

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.08.012

固体进样-CCD 光电直读发射光谱法测定 地球化学样品中微量银、硼和锡

王顺祥¹ 龚仓¹ 吴少青¹ 夏鑫¹ 黄青春^{2*}

(1. 中国地质调查局军民融合地质调查中心, 成都 611732;

2. 中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心, 呼和浩特 010010)

摘 要 为获得样品全谱信息, 提高了分辨率和灵敏度, 节约材料和试剂, 采用升级的 CCD-1 型光电直读发射光谱仪, 以焦硫酸钾、氟化钠、氧化铝、碳和二氧化锗的混合物作为光谱缓冲剂, 当样品与光谱缓冲剂比例为 1:1 时混匀后在下电极中压实, 并通过下电极开侧孔的方式解决摄谱过程中冒样的问题, 同时对上电极规格选择问题进行了考察, 并优化了激发电流和曝光时间, 建立了固体进样-CCD 光电直读发射光谱法测定地球化学样品中微量银、硼和锡的分析方法。结果表明, 在预燃阶段选择激发电流为 5 A, 持续 3 s, 在激发阶段选择激发电流为 14 A, 持续 35 s, 利用自带 SpecDirect 软件可准确校正干扰谱线, 自动扣除背景, 并能实时观察样品基线波动。选用合成硅酸盐光谱分析标准物质绘制校准曲线, 考察的 6 种国家一级标准物质中银、硼和锡的检出限(3S)分别为 0.01、0.55、0.12 mg/kg, 相对标准偏差($n=12$)依次为 2.4%~8.7%、5.8%~9.4%、5.2%~8.7%, 测定值与标准值相符, 方法各项指标均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T0130.4—2006)的要求。

关键词 CCD; 光电直读发射光谱仪; 银; 硼; 锡; 地球化学样品; 固体进样

中图分类号: O657.31 TH744.11 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2023)08-0863-06

Determination of Trace Silver, Boron and Tin in Geochemical Samples by CCD Optical Direct-reading Emission Spectrometer with Solid Injection

WANG Shunxiang¹, GONG Cang¹, WU Shaoqing¹, XIA Xin¹, HUANG Qingchun^{2*}

(1. Civil-Military Integrated Geological Survey Center of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan 611732, China;

2. Hohhot Natural Resources Comprehensive Survey Center of China Geological Survey, Hohhot, Inner Mongolia 010010, China)

Abstract In order to obtain the full spectrum information of the sample, improve the resolution and sensitivity, and save materials and reagents, an upgraded CCD-1 photoelectric direct reading emission spectrometer was adopted, and the mixture of potassium pyrosulfate, sodium fluoride, alumina, carbon and

收稿日期: 2023-03-06 **修回日期**: 2023-03-20

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20211580); 中国地质调查局地质调查项目 (自调指审[2022]0318)

作者简介: 王顺祥, 男, 工程师, 主要从事分析化学研究。E-mail: 562304056@qq.com

* **通信作者**: 黄青春, 男, 工程师, 主要从事分析化学研究。E-mail: Yonther@163.com

引用格式: 王顺祥, 龚仓, 吴少青, 等. 固体进样-CCD 光电直读发射光谱法测定地球化学样品中微量银、硼和锡[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 863-868.

WANG Shunxiang, GONG Cang, WU Shaoqing, et al. Determination of Trace Silver, Boron and Tin in Geochemical Samples by CCD Optical Direct-reading Emission Spectrometer with Solid Injection[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 863-868.

