

石墨炉原子吸收光谱法监测水体中铊分析条件优化

寸黎辉, 李碧莹, 尹玉忠, 杨鸿亮

(云南省生态环境厅驻保山市生态环境监测站, 云南 保山 678000)

摘要: 采用石墨炉原子吸收光谱法测定水环境中的铊,探讨了灯电流、灰化温度、原子化温度改变对吸光值的影响,研究了加入硝酸钯-硝酸镁基体改进剂对灰化温度、原子化温度和吸光值的影响,优化了石墨炉原子吸收光谱法测定铊的最佳仪器条件。并针对直接测定时分析方法无法满足标准的情况,探索了瓦里安 AA240Z-GTA120 多次进样的富集方法。此方法将单个样品的预处理时间从 24 h 缩短到 10 min,简化了预处理过程。实验结果表明,浓缩 5 倍的检出限可达 0.04 $\mu\text{g/L}$,线性相关系数大于 0.999,相对标准偏差范围为 0.1% ~ 8.5%,加标回收率为 87.0% ~ 112.0%,此方法具备良好的精密度和准确度,检测限满足标准要求,可用于检测饮用水、地表水中的超痕量铊。

关键词: 饮用水; 地表水; 铊; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)24-0124-06

Optimization of Analysis Condition for Monitoring Thallium in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CUN Li-hui, LI Bi-ying, YIN Yu-zhong, YANG Hong-liang

(The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Baoshan, Baoshan 678000, China)

Abstract: Thallium in water was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Influence of lamp current, ashing temperature and atomization temperature on absorbance was discussed. Effects of adding palladium nitrate-magnesium nitrate matrix modifier on ashing temperature, atomization temperature and absorbance were explored, and the optimum instrument conditions for determining thallium by graphite furnace atomic absorption spectrometry were optimized. The enrichment method of Varian AA240Z-GTA120 multiple injection was explored because the analytical method could not meet the standard in direct determination. The method shortened the pretreatment time of a single sample from 24 h to 10 min and simplified the pretreatment process. The detection limit was 0.04 $\mu\text{g/L}$ after 5 times concentration. The linear correlation coefficient was greater than 0.999, the relative standard deviation was between 0.1% - 8.5%, and the standard recovery rate was 87.0% - 112.0%. Therefore, the method has good precision and accuracy, and the detection limit meets the standard requirements, which can be applied to detect ultra-trace thallium in drinking water and surface water.

Key words: drinking water; surface water; thallium; graphite furnace atomic absorption spectrometry

铊是稀缺元素,在国防、航天、化学、电子、玻璃工业及卫生等领域中有着特殊的用途^[1-2]。铊在地壳中含量很少,进入人体具有累积性,属高毒类元素,已列入我国水中优先控制的污染物黑名单^[3]。研究表明,其对哺乳动物的毒性远超 Hg、As、Pb、Cd 等元素,仅次于甲基汞,是 WHO 重点限制清单中主要危险废物之一。环境水体中铊的测定是目前研究最多的,自然水体中铊的含量较低,但不同的区域其浓度有较大差异,海水中的浓度范围为 0.012 ~ 0.061 $\mu\text{g/L}$,河水及湖水中的浓度范围为 0.001 ~ 0.715 $\mu\text{g/L}$ ^[4-5]。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中集中式饮用水源地和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的标准限值均定为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。采用石墨炉原子吸收光谱法直接测定铊时,《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6—2006)和《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748—2015)中给出的检出限分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 0.83 $\mu\text{g/L}$ 。而饮用水中的浓度一般低于直接测定时能检测到的水平 0.3 $\mu\text{g/L}$,很少高于 1.0 $\mu\text{g/L}$ ^[6]。

