一个基本国情。加强应急管理体系和能力建设, 既是一项紧迫任务, 又是一项长期任务^[3]。

本研究在研究海水检测技术的基础上, 继承传统, 开拓思路, 在原有理论上加以创新对海水消解以后的硝酸盐氮进行检测, 以准确、精确、稳定为前提, 以实时、在线、自动检测为目的, 最终确立了文中的实验方法, 并通过了检验指标。

1 实验原理及方法

总氮包括氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮等无机氮和一些蛋白质、氨基酸等有机氮。理论上, 海水经过微波消解转化成以硝酸盐氮为主要成分。在经过多次分析与探究, 实验决定采用镀铜镉柱^[4]先将微波消解后的海水进行还原, 再用偶氮燃料染色分光光度法进行测定(图 1)。通过做对比实验, 选择最佳的实验参数配置, 保证实验的准确性和稳定性。

实验设备、试剂均由实验室购买, 主要设备如表 1 所示; 部分试剂根据要求配制如表 2 所示。

采用半径为 2~5 mm 镉粒制成半径为 2 cm, 长度约为 10 cm 的柱状物体, 因其可重复性、长时间使用, 被广泛应用于检测装置中。选择镀铜镉柱还有一个重要的原因是, 长时间不使用无需更换, 只需激活即可。

收稿日期: 2021-01-11; 修回日期: 2021-02-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61801271); 山东科技大学电气自动化类优秀教学团队建设项目(JXTD20190505)

[Foundation: National Natural Science Foundation Youth Fund, No. 61801271; Shandong University of Science and Technology Electrical Automation Excellent Teaching Team Construction Project, No. JXTD20190505]

作者简介: 刘春晖(1979—), 女, 山东青岛人, 副教授, 主要从事智能仪器与监控系统与检测技术及自动化装置, 电话: 0532-86057225, E-mail: sdustliuchunhui@163.com; 黄存款(1996—), 通信作者, E-mail: 1213768672@qq.com

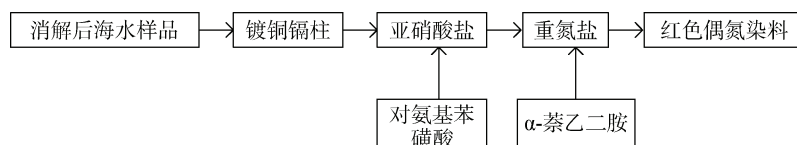


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flow chart of experiment

表 1 部分设备

Tab. 1 Part of the equipment

设备名称	型号	厂商
紫外分光光度计	UV-2500	日本岛津
超声波清洗器	COF-50	中船重工
电光分析天平	TG328	上海天平仪器厂
流动注射分析仪	FIA-3110	吉天有限公司
镉柱		自制

表 2 部分实验试剂

Tab. 2 Part of the laboratory reagents

试剂	质量浓度
NO ₃ ⁻ 标准使用液	5 μg/mL
NO ₂ ⁻ 标准使用液	5 μg/mL
对氨基苯磺酸溶液	4 g/L
N-(1-萘基)-乙二胺二盐	2 g/L
硫酸镉	自制

激活步骤：首先排净镉柱中的空气，使其处于真空，然后启动蠕动泵，使用 10% 的稀盐酸冲洗 2~4 次，浸泡 24 h，最后用无氨水冲洗多次即可^[5]。

2 实验条件的选择与优化

本方法主要分为两部分进行，首先对待测样品进行还原操作，然后再加入显色剂显色，最后取出待测样品进行光度测定。实验溶液 pH 值、还原温度、显色剂的加入量、等都会对实验的结果产生一定的影响，下面就部分实验参数进行讨论在实验室的基础上，已经确定镉粒粒径为 2~5 mm 时还原状态最好；还原温度为室温^[6]即可。接下来实验就其他各因素进行探究。

2.1 还原参数的探索与选择

待测样品经过还原操作以后，其主要成分转化为亚硝酸盐，此时加入对氨基苯磺酸，使其转化为重氮盐。在实验探究过程中，发现对氨基苯磺酸的加入量和加入后的反应时间有一定的关系，且相互影响。柱高和泵速均影响还原时间的长短，合理搭配的柱高和泵速有助于实验的准确性和实效性，如图 2

