

整体柱离子对色谱-直接电导检测法快速测定微量碘酸根

刘玉珍, 于泓*, 李偲文

(哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要: 建立了整体柱离子对色谱-直接电导检测快速测定微量碘酸根的方法。采用反相硅胶整体柱,以氢氧化四丁铵(TBA)-邻苯二甲酸-水-乙腈水溶液为淋洗液,分别讨论了淋洗液、流速及柱温对碘酸根保留的影响,并确定最佳色谱条件为:以0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L邻苯二甲酸-3%乙腈(pH 5.5)水溶液为淋洗液,流速4.0 mL/min,柱温30℃。在此条件下,碘酸根与其他常见阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 I^-)达到基线分离且保留时间在0.5 min之内,检出限($S/N=3$)为0.36 mg/L,峰面积和保留时间的相对标准偏差($n=5$)分别为0.35%和0.28%。方法应用于加碘药品中微量碘酸根的测定,加标回收率为96.4%。本方法快速、简单、准确、可靠,具有良好的实用性。

关键词: 整体柱; 离子对色谱; 电导检测; 碘酸根

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)10-1036-05

Rapid determination of trace iodate using monolithic column ion-pair chromatography coupled with direct conductivity detection

LIU Yuzhen, YU Hong*, LI Siwen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: A method was developed on a monolithic column for the fast determination of trace iodate (IO_3^-) by ion-pair chromatography with direct conductivity detection. The analytes were separated using a mobile phase of tetrabutylammonium hydroxide (TBA)-phthalic acid-acetonitrile on a reversed-phase silica-based monolithic column. The effects of eluent, flow rate and column temperature on the retention of iodate were investigated. The optimized chromatographic conditions for the determination of the anion were as follows: 0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L phthalic acid-3% acetonitrile (pH 5.5) as mobile phase, a flow rate of 4.0 mL/min and a column temperature of 30 °C. Under the optimal conditions, retention time of iodate was less than 0.5 min and the baseline separation of iodate was achieved without any interference by other anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , I^-). The detection limit ($S/N=3$) was 0.36 mg/L for IO_3^- . Relative standard deviation (RSD, $n=5$) of chromatographic peak area and retention time were 0.35% and 0.28%, respectively. The proposed method was applied to the determination of trace iodate in iodized medicine. The spiked recovery of iodate was 96.4%. The method is rapid, simple, accurate, reliable, and practical.

Key words: monolithic column; ion-pair chromatography; conductivity detection; iodate

素有“智慧元素”之称的碘(iodide)是人类必需的生命元素,碘过多或缺乏均会影响人体健康。为弥补人类生存环境中碘的不足,采用在药品、食品、营养品中添加化学性质稳定的碘酸盐来强化碘,故测定其中微量有效成分碘酸盐的新方法备受关注。

目前,碘酸根的测定方法有离子色谱法^[1,2]、光度法^[3]、电化学法^[4]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[5],其中离子色谱法具有简单、灵敏度高、多种离子同时检测等优点,已成为无机阴、阳离子高效分离分析的重要方法^[6]。整体柱是近些年发展

* 通讯联系人: 于泓, 博士, 教授, 主要从事离子色谱和液相色谱的分析研究。Tel: (0451) 88060570, E-mail: yuhong@hrbnu.edu.cn.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(No. B200909)和哈尔滨师范大学科技发展预研项目(No. 08XYG-15)。