随着分析仪器的的发展^[7],目前微量铊定量分析方法很多,如电化学分析法^[8]、分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[9-10],但各种方法在测定铊的样品时,其方法检出限相差较大。原子吸收光谱法具有仪器配置普遍、测定准确快速的特点,是测定铊的重要方法之一。对于含铊量比较高的水样,可以用火焰法或石墨炉法直接测定,对于低浓度的样品,可以用 ICP-MS 直接测定,但 ICP-MS 初始投资不菲,测定单一项目时使用成本较高。用石墨炉法必须借助一定的分离富集手段,常用的萃取方法有液相、固相、流动注射等技术。GB/T 5750.6—2006、HJ 748—2015 石墨炉原子吸收光谱法即需对其进行浓缩富集 50 倍处理,其方法是通过铁在氨介质中的共沉淀方法来进行富集,再用硝酸溶液溶解沉淀。此方法样品用量较大,前处理过程比较复杂,需静置过夜,整个处理过程需要较长时间,每个样品需要不少于 24 h 的前处理时间,处理过程中容易出现偏差,并且不同的标准方法中其检出限也存在差别^[11-13]。因此,对于石墨炉原子吸收光谱法测定铊,应根据所用仪器设备进行实验,验证该方法的检出限能否达到方法标准或文献报道的水平,并根据仪器配置及功能进

行优化,找出仪器的最佳分析条件,以满足相关标准的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

瓦里安 AA240Z 石墨炉原子吸收光谱仪,溯源方式:检定。配 GTA120 石墨炉原子化器和 PSD-120 自动进样器,具有 SIPS 在线稀释系统。安捷伦编码自动识别空心阴极灯,瓦里安涂层石墨管。辅助设备:SH-150-1000 莱伯泰科水循环冷却器,99.99% 氩气。

试剂:硝酸(优级纯),0.1% Pd-0.06% Mg(NO₃)₂(光谱纯)。

标准:1 000 $\mu\text{g/mL}$ 铊标准溶液(国家钢铁材料测试研究中心钢铁研究总院)。

1.2 质量保证和质量控制

测试用水统一采用美国密理博 Milli-Q 超纯水机配制,电导率 0.054 $\mu\text{S/cm}$,电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。检测分析中要求做到:相关系数 $r \geq 0.999$,每批样品(≤ 20 个)做一个实验方法的全程序空白,每批样品至少测定 10% 的平行样、加标样,平行样相对标准偏差 $\leq 20\%$,加标回收率在 80% ~ 120% 之间,每批样品(≤ 10 个)分析一次校准曲线中间浓度点,分析结果应与实际浓度值相对偏差 $\leq 10\%$ ^[14]。容量瓶和移液管按《标准玻璃量器》(JJG 20—2001)进行容量校准。为保证空心阴极灯光源输出稳定,每次使用预热时间统一为 30 min。

1.3 基体改进剂

铊为低温元素,灰化温度不能太高,并且测定中干扰因素较多。为提高灰化温度,消除样品的基体干扰,使铊形成稳定的化合物,减少分析时背景及噪声干扰,提高仪器的灵敏度,样品测定时最简便且最有效的方法是加入基体改进剂^[15],常用的有单一和混合基体改进剂,本实验选用混合基体改进剂^[16-18]。

1.4 进样程序

一次进样采用自动进样器对进样盘中的空白溶液、标样物质和基改剂分别吸取,一次注射完成后进行样品的升温测试。一个样品多次进样采用自动进样器对进样盘中的空白溶液、标样物质和基改剂按单次进样量分别吸取,分次注射完成,每注射完成一次后进行样品干燥、灰化步骤,待最后一次注射完成后进行升温测试,程序设定后整个测试过程自动