germanium dioxide was used as the spectrum buffer. When the ratio of the sample to the spectrum buffer was 1 : 1, it was evenly mixed and compacted in the lower electrode, and the problem of sampling was solved by opening a side hole in the lower electrode. At the same time, the selection of upper electrode specifications was investigated, the excitation current and exposure time were optimized, and an analytical method for the determination of trace silver, boron and tin in geochemical samples by solid sampling-CCD photoelectric direct reading emission spectrometry was established. The results showed that the excitation current was 5 A for 3 s in the pre-combustion stage, and 14 A for 35 s in the excitation stage. The interference spectrum could be corrected accurately, the background was deducted automatically, and the baseline fluctuation of the sample was observed in real time. The calibration curve was drawn by using synthetic silicate reference materials for spectral analysis. The detection limits (3S) of silver, boron and tin in the six national first-class reference materials were 0.01, 0.55 and 0.12 mg/kg respectively, and the relative standard deviations ($n=12$) were 2.4%—8.7%, 5.8%—9.4%, and 5.2%—8.7% respectively. The measured values were consistent with the standard values, and all the indexes of the method met the requirements of “Quality Management Standard for Laboratory Testing of Geology and Mineral Resources” (DZ/T 0130.4—2006).

Keywords CCD; photoelectric direct reading emission spectrometer; silver; boron; tin; geochemical samples; solid injection

银、硼、锡是地球化学勘查中非常重要的元素,在多目标地球化学调查项目、生态地球化学调查项目和 1 : 50 000 地球化学普查项目,以及环境监测项目中都包含这些微量元素^[1]。由于电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、火焰原子吸收光度计、分光光度计等^[2-5]测定银硼锡时需要大量酸或碱熔样,对环境危害较大,因此地质实验室采用一米或两米平面光栅摄谱仪已有很长的历史,该法作为典型的固体进样分析方法,无需样品酸溶或碱熔的消解以及分离富集,分析过程一般包括混样、摄谱、显影、定影、译谱等 4 个步骤^[6]。文献^[7-8]利用 AES-7200 型地质样品专用发射光谱仪直接测定地质样品中银硼锡等的含量,该仪器通过光电倍增管实现了光电转换,取代感光板记录,省去了显影、定影以及译谱等过程,提高了生产效率,节约成本,但是不能通过软件定位干扰谱线进行背景校正。俞晓峰等^[9]研制 E5000 电弧发射光谱仪,基于用 CCD 检测和数控光源技术,能获得样品全谱信息,提高了分辨率和灵敏度,但是通过分段截取曝光来采集光信号,不能够完整展示待测元素的蒸发行为,且仪器成本较高。

本文利用基于 CCD 全谱单色器技术改造的 CCD-1 型光电直读发射光谱仪^[10],在缓冲剂、电极形状、激发电流和曝光时间优化的基础上,校正干扰谱线,自动扣除背景,测定了地质样品中银、硼和锡的含量,方法各项指标均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.4—2006)的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CCD-1 型光电直读发射光谱仪(湖北省地质实验测试中心改造),WJD 型交直流电弧发生器(北京瑞利分析仪器公司),XZJ-54 型振动搅拌机(武汉探矿机械厂),BSA124S 型电子分析天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司),DHG-9024 鼓风干燥箱(南京土壤仪器厂有限公司)。

光谱缓冲剂(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制),其成分按 22% 焦硫酸钾、20% 氟化钠、44% 三氧化二铝、14% 碳粉、0.007% 二氧化锆混合后研磨混匀。

2% 蔗糖溶液:称取 2 g 蔗糖溶于 50 mL 乙醇和 50 mL 水中,混匀。

石墨电极:光谱纯石墨电极,上电极为平头柱状,直径 4 mm、长 10 mm;下电极为细颈杯状,孔径 3 mm、孔深 4.85 mm、壁厚 0.58 mm,细颈的直径 2.5 mm、颈长 4 mm,两边对称各开 1 个直径 1 mm 侧孔。

采用中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的合成硅酸盐光谱分析标准物质 GSES I (基物)、GSES I-1、GSES I-2、GSES I-3、GSES I-4、GSES I-5、GSES I-6、GSES I-7、GSES I-8、GSES I-9 制备标准系列,其中 S0 (0 级标)采用 GSES I : GSES I-1 : 缓冲剂 = 1 : 1 : 2 研磨混合而成,其余