收稿日期: 2011-04-19

的新型色谱柱,以其优越的渗透性、良好的多孔性、均匀的内部结构、较低的背景压力、高效的分离效率等独特优势迅速成为离子色谱分析中重要的分离介质^[7-8]。整体柱依据其基质可分为硅胶整体柱和聚合物整体柱。用反相硅胶整体柱分离阴离子主要有两种方法:一种是利用阳离子表面活性剂对固定相进行修饰,使固定相表面形成可与被分析物进行离子交换的作用位点,以离子交换色谱模式分离^[2,9];另一种是在流动相中加入离子对试剂,使其与溶质离子结合形成疏水性离子对化合物,以离子对色谱模式分离^[10-15]。比较两种分离模式,后者简单且易于通过优化流动相、流速等色谱条件改善待测离子的分离。本研究采用反相硅胶整体柱和直接电导检测的离子对色谱法测定碘酸根,考察了影响离子保留的一些因素,通过对分离条件的优化,建立了整体柱离子对色谱-直接电导检测法分离测定碘酸根的方法,并将此方法应用于加碘药品中微量碘酸根的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-20A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司),配有 CDD-10Avp 电导检测器、LC-20ADsp 流动相输液泵、CTO-20AC 柱温箱、SIL-20A 自动进样器和 SCL-10Avp 系统控制器;Simplicity 纯水系统(美国 Millipore 公司);DOA-P504-BN 型无油真空泵(美国 IDEX 公司);PHSF-3F 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);雷磁 DDS-307 电导率仪(上海精密科学仪器有限公司);定量滤纸(杭州新华造纸厂);0.22 μm 过滤膜(天津 Automatic Science 公司)。

氢氧化四丁铵(TBA) 25% 水溶液、氢氧化四甲铵(TMA) 25% 水溶液、乙腈、邻苯二甲酸、柠檬酸、草酸、碘化钾、碘酸钾、氯化钠、硝酸钾、硫酸钠均为分析纯或更高纯度的试剂。超纯水的电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 溶液配制

淋洗液的配制:先配制 0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L 邻苯二甲酸-3% (体积分数) 乙腈 (pH 5.5) 的混合水溶液,后经 0.22 μm 滤膜过滤并真空脱气 15 min,作为淋洗液备用。

标准溶液的配制:配制离子质量浓度为 1 000 mg/L 的各待测离子标准储备液,并取适量储备液稀释至实验所需浓度的标准混合液,即 IO_3^- 20.0 mg/L、 Cl^- 8.0 mg/L、 NO_3^- 10.0 mg/L、 SO_4^{2-} 12.0 mg/L 和 I^- 9.0 mg/L 的混合液。

1.3 色谱分析

色谱柱:Chromolith Speed ROD RP-18e (50 mm \times 4.6 mm 德国 Merck 公司);淋洗液见 1.2 节;流速:4.0 mL/min;柱温:30 $^\circ\text{C}$;进样体积:20 μL ;检测方式:直接电导检测;数据处理:岛津 LCsolution Ver 1.1 色谱工作站。

分析过程是先用淋洗液平衡整体柱,至基线稳定后进样分析;每日分析结束后,需用 5% (v/v) 乙腈水溶液冲洗整体柱,洗掉残留在整体柱上的离子对试剂。

1.4 样品处理

取适量碘酸钾片剂(批号:20090701) 研碎,准确称取 2.5323 g,用超纯水充分溶解后置于 50 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀,静置,经定量滤纸过滤,移取滤液 3.4 mL,稀释至 25 mL。稀释液经 0.22 μm 滤膜过滤后在选定的色谱条件下进行分析。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液对碘酸根保留的影响

2.1.1 调节淋洗液 pH 的酸

配制浓度均为 0.1 mol/L 的柠檬酸和草酸,0.05 mol/L 的邻苯二甲酸,分别用于调节 0.25 mmol/L TBA-3% 乙腈混合水溶液的 pH 至 5.5,在流速 4.0 mL/min,柱温 30 $^\circ\text{C}$ 条件下,对 IO_3^- 与干扰离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 I^- 的标准混合液进样检测,考察采用以上 3 种酸调节淋洗液 pH 值对 IO_3^- 保留和分离的影响。结果显示邻苯二甲酸较柠檬酸更适宜,选邻苯二甲酸调节 pH 时, IO_3^- 的色谱峰形更对称,灵敏度更高,且与干扰离子及系统峰能达到基线分离;而选用草酸来调节淋洗液 pH 时, IO_3^- 出现倒峰。

2.1.2 离子对试剂对碘酸根保留的影响

选用疏水性差别较大的离子对试剂 TBA 和 TMA,考察两者对 IO_3^- 保留的影响。用邻苯二甲酸分别调节 0.25 mmol/L TBA-3% 乙腈、0.25 mmol/L TMA-3% 乙腈组成的淋洗液至 pH 5.5,分析 IO_3^- 与 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 I^- 的标准混合液。实验结果显示,当淋洗液中的离子对试剂为 TBA 时, IO_3^- 与 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 I^- 均能达到较好分离;而采用 TMA 为离子对试剂,系统峰干扰 IO_3^- 。因此,离子对试剂选择 TBA。