所示。也可以降低检测周期，满足装置实时在线检测的要求。经实验分析，本研究最终选定，泵速 20 r/min，柱高 10 cm，此时水样与镉粒接触时间大约在 225 s 左右，还原效率稳定且高达 99% 以上。

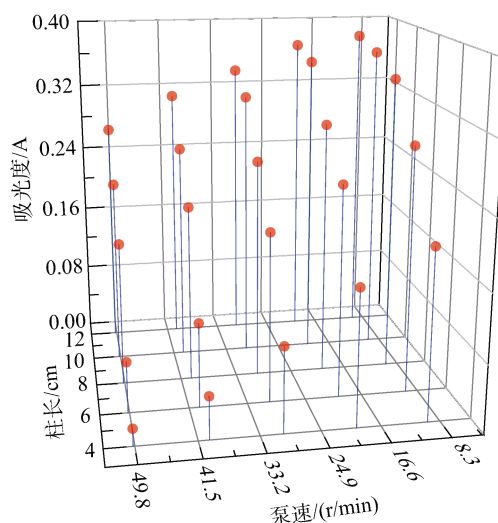
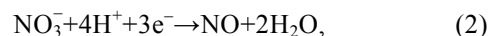
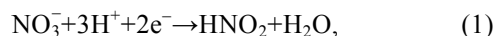


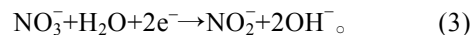
图 2 柱高、泵速对还原率的影响

Fig. 2 Effect of column height and pump speed on reduction rate

随着实验的进行，发现溶液的 pH 值发生了变化。分析其变化的主要原因可能是因为硝酸盐的发生了转换，转换公式如下。



如果 pH 值太高会延缓还原反应，pH 太低会产生过度反应。在进行 pH 值探究实验时发现，实验室在配制溶液时，加入了浓硫酸，导致硝酸钾溶液呈现中强酸性，所以在配置溶液时采用氢氧化钠、20% 的的盐酸加以调节。实验探究选定待测样本的初始 pH 值为 8~9，此时镉柱具有最佳的分子动态性能。反应方程式如下：



2.2 测定参数的探索与选择

亚硝酸盐和对氨基苯磺酸发生重氮反应，随后与盐酸萘乙二胺偶合成紫红色偶氮燃料。实验制备

4 组, 每组制备 7 个比色管做对比试验。由数据结果显示: 当对氨基苯磺酸溶液加入量为 0.80~1.12 mL 时, 吸光度值曲线有峰值出现。反应时间控制在 50~75 s 会

使峰值有所提升, 如图 3 所示, 出于对装置要求的考虑, 最终确定加入对氨基苯磺酸 1.00 mL, 溶液反应时间控制在 60 s。

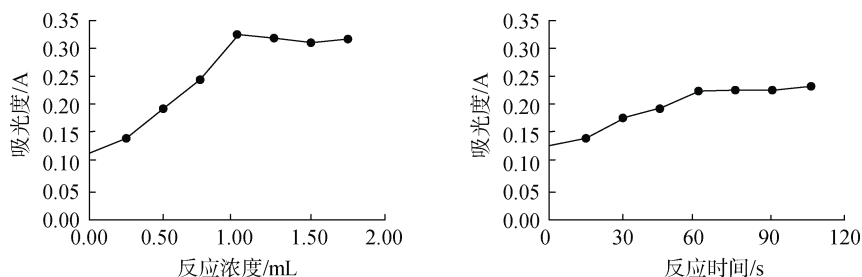


图 3 对氨基苯磺酸加入量及反应时间曲线

Fig. 3 Dosage of p-aminobenzenesulfonic acid and reaction time curve

由实验原理图 1 可知加入盐酸萘乙二胺溶液时实验反应的最后一步, 是溶液进行显色反应的重要步骤, 溶液的加入量和显色时间的长短决定偶联反

应进行的是否彻底, 并影响最终的光度测定值。经实验结果分析: 确定盐酸萘乙二胺的加入量为 0.75 mL, 溶液显色时间为 5 min(图 4)。

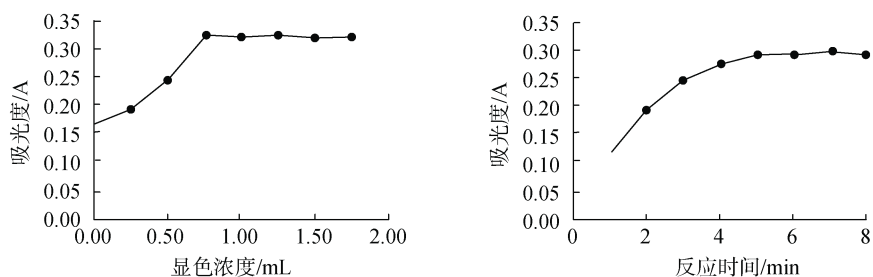


图 4 盐酸萘乙二胺加入量及显色时间曲线

Fig. 4 Dosage of N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride and coloration time curve