S1-S9 系列采用 GSES I-X: 缓冲剂 = 1 : 1 研磨混合而成。标准系列中银、硼、锡含量见表 1。

1.2 仪器参数

激发参数:预激时间 3 s,采样周期 2 s,采样次数 12 次,交流电弧 5 A 起弧至 14 A,曝光时间 35 s。

谱板参数:基线波长 270.962 6 nm,扫描宽度 21 nm。银的分析线为 328.068 3 nm,其内标谱线为 Ge 326.949 4 nm;锡的分析线为 283.998 9 nm,其内标谱线为 Ge 270.962 6 nm;硼的分析线为 249.773 3 nm,内标谱线为 Ge 270.962 6 nm。

表 1 标准系列的元素含量

Table 1 Element content of standard series										/(mg · kg ⁻¹)
元素	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Ag	0.024	0.034	0.064	0.11	0.21	0.51	1	2	5	10
B	1.1	2.1	5.1	10.5	20.5	50	100	200	500	1 000
Sn	0.18	0.28	0.58	1.1	2.1	5.1	10.0	20.0	50.0	100

1.3 实验方法

称取 0.10 (精确至 0.000 1 g,下同)样品(样品需要烘干且粒径小于 0.074 mm)和 0.10 g 光谱缓冲剂于 10 mL 瓷坩埚中,置于振动搅拌机中搅拌均匀,转速 2 300 r/min,搅拌 9 min。混匀后的样品装入下电极,将下电极垂直向下按压在样品上,压实,碾平表面,滴 2 滴 2%蔗糖溶液,60 ℃烘干,按照仪器设定参数上机测试。

2 结果与讨论

2.1 光谱缓冲剂选择

交流电弧光源采用的是敞开式激发方式,并不像 ICP 光源,采用气体保护的方式以提供温度高、稳定性好的离子体氛。所以电弧温度相对较低,并且电弧稳定性是依靠电弧等离子体中激发物质的自调整方式维持的,从而交流电弧光源温度与物质的组成及各自浓度有密切关系,故交流电弧发射光谱法的“基体效应”很明显。为达到多元素同时分析、提高分析稳定性、降低基体干扰的目的,需要稳定电弧温度,控制好元素蒸发行为。光谱缓冲剂在摄谱过程中有举足轻重的作用,它有控制蒸发、稳定电弧温度、稀释样品等作用。对于易挥发元素,可以控制挥发速度并且延长停留时间;对于中、难挥发元素,可以提高挥发和电离速率。

采用低电离能的碱金属盐焦硫酸钾和氟化钠在低温环境下可获得稳定的弧焰,能够抑制背景干扰。添加三氧化二铝可以保持样品基体组成一致。具有烧结作用的导电碳粉和焦硫酸钾能避免摄谱过程中产生飞溅现象^[11]。影响谱线强度的因素很多,直接对谱线强度进行拟合会导致测试结果不准确,在实践中多采用内标法进行拟合。银、硼、锡与内标元素锗的蒸发行为非常相似,并且激发能接近,选择在缓冲剂中加入一定量的二氧化锗^[8]。因此实验选

择缓冲剂为焦硫酸钾、氟化钠、氧化铝、碳和二氧化锗的混合物,按 22%焦硫酸钾、20%氟化钠、44%三氧化二铝、14%碳粉、0.007%二氧化锗混合后研磨混匀。

2.2 石墨电极规格的选择

为验证上电极的规格,用直径 6.0 mm 的石墨电极分别制备直径为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mm 上电极,选取标准样品 GSD-19、GSS-16、GSD-5a,每个标准样品对应的上电极规格均测定 3 次,上电极规格实验结果见表 2。采用 5 种规格的上电极所得测试银、硼、锡的结果与标准值基本一致,表明上电极的规格对结果影响不大。但是摄谱过程中发现上电极直径越小,放电越稳定,过小又会出现电极严重烧蚀现象。结合文献^[12]选择上电极为适中规格,即直径 4 mm、长 10 mm。