设定流速 4.0 mL/min,柱温 30 $^\circ\text{C}$ 。用邻苯二甲酸调节 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 mmol/L TBA-3% 乙腈混合液 pH 至 5.5(与 TBA 相

对应的邻苯二甲酸浓度分别为 0.04、0.07、0.10、0.15、0.18、0.22、0.25 mmol/L，考察上述 7 种淋洗液对 IO_3^- 保留的影响。 IO_3^- 保留因子与 TBA 浓度的关系见图 1。可以看出，随着 TBA 浓度的增大， IO_3^- 的保留因子也随之增大，即 IO_3^- 的保留时间延长。在 IO_3^- 分离过程中可能涉及以下两方面保留机理，一方面离子对试剂 TBA 浓度从 0.05 增至 0.35 mmol/L 时，TBA 与阴离子 IO_3^- 结合生成中性离子对的能力不断增强，导致中性离子对与固定相疏水作用也随之增强；另一方面随着 TBA 浓度不断增加，其在柱表面的吸附量增多，从而获得较大的离子交换容量。通过这两方面的共同作用，使得 IO_3^- 的保留因子随着 TBA 浓度的增加而增大。在 TBA 浓度由 0.05 增至 0.35 mmol/L 过程中，淋洗液背景电导值从 24 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 增至 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。用直接电导检测时，较低的淋洗液背景电导值更利于提高检测灵敏度。当 TBA 浓度为 0.25 mmol/L 时，淋洗液背景电导值较低， IO_3^- 的峰形良好，保留因子相对较小，且与其他常见阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 I^-) 分离较好。因此，TBA 浓度选定 0.25 mmol/L 为宜，其对应邻苯二甲酸的浓度为 0.18 mmol/L。

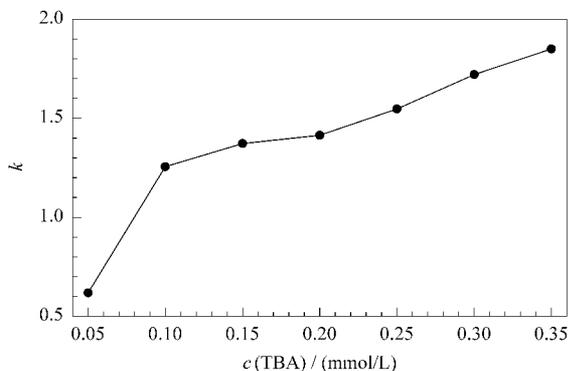


图 1 碘酸根保留因子与 TBA 浓度之间的关系
Fig. 1 Relationship between retention factor of iodate and TBA concentration

2.1.3 淋洗液中乙腈含量对碘酸根保留的影响

乙腈作为淋洗液中有有机改进剂的首选，源于其与水的混合是吸热反应，产生的混合物黏度低。设定流速为 4.0 mL/min，柱温控制 30 $^{\circ}\text{C}$ ，将不同体积分数 (1%、3%、5%、7%) 的乙腈分别加入 0.25 mmol/L TBA 溶液 (pH 5.5，邻苯二甲酸调节) 中作为淋洗液分析 IO_3^- 与 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 I^- 的标准混合液，考察 IO_3^- 保留时间与乙腈含量的关系。实验表明：随着乙腈体积分数的增大， IO_3^- 的保留时间呈现递减趋势。这是由于随着乙腈含量的增加，淋洗液表面张力减小，从而导致中性离子对对固定相的

吸附减弱，缩短了 IO_3^- 的保留时间。根据关系式 $\log k = c \varphi(\text{ACN}) + d^{[16]}$ 可以更直观地看到 $\log k$ (k 为 IO_3^- 的保留因子) 与 $\varphi(\text{ACN})$ (乙腈的体积分数) 之间的关系，由此求得线性回归方程为： $\log k = -0.031 \varphi(\text{ACN}) + 0.1935$ ($r = 0.9968$)，式中斜率为负值，表明 IO_3^- 的保留因子随着淋洗液中 $\varphi(\text{ACN})$ 的增加而减小，即 IO_3^- 的保留时间随之缩短。当乙腈含量为 3% 时， IO_3^- 与其他离子得到较好分离且保留时间较短，为此，实验选择乙腈的体积分数为 3%。