3 实验检测理论基础

3.1 数据预处理

偏最小二乘回归^[7](partial least squares regression, 简称 PLS)是一个集主成分分析、多元线性回归分析和典型相关分析等分析方法的优点于一身的多维分析方法。实验采用偏最小二乘法, 对实验数据进行预处理, 在此基础上建立浓度与吸光度之间的模型关系。下面对 PLS 算法进行阐释。

待测样品硝酸盐氮的浓度和经过镉柱还原-偶氮染色后的溶液的吸光度建立如下数学关系式:

$$A=TP+E, \quad (4)$$

$$C=Uq+F, \quad (5)$$

其中: A 为吸光度矩阵; T 为吸光度特征矩阵; P 为回归系数矩阵; E 为吸光度残差矩阵; C 为样品成分浓度矩阵; U 为浓度特征矩阵; q 为回归系数矩阵; F 为样品成分浓度残差矩阵。

并且, 由主成分分析和线性回归得, 矩阵 T 和矩阵 U 存在如下关系:

$$U=TH, \quad (6)$$

$$\text{即: } C=(A-E)P^{-1}Hq+F, \quad (7)$$

其中: H 是 $U-T$ 的转换矩阵。

经过实验之后, 利用 PLS 建立模型, 并选取合适的光谱区间, 利用 origin8.0 绘制最优模型图。配置浓度不同的硝酸钾标准液进行预测模型分析, 实验结果如表 3 所示, 数据现对误差较小, 均在 7% 以内, 证明了此方法的可行性。

表 3 数据预处理预测值及误差

Tab. 3 Predicted value of data preprocessing

序号	1	2	3
真实质量浓度(mg/L)	5	10	20
预测质量浓度(mg/L)	5.21	10.55	20.15
误差(%)	4.20	5.50	0.75

3.2 系统定标实验

选取硝酸钾作为硝酸盐氮标准液, 分别配制浓度为 0.25、0.5、0.75、1、1.25、2.5、5、10、15、20、25、50、100、200、500、1 000 mg/L 的 16 份硝酸钾标准液。利用本实验装置进行光度测量, 得到吸光度与硝酸盐氮曲线关系模型:

$$Y=258.62X^2-530.31X+275.64, \quad (8)$$

其中: Y 为待测硝酸盐氮浓度值, X 为溶液吸光度值。

本模型关系出自 0.5~100 mg/L 的硝酸盐氮标准液的反复实验, 符合海水的一般浓度变化范围。

3.3 浊度补偿

利用已经确立的模型计算不同浓度下相同硝酸盐氮浓度(100 mg/L)的值。得到实验数据见表 4。

表 4 显示, 浊度对溶液吸光度在一定的范围内成线性关系。利用 origin8.0 软件建立模型下硝酸盐氮浓度值与浊度的关系模型如下式。

$$Y_2=0.97X_2+131.06, \quad (9)$$

表 4 不同浓度的浊度值

Tab. 4 Turbidity values of different concentrations

模型下的硝酸盐氮预测值	浊度(NTU)
230.126	100
174.853	50
156.068	25
141.934	12.5
137.245	6.25
136.340	3.125
132.458	1.562 5