表 2 上电极规格实验结果

Table 2 Upper electrode specification test results				
标准样品	规格/ mm	Ag/ (mg · kg ⁻¹)	B/ (mg · kg ⁻¹)	Sn/ (mg · kg ⁻¹)
GSD-19	3.0	0.086	15.5	1.7
	3.5	0.090	13.6	1.9
	4.0	0.088	14.5	2.0
	4.5	0.079	14.8	1.7
	5.0	0.094	13.7	2.0
	标准值	0.092	14.0	1.9
GSS-16	3.0	0.13	70.1	12.0
	3.5	0.14	66.5	11.8
	4.0	0.14	67.1	12.2
	4.5	0.13	69.2	13.1
	5.0	0.14	65.9	12.5
	标准值	0.14	63.0	12.4
GSD-5a	3.0	0.69	99.7	4.6
	3.5	0.62	100	4.9
	4.0	0.67	98.5	5.1
	4.5	0.58	103	4.8
	5.0	0.67	93.3	5.0
	标准值	0.63	96.0	5.0

由于地球化学样品成分复杂,下电极在摄谱过程中会出现冒样现象,造成结果不准确,这可能是样品中含碳硫量高,高温下产生气体膨胀导致冒样。选取 3 个在摄谱过程中易冒样的标准样品进行无孔和侧孔实验,结果见表 3。实验结果表明,在两边各开 1 mm

侧孔能有效解决冒样问题。同时带颈电极可降低电极温度的损失,并控制下电极的长度均匀一致,也可以提高分析的精密度。因此下电极选择为细颈杯状,孔径 3 mm、孔深 4.85 mm、壁厚 0.58 mm,细颈的直径 2.5 mm、颈长 4 mm,两边对称各开 1 个直径 1 mm 侧孔。

表 3 下电极无孔与开侧孔实验结果对比

Table 3 Comparison of test results of lower electrode without hole and open side hole

标准物质	Ag/(mg · kg ⁻¹)			B/(mg · kg ⁻¹)			Sn/(mg · kg ⁻¹)		
	标准值	测定值		标准值	测定值		标准值	测定值	
		无孔	侧孔		无孔	侧孔		无孔	侧孔
GSS-2	0.054	0.088	0.052	36.0	39.1	40.0	3.0	2.2	3.2
GSS-10	0.083	0.14	0.083	35.0	35.2	39.4	3.4	2.7	3.2
GSD-21	0.14	0.27	0.14	35.0	37.8	36.3	2.0	2.8	1.9

2.3 曝光时间和激发电流的选择

通过蒸发曲线来确定各元素的蒸发行为和曝光时间,各元素的蒸发曲线见图 1。由图 1 可知,银、硼、锡以及内标元素的蒸发行为和趋势基本相同;各元素光强度的峰值均出现 15 s 左右,在 60 s 之后基本曝光完全,硼的蒸发较银、锡的蒸发相对滞后,但各元素在蒸发时间 35 s 时强度累积最大。由于曝光时间过长会加深背景,导致精密度变差,同时减少曝光时间提高分析效率并降低成本,因此实验选择曝光时间为 35 s。

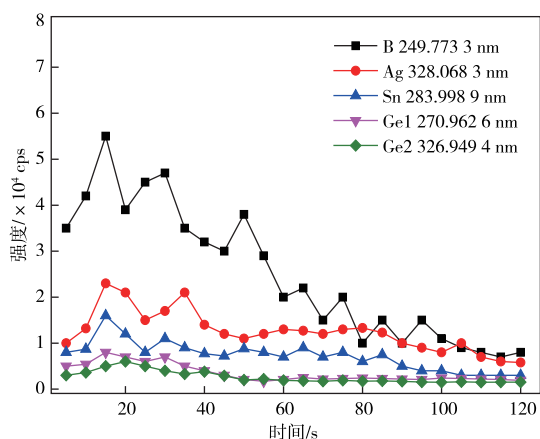


图 1 元素的蒸发曲线

Figure 1 Evaporation curve of elements.