2.1.4 淋洗液 pH 对碘酸根保留的影响

淋洗液 pH 的选择首要考虑分离柱所能允许的 pH 范围，否则会影响其柱效及寿命。实验中采用的 Chromolith Speed ROD RP-48e 硅胶整体柱只能在 pH = 2.0 ~ 7.5 条件下保持稳定，pH 过低会破坏键合相；pH 过高将会使硅胶基质溶解，造成柱空隙。当淋洗液组成为 0.25 mmol/L TBA-3% 乙腈，流速为 4.0 mL/min，柱温控制 30 $^{\circ}\text{C}$ 时，考察淋洗液 pH 为 4.5、5.0、5.5、6.0、6.5 对 IO_3^- 保留时间的影响。随着淋洗液 pH 的增大， IO_3^- 保留因子变化不大；淋洗液背景电导值在 27 ~ 42 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间，变化亦不大。最终选取 pH 为 5.5。

2.2 色谱柱温度对碘酸根保留的影响

以 0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L 邻苯二甲酸-3% 乙腈 (pH 5.5) 水溶液为淋洗液，流速 4.0 mL/min，考察整体柱温度变化 (25、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$) 对 IO_3^- 的保留的影响。结果表明，柱温对 IO_3^- 保留时间影响较小。在以上柱温变化区间内，求得 IO_3^- 离子的范特霍夫曲线 $\ln k = -\Delta H/(RT) + \Delta S/R + \ln \phi^{[17,18]}$ (k 是保留因子， T 是热力学温度， ΔH 和 ΔS 分别是自由焓和自由熵的变化， R 是摩尔气体常数， ϕ 是两相体积比)，即： $\ln k = 0.169(1/T) + 0.5088$ ($r = 0.9923$)。式中斜率 ($-\Delta H/R$) 为正，表示 IO_3^- 的自由焓变化为负，即为放热过程，因而随着柱温的升高， IO_3^- 保留减弱，其保留时间略有缩短。综合考虑确定柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 流速对碘酸根保留的影响

整体柱与传统的填充柱相比，显示出传质快，较高流速下低背压的特点^[19,20]。选定其他条件后，流速从 1.0 mL/min 逐步增至 6.0 mL/min 时，考察 IO_3^- 保留时间、柱压和柱效的变化。由实验结果可知， IO_3^- 的保留时间从 1.811 min 缩短为 0.295 min，与增加的流速成反比关系；柱压从 1.7 MPa 增加到 9.1 MPa，与增加的流速成正比关系，并在仪器

允许压力范围内; 塔板高度与流速关系见图 2。可以看出, 当流速从 1.0 mL/min 增至 4.0 mL/min 时, 塔板高度不断降低; 当流速从 5.0 mL/min 增至 6.0 mL/min 时, 塔板高度又略有提高。从而反映出柱效的变化过程是: 先增大而后有降低。这可能是由于 IO_3^- 在高流速下的保留时间缩短的程度比其峰宽减小的程度大, 导致柱效降低。由此选取适宜流速为 4.0 mL/min。

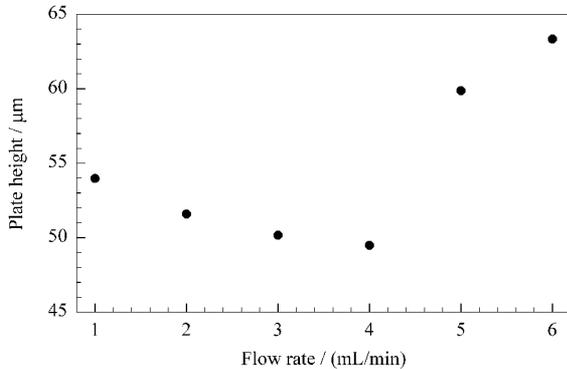


图 2 塔板高度与流速之间的关系
Fig. 2 Relationship between plate height and flow rate

综合考虑以上因素的影响, 确定最佳的色谱条件: 0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L 邻苯二甲酸-3% 乙腈 (pH 5.5) 为淋洗液, 流速 4.0 mL/min, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ 。在此条件下获得的标准样品色谱图见图 3, IO_3^- 保留时间在 0.5 min 之内, 常见阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度与 IO_3^- 浓度相当时, 不干扰其测定。由于 I^- 与 IO_3^- 保留时间相差较大, 因而对 IO_3^- 的测定不会产生干扰。