其中: Y_2 为模型下硝酸盐氮预测值; X 溶液吸光度值; X_2 为浊度。由式(8)和式(9)得:

$$Y_{\text{correct}}=258.62X^2-530.31X+0.97X_2+406.7. \quad (10)$$

4 实验结果与分析

为了实验的可靠性, 以及避免外界因素的影响, 根据之前确定的实验参数, 设计了如下的检测装置(图 5)。

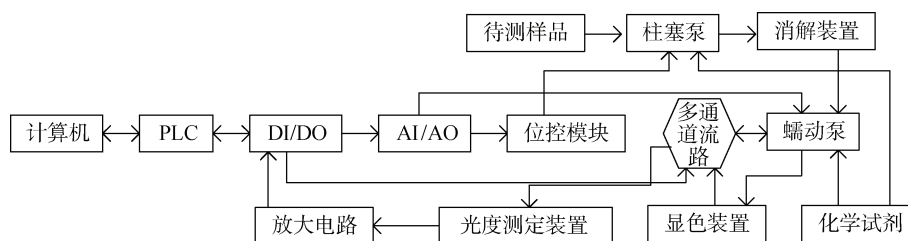


图 5 实验装置设计

Fig. 5 Design of experimental device

硬件主体部分主要由自动控制模块、反应与检测模块组成。系统采用比例分配阀代替六通阀或八通阀, 克服了先前设备的转子转动不到位或者漏液的弊端。柱塞泵由电机和注射器构成, 再加以位控器可以更好的实现试剂溶液的自动进液和进液体积。

实验采用 PLS 算法建立样品硝酸盐氮的浓度和经过镉柱还原-偶氮染色后的溶液的吸光度的关系模型, 并通过浊度补偿得到最优模型。待测样品与化学试剂混合均匀, 由柱塞泵载入消解装置, 消解完成后, 再由蠕动泵泵入镉柱进行还原实验, 通过流路设计进行显色实验, 最后进入光度测定装置, 通过放大电路将检测信号上传至 PC 端显示。光度测定装置由光源部分和接受信号部分组成, 添加稳压电源保证接收信号的稳定性。随着实验的进行, 得出的结果并没有达到理想的效果。在还原率和测定两方面都是一个平稳的状态, 但是没有达到实验的理想

效果。陈国松等^[8]在 TiO_2 光催化氧化实验中指出实验在进行时生成的沉淀物会阻碍反应的进行。而且溶解进行时 pH 值一致在变化^[9-11], 基于上述研究及总体观察分析, 归纳总结出两点原因:

一是镉粒在碱性溶液中与硝酸盐还原产生的 OH^- 反应生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀。其容易附在镉表面延缓反应, 还改变了溶液的 pH 值。改进方法: 采用 pH 为 8.5 的氯化铵缓冲溶液与待测试样按 1:1 混合均匀通过镉柱。

二是海水基质中含有大量盐类成分, 在测定过程中必然会产生一定程度的影响。经过探究发现, 影响结果的主要原因在与硝酸盐氮的还原实验, 适当的延长还原过程中的停留时间可以有效地消除该影响。

4.1 线性

在上述确定的最终条件, 分别制作不同浓度的硝酸钾标准液, 并以人工海水作溶剂配制标准溶液

做曲线校正实验, 得线性回归方程 $y=0.1357x+0.027$, 相关系数 $R^2=0.9998$ (图 6)。

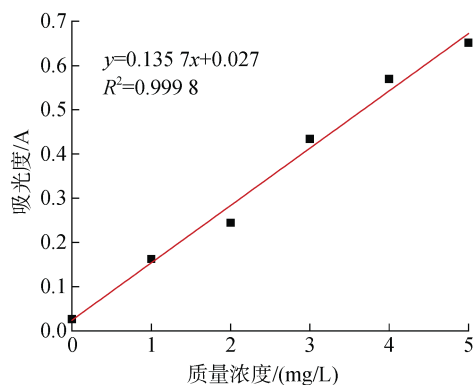


图 6 硝酸钾还原标准工作曲线

Fig. 6 Standard working curve of potassium nitrate reduction reaction

4.2 精密度

对镉柱还原过程(G)进行精密度试验(表 5)。量取 7 mg/L 的硝酸钾溶液 2.5 mL 放于 25 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 氯化铵缓冲溶液调节 pH 值至 8.5 左右, 无氨水定容 25 mL。配制 9 个平行试样, 在相同的条件下进行镉柱还原。

表 5 精密度实验

Tab. 5 Precision experiment

过程	1	2	3	4	5
G(A)/1000	439	442	426	435	437
过程	6	7	8	9	
G(A)/1000	436	438	429	428	

镉柱还原平均吸光度:

$$(0.439+0.442+0.426+0.435+0.437+0.436+0.438+0.429+0.428)/9=0.434$$

根据样本标准偏差计算公式:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 0.00586,$$

样本相对标准偏差计算公式:

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = 1.35\%。$$

4.3 检出限

由实验数据示: 当自由度为 5.5 时, 置信度约为 99%, 此时的 t 值=3.143, 根据 t 值检验方法计算先算盐氮检出限为 0.015 mg/L, 与样本计算结果一致。

根据样本标准偏差的计算公式:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 0.00057735,$$

溶液检出限:

$$D = \frac{3S}{k} = \frac{0.00173205}{0.10866} = 0.01594 \text{ mg/L}。$$

4.4 干扰实验(表 6)

海水中还存在其他离子可能对实验产生影响, 主要的离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Br^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等。分别配制 3 组不同组分的以人工海水为基质的硝酸钾标准使用液, ①组: 称取 2.6518 g NaCl、0.2447 g MgCl 和 0.3305 g MgSO_4 , 将其溶于 50 mL 无氨水中, 充分溶解后置于 100 mL 容量瓶中, 加入 100 $\mu\text{g/mL}$ 的硝酸钾储备液 5 mL, 无氨水稀释至刻度线得含 0.26518 g/L NaCl、0.02447 g/L MgCl 和 0.03305 g/L MgSO_4 的硝酸钾标准使用液, 浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。以此方法配制得 ②组: 含 0.26518 g/L NaCl、0.02447 g/L MgCl、0.03305 g/L MgSO_4 和 0.00725 g/L CaCl_2 的硝酸钾标准使用液, 浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$; ③组: 含 0.26518 g/L NaCl、0.02447 g/L MgCl、0.03305 g/L MgSO_4 、0.00725 g/L CaCl_2 和 0.00083 g/L NaBr 的硝酸钾标准使用液, 浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。将 3 组溶液通过还原、显色操作, 最后测定吸光值, 并计算其还原率。结果表明: 在允许的误差 6% 的范围内, 上述离子的影响可忽略。

表 6 不同浓度干扰离子下的吸光度

Tab. 6 Absorbance of interference ions at different concentrations

离子形式	离子浓度(mg/L)	吸光度 A
Ca^{2+}	0	0.341
	3 000	0.338
	11 000	0.337
Mg^{2+}	0	0.333
	500	0.330
	1 500	0.294
SO_4^{2-}	0	0.341
	1 000	0.336
	3 000	0.330
Cl^-	0	0.334
	10 000	0.338
	20 000	0.341
Br^-	0	0.337
	40	0.342
	80	0.338

4.5 水样加标回收

该实验分别对青岛栈桥、烟台养马岛附近的海水中的硝酸盐氮进行加标回收率的测定,将采得的水样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,然后放于冰箱中保存,温度设置为 4℃。取 2 份样品 100 mL,向其中 1 份加入 5 $\mu\text{g/mL}$ 的硝酸钾标准液 1 mL,加标量 5 mg/L,测量两份溶液的浓度值,加标回收率计算公式如下:

$$\text{加标回收率} = \frac{\text{加标后水样浓度} - \text{加标前水样浓度}}{\text{加标浓度}} \times 100\%, \quad (11)$$

经测样品的加标回收率均在 98%~104%。

5 结语

利用该实验确定的参数生产的海水检测装置,具有高稳定性、高准确率、高实效性等特点,对不同海域海水进行硝酸盐氮的测定,效果理想。经大量实验表明:此方法适用于海水中硝酸盐氮的测定,通过对数据建立的 PLS 算法模型,定量、定性的分析海水消解后硝酸盐氮的浓度,此方法抗干扰能力强,海水中主要元素离子对其测定几乎没有影响,有浊度引起的检测偏差,通过绘制相应的标准曲线得到最优模型,并且满足在线、自动测定的要求。选择镉粒作为还原剂,不仅提高了还原率,而且增强了实验的稳定性和可重现性,虽然在过程中出现了一些偏差,比如在实验中没有注意溶液的 pH 的变化,但是在分析之后,及时改正实验方法,得到了理想的实验效果。

参考文献:

- [1] 国家海洋局. 2017 年中国海洋生态环境状况公报[M]. 北京: 国家海洋局, 2018.
State Oceanic Administration. Bulletin of China's marine ecological environment in 2018[M]. Beijing: State Oceanic Administration, 2018.
- [2] 国家海洋局. 2019 年中国海洋灾害公报[M]. 北京: 自然资源部海洋预警监测司, 2019.
State Oceanic Administration. China marine disaster bulletin 2019[M]. Beijing: Department of Marine Early Warning and Monitoring, Ministry of Natural Resources, 2019.
- [3] 新华社. 中共中央政治局第十九次会议[M]. 北京: 新华社, 2019.
Xinhuanet. The 19th meeting of the Political Bureau of the CPC Central Committee[M]. Beijing: Xinhuanet, 2019.
- [4] 彭自然, 张晶敏, 江敏. 镉柱还原法在养殖水体硝酸盐氮测定中的应用[J]. 贵州环保科技, 2006, 12(2): 36-40.
PENG Ziran, ZHANG Jingmin, JIANG Min. Application of cadmium column reduction method in determination of nitrate nitrogen in aquaculture water[J]. Guizhou Environmental Protection Technology, 2006, 12(2): 36-40.
- [5] 魏福祥, 马晓珍, 雷立改, 等. 微波消解镉柱还原光度法测定水中总氮[J]. 分析科学学报, 2011, 36(3): 23-25.
WEI Fuxiang, MA Xiaozhen, LEI Ligai, et al. Determination of total nitrogen in water by microwave digestion cadmium column reduction spectrophotometry[J]. Acta Analytical Sciences, 2011, 36(3): 23-25.
- [6] 雷立改, 马晓珍, 魏福祥. 水中总磷总氮测定测定方法的研究进展[J]. 河北工业科技, 2011, 28(1): 71-73.
LEI Ligai, MA Xiaozhen, WEI Fuxiang. Research progress of determination methods of total phosphorus and total nitrogen in water[J]. Hebei Industrial Science and Technology, 2011, 28(1): 71-73.
- [7] 王冬, 马智宏, 潘立刚, 等. 近红外光谱法定量测定小麦粉中的石灰类添加物的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 69-73.
WANG Dong, MA Zhihong, PAN Ligang, et al. Quantitative determination of lime additives in wheat flour by near infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(1): 69-73.
- [8] 陈国松, 杨瑾. TiO_2 光催化氧化-分光光度法测定总磷的研究[J]. 分析实验室, 2018, 27(2): 19-21.
CHEN Guosong, YANG Jin. Study on the determination of total phosphorus by photocatalytic oxidation spectrophotometry of TiO_2 [J]. Analytical Laboratory, 2018, 27(2): 19-21.
- [9] 张丰如. 氮、磷快速连续测定方法的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
ZHANG Fengru. Study on rapid and continuous determination of nitrogen and phosphorus[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [10] GB-T11894-1989. 水质总氮的测定-碱性 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 消解紫外分光光度法[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2012.
GB-T11894-1989. Water quality-determination of total nitrogen-Alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method[S]. Beijing: Ministry of Ecological Environment of the People's Republic of China, 2012.
- [11] 李智文. 水质总磷总氮在线自动检测软件系统的设计[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2007.
LI Zhiwen. Design of online automatic detection software system for total phosphorus and total nitrogen in water quality[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2007.

Research for detection technology of nitrate nitrogen in seawater based on a copper-plated cadmium column

LIU Chun-hui, HUANG Cun-kuan, ZHANG Zheng, YUAN Fang, WANG Si-chang, ZHENG Ce

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266500, China)

Received: Jan. 11, 2021

Key words: copper coated cadmium column; nitrate nitrogen; azo dyes; PLS

Abstract: In this paper, the traditional method of Cu-Cd column reduction-Diazo staining is studied to fully understand the application of this method in nitrate nitrogen seawater detection. Potassium nitrate standard solution is used to replace seawater in relevant experiments, and good results have been obtained in the practical application of seawater nitrate nitrogen detection. On the basis of previously determined parameters, the optimal conditions for reduction and color rendering were determined through experiments. At a reduction pump speed of 20 r/min, column height of 10 cm, and a pH range of 8–9, the reduction efficiency reached more than 99%. The amount of added p-aminobenzoic acid was 1 mL, the reaction time was 80 s, the amount of added naphthalene ethylenediamine hydrochloride was 0.75 ml, and the color development time was 5 min. Moreover, the PLS algorithm model was established to preprocess the data and obtain the prediction model. Turbidity compensation was made to obtain the optimal model of total nitrogen. Under the above conditions, the method displayed a wide linear range, low detection limit, and high standard recovery. On this basis, an online automatic detection device is designed to solve the problem of online and real-time monitoring of seawater.

(本文编辑: 谭雪静)