摄谱过程分为预燃和激发两个阶段。在预燃阶段选择激发电流为 5 A,持续 3 s,保证样品能处于熔融状态,并避免样品冒出或者飞溅;在激发阶段选

择激发电流为 14 A,持续 35 s,保证各个元素曝光完全,同时防止背景干扰影响测定准确度和灵敏度。

2.4 谱线背景干扰校正

地球化学样品成分往往比较复杂,同时石墨电极激发过程中产生较多谱线,谱线排列密集,有时会出现谱线重叠干扰现象,由此会产生光谱干扰和背景增强,对测试结果产生影响。因此在元素分析线对周围选取正确的位置扣背景,有利于提高分析的灵敏度。

利用自带 SpecDirect 软件可对任意一条谱线的峰高和峰位进行操控,根据其植入的铁谱线谱图,准确定位谱线峰位,谱线漂移时能实时校正,并能实时观察锗内标基线强度波动,见图 2,样品基线强度波动范围在 30% 以内,就说明样品前处理达到要求。借助软件中谱图可精准实现谱线背景定位,减少背景干扰,银、硼、锡分别受到 Fe 328.023 nm、Fe 249.676 nm、Fe 284.041 nm 谱线的干扰,见图 3。

2.5 标准曲线和检出限

按仪器设定参数和实验方法对标准系列进行测定,所得强度经软件拟合处理,以分析元素质量分数的对数为横坐标,与其对应的强度对数为纵坐标,绘制校准曲线。各元素的线性范围、线性回归方程和相关系数见表 4。

按照仪器设定参数和实验方法将 GSES I(基物)平行测定 12 次,计算各元素的检出限(3S),均满足规范要求,结果见表 4。

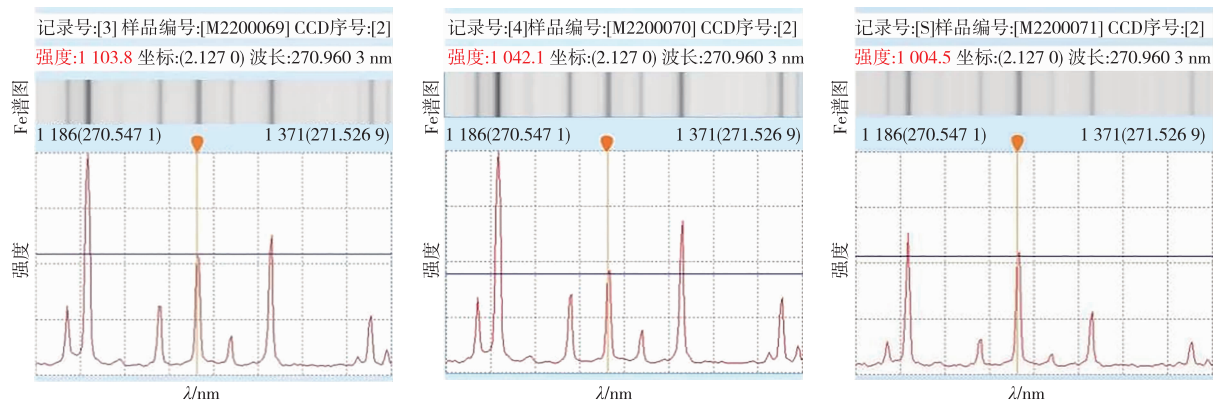


图 2 同批三个样品锗内标基线波动
Figure 2 Baseline fluctuation of germanium internal standard for three samples in the same batch.