2.4 定量分析参数

2.4.1 线性关系和检出限

按 1.3 节所述的色谱条件, 对 5 种不同浓度的 IO_3^- 标准样品进行测定。以峰面积定量得到 IO_3^- 标准曲线的线性回归方程为 $y = 90.5x + 124.5$, 其中 y 代表峰面积, x 代表质量浓度 (mg/L), 线性相关系数 $r = 0.9993$, 线性范围是 1.0 ~ 100.00 mg/L。以 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 计算出检出限为 0.36 mg/L。

2.4.2 仪器精密度

按 1.3 节所述的色谱条件, 连续 5 次重复测定质量浓度为 20 mg/L 的 IO_3^- 标准溶液, 得到 IO_3^- 峰面积和保留时间的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.35% 和 0.28%, 均小于 1%。

2.5 样品分析

采用本方法测定补碘药品碘酸钾片剂中的 IO_3^- 。按照 1.4 节样品处理方法进行操作, 按 1.3

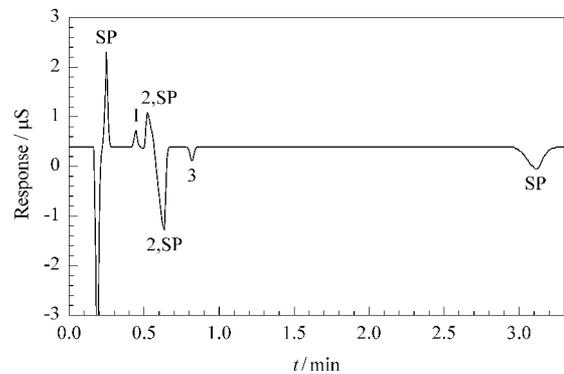


图 3 碘酸根与其他 4 种常见阴离子混合标准样品的色谱图
Fig. 3 Chromatogram of a standard mixture of iodate and other four anions

Chromatographic conditions: column, Chromolith Speed ROD RP-18e column (50 mm \times 4.6 mm); eluent, 0.25 mmol/L TBA-0.18 mmol/L phthalic acid-3% acetonitrile (pH 5.5); flow rate, 4.0 mL/min; column temperature, 30 $^{\circ}\text{C}$; injection volume, 20 μL ; detection, direct conductivity detection.

Peaks: 1. IO_3^- (20.0 mg/L); 2. Cl^- (8.0 mg/L), NO_3^- (10.0 mg/L), SO_4^{2-} (12.0 mg/L); 3. I^- (9.0 mg/L); SP, system peak.

节所述的色谱条件, 得到样品的色谱图, 见图 4。测得样品溶液中 IO_3^- 的质量浓度为 4.96 mg/L, 由此计算该药品中碘酸钾的质量分数为 0.10%。采用标准加入法测定回收率。当 IO_3^- 加标量为 10 mg/L 时, 测得加标样品溶液中 IO_3^- 的质量浓度为 14.60 mg/L, 回收率为 96.4%。以上所得样品分析结果及回收率为 3 次测定的平均值, 其 RSD 小于 3.0%。结果显示, 本方法具有较好的准确性和精密度, 能满足样品中微量碘酸根定量分析的要求。

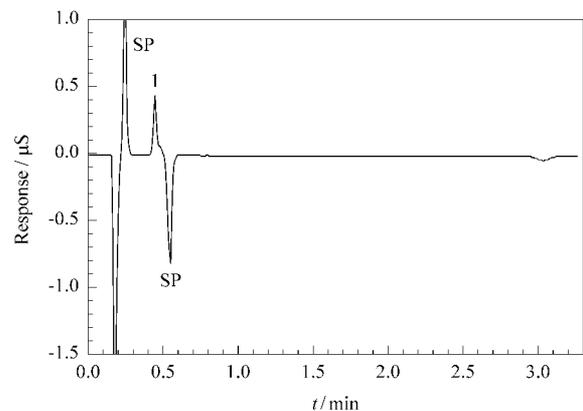


图 4 碘酸钾片剂样品的色谱图
Fig. 4 Chromatogram of a potassium iodate tablet sample

Chromatographic conditions are the same as in Fig. 3.