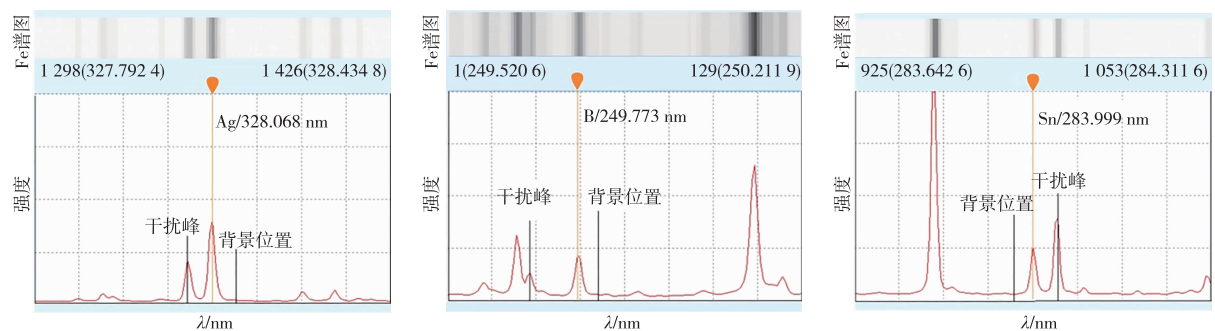


图 3 谱线背景干扰校正(从左至右分别为银、硼、锡的校正)
Figure 3 Background interference correction of spectral lines (silver, boron, tin correction from left to right).

表 4 方法标准曲线及检出限结果

Table 4 Standard curve and detection limit results of the method						/(mg · kg ⁻¹)	
元素	线性范围	回归方程	相关系数	方法检出限	1 : 250 000 多目标检出限	1 : 50 000 填图检出限	
Ag	0.014~5.0	y=0.9118lgx+0.5799	0.999 8	0.01	0.02	0.03	
B	2.1~500	y=0.7356lgx-0.7641	0.999 9	0.55	1	1	
Sn	0.6~50	y=0.8477lgx-1.1265	0.999 8	0.12	1	1	

2.6 方法准确度和精密度

按照仪器设定参数和实验方法选择 6 种国家一级标准物质进行 12 次测定,银、硼、锡 3 种元素的测定值与标准值相符,准确度($\Delta \log \bar{c} = |\log \bar{c}_{\text{测定}} - \log \bar{c}_{\text{标准}}|$)均

小于 0.10,相对标准偏差依次为 2.4%~8.7%、5.8%~9.4%、5.2%~8.7%,均小于 10%,方法各项指标均满足 DZ/T 0130.4—2006 规范要求,结果见表 5。

表 5 方法的准确度和精密度结果(n=12)

Table 5 Accuracy and precision results of the method (n=12)									/(mg · kg ⁻¹)	
标准物质	Ag			B			Sn			
	测定值	标准值	RSD ¹⁾	测定值	标准值	RSD ¹⁾	测定值	标准值	RSD ¹⁾	
GSS-23	0.070	0.069	2.4	78.6	77.0	7.5	3.22	3.4	7.4	
GSS-43	0.062	0.06	7.2	45.7	46.0	5.8	2.12	2.1	7.8	
GSS-48	0.049	0.049	6.8	13.9	13.2	9.4	1.34	1.4	5.2	
GSS-72	0.087	0.087	4.9	92.0	88.0	6.8	4.58	4.8	6.8	
GSD-23	2.04	2.10	8.7	68.4	70.0	7.3	7.06	6.7	8.1	
GSD-32	0.084	0.089	6.8	77.4	80.1	8.5	10.0	9.39	8.7	

注:1)单位为%。

3 结论

CCD-1 型光电直读发射光谱仪在原来传统

WP-1 型发射光谱仪基础上进行改进,保留了原来的操作习惯,操作简单,维护方便,同时 CCD 技术提高了分辨率和灵敏度;该方法测定银、硼、锡的分析

结果可以满足相关规范的要求,可应用于地质找矿、土地质量调查、环境监测等方面,替代了感光相板摄谱、显影、定影、译谱等过程,节约了材料和试剂,提高了分析效率;同时固体进样技术是环境友好型技术,可以通过对电极和缓冲剂的改进,为周期表上其他元素的测定提供可能。

参考文献

- [1] 赵博,张德会,于蕾,等.从克拉克值到元素的地球化学性质或行为再到成矿作用[J].矿物岩石地球化学通报,2014,33(2):252-261.
ZHAO Bo, ZHANG Dehui, YU Lei, et al. From clark values to elemental geochemical properties or behaviors, and to mineralization [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(2): 252-261.
- [2] 张晨芳,刘献锋,胡建,等.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中银研究进展[J].中国无机分析化学,2022,12(3):68-74.
ZHANG Chenfang, LIU Xianfeng, HU Jian, et al. Research progress on determination of silver in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 68-74.
- [3] 任梦阳.氟化氢铵消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的钨锡钼[J].中国无机分析化学,2022,12(2):52-55.
REN Mengyang. Determination of tungsten, tin and molybdenum in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with ammonium fluoride digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 52-55.
- [4] 谷周雷,许晓慧,刘卫,等.火焰原子荧光光谱法测定矿石样品中的银[J].中国无机分析化学,2023,13(2):149-154.
GU Zhoulei, XU Xiaohui, LIU Wei, et al. Determination of silver in ore samples by flame atomic fluorescence spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 149-154.
- [5] 牛明,裴彦.浅析分光光度法测定地质样品中微量锡[J].世界有色金属,2017(9):239-241.
NIU Ming, PEI Yan. Spectrophotometric determination of trace tin in geological samples[J]. World Nonferrous Metals, 2017(9): 239-241.
- [6] 黄劲,龚园.两米平面光栅仪对化探样品中铅、锡、银的测定方法讨论及改进[J].新疆有色金属,2011(2):45-46.
HUANG Jin, GONG Yuan. Discussion and improvement of determination methods of lead, tin and silver in geochemical exploration samples by two meter planar grating apparatus [J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2011(2): 45-46.
- [7] 黄青春.地质样品专用发射光谱仪测定地球化学样品中的银、锡[J].内蒙古石油化工,2018,44(4):28-29.
HUANG Qingchun. Determination of silver and tin in geochemical samples by special emission spectrometer for geological samples [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2018, 44(4): 28-29.
- [8] 王承娟.交流电弧发射光谱法测定地球化学样品中的高含量锡[J].中国无机分析化学,2019,9(1):39-42.
WANG Chengjuan. Determination of high tin content in geochemical samples by alternating current arc emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 39-42.
- [9] 俞晓峰,李锐,寿森钧,等.E5000型全谱直读型电弧发射光谱仪研制及其在地球化学样品分析中应用[J].岩矿测试,2015,34(1):40-47.
YU Xiaofeng, LI Rui, SHOU Miaojun, et al. Development and application of full spectrum direct reading arc emission spectrometer E5000 and its application in geochemical sample analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 40-47.
- [10] 王鹤龄,李光一,曲少鹏,等.氟化物固体缓冲剂-交流电弧直读发射光谱法测定化探样品中易挥发与难挥发微量元素[J].岩矿测试,2017,36(4):367-373.
WANG Heling, LI Guangyi, QU Shaopeng, et al. Determination of volatile and nonvolatile trace elements in geochemical samples by fluoride solid buffer-AC arc direct reading emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 367-373.
- [11] 马景治,李光一,董学兵,等.交流电弧发射光谱法测定铅矿石中锡[J].冶金分析,2023,43(2):39-45.
MA Jingzhi, LI Guangyi, DONG Xuebing, et al. Determination of tin in lead ore by AC arc emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(2): 39-45.
- [12] 黄劲,朱亮,何树艳.改造的平面光栅直读光谱仪在测定化探样品中银硼锡元素的应用[J].分析测试技术与仪器,2016,22(3):135-139.
HUANG Jin, ZHU Liang, HE Shuyan. Application of modified plane grating direct-reading spectrometer in determination of silver, boron and tin in geochemical samples [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2016, 22(3): 135-139.