Peaks: 1. IO_3^- ; SP, system peak.

3 结论

建立了基于反相硅胶整体柱的离子对色谱-直接电导检测快速测定微量碘酸根的方法, 并将此方

法成功应用于加碘药品中微量 IO_3^- 的分析。通过反相硅胶整体柱实现了碘酸根与其他常见阴离子的快速分离。本方法快速、易操作,具有良好的准确度和精密度,能满足微量碘酸根的定量分析要求。

参考文献:

- [1] Zhou Y Q, Wang Z J, Xu Y P, et al. Chinese Journal of Chromatography (周益奇,王子健,许宜平,等. 色谱), 2007, 25(3): 430
- [2] Pelletier S, Lucy C A. J Chromatogr A, 2006, 1118: 12
- [3] Ma W X, Li Y H, Liu Y H, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (马卫兴,李艳辉,刘英红,等. 分析化学), 2009, 37(Suppl): B038
- [4] Li J H, Zhang F X, Wang J Q, et al. Electrochemistry (李俊华,张复兴,王剑秋,等. 电化学), 2008, 14(4): 436
- [5] Liu W, Yang H X, Li B, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (刘崑,杨红霞,李冰,等. 分析化学), 2007, 35(4): 571
- [6] Hu Z Y, Pan G W, Ye M L. Chinese Journal of Chromatography (胡忠阳,潘广文,叶明立. 色谱), 2009, 27(3): 337
- [7] Yan C. Chinese Journal of Chromatography (阎超. 色谱), 2010, 28(4): 327
- [8] Li J, Zhu Y. Chinese Journal of Chromatography (李晶,朱岩. 色谱), 2007, 25(2): 179
- [9] Li J, Zhu Y, Guo Y Y. J Chromatogr A, 2006, 1118: 46
- [10] Hatsis P, Lucy C A. Analyst, 2002, 127: 451
- [11] Zhou S, Yu H, Yang L, et al. J Chromatogr A, 2008, 1206: 200
- [12] Yu H, Li R S. Chinese Journal of Analytical Chemistry (于泓,李睿姝. 分析化学), 2008, 36(6): 835
- [13] Ai H J, Yu H, Zhou S, et al. Journal of Instrumental Analysis (艾红晶,于泓,周爽,等. 分析测试学报), 2008, 27(9): 991
- [14] Yu H, Ai H J, Chen Q. Chromatographia, 2009, 70: 1017
- [15] Yang L, Yu H, Wang Y Q. Anal Sci, 2010, 26: 861
- [16] Ruiz-Angel M J, Berthod A. J Chromatogr A, 2006, 1113: 101
- [17] Yu H, Mou S F. J Chromatogr A, 2006, 1118: 118
- [18] Yu H, Li R S. Chromatographia, 2008, 68(7/8): 611
- [19] Motokawa M, Ohira M, Minakuchi H, et al. J Sep Sci, 2006, 29: 2471
- [20] Zou H F, Wu M H, Wang F J, et al. Chinese Journal of Chromatography (邹汉法,吴明火,王方军,等. 色谱), 2009, 27(5): 526

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》征订启事

邮发代号: 46-104

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物,中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展,本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2009年,影响因子在全国化学类刊物排名中列第3名,被引频次每年递增约30%,稿源丰富,基金论文比超过70%。近几年,本刊刊发的论文被CA(美国化学文摘)收录率达94%,2006年引文频次在CA千种表中国部分中列第38名,并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008年版的化学类期刊列第10位;进入由全国8000种期刊遴选出的500种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”;中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计来源;中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊);《中国科学引文数据库》来源期刊;中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊《中国核心期刊(遴选)数据库》收录《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊《中国期刊网》全文收录期刊《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊,国内外公开发行。大16开,单价:12.00元/册,全年144元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部,邮编:510070,写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期),电话:(020)87684776或37656606,http://www.fxcsxb.com(可在线投稿),E-mail:fxcsxb@china.com。