完成。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数对测定结果的影响

在石墨炉原子吸收分析测试中,仪器所采用的光谱带宽、灯电流、原子化温度和灰化温度等条件改变都会对仪器的灵敏度、精密性、检出限产生影响。

2.1.1 空心阴极灯灯电流

空心阴极灯是为原子吸收提供锐线光源最常用的灯,其发光包含阴极溅射和原子激发两个过程,优点主要是在灯电流不太大时多普勒变宽不严重及辐射的谱线具有窄的轮廓^[19]。空心阴极灯的发光强度与灯的工作电流有关,在一定范围内增大灯电流,可以增大发射谱线强度。但灯电流过大,溅射加剧,灯内原子蒸气密度过大,谱线变宽,甚至会产生自吸,使测定灵敏度降低和灯的寿命变短;灯电流过小会使光强度减弱,放电不稳定,信噪比下降^[20]。该灯推荐工作电流为10.0 mA,实验时取值范围设为3.0~15.0 mA,步长为1.0 mA。灰化温度设为700℃,原子化温度设为2 200℃,铊测试溶液浓度为40 μg/L,改变灯电流时同时测定空白吸光值,测试结果见图1。

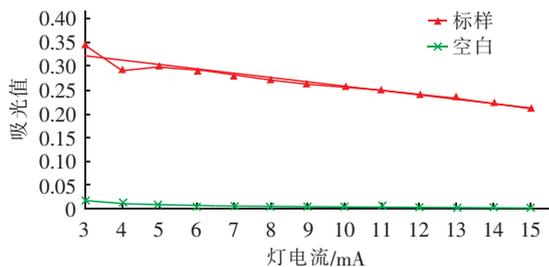


图1 灯电流变化测试结果

Fig. 1 Test results of lamp current change

由图1可见,灯电流较低时空白值较高,随着灯电流的增加,空白吸光值呈现下降的趋势,到8.0 mA后空白值处于稳定且较低,与相关研究结果近似^[21]。随着灯电流的增大,标样吸光值出现下降趋势。综合实验结果,在保证有稳定和较高光谱强度的条件下,尽量选择较低的灯电流,故选定工作电流为8.0 mA。

2.1.2 灰化温度

灰化过程相当于分析中的预处理,其作用是减轻或消除基体影响而又不损失待测元素。灰化温度过高,将造成待测元素的损失、数据重现性变差,温度过低,将产生较大的背景吸收。在不添加基体改

进剂时,铊灯工作电流选取8.0 mA,原子化温度设为1 900℃,进行不同灰化温度下40.0 μg/L铊标准溶液吸光度测试,温度改变步长设为50℃,分析时同时测定空白值,结果见图2。实验结果表明,250℃时吸光值最大,随着温度的上升,吸光值缓慢下降,铊开始损失,当温度达到650℃后急剧下降,850℃后铊基本完全挥发。原子化温度设为2 200℃,加入5.0 μL基体改进剂,吸光值在250~750℃一个较宽的范围内基本处于稳定状态,直至灰化温度提高到800℃时吸光值开始缓慢下降,至1 050℃后挥发程度加大。因此将加入基体改进剂后的灰化温度设为700℃,在此温度下,既能保证基体灰化完全又不容易造成样品损失。由实验可知,加入基体改进剂后铊可在灰化阶段转化为比较稳定的化合物,能大幅提高铊的灰化温度,与相关研究结果近似^[22-23]。

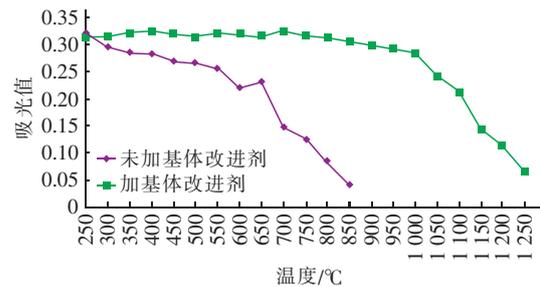


图2 灰化温度变化测试结果

Fig. 2 Test results of ashing temperature change

2.1.3 原子化温度

温度改变步长100℃,试样浓度40.0 μg/L,铊灯工作电流选取8.0 mA,测定结果见图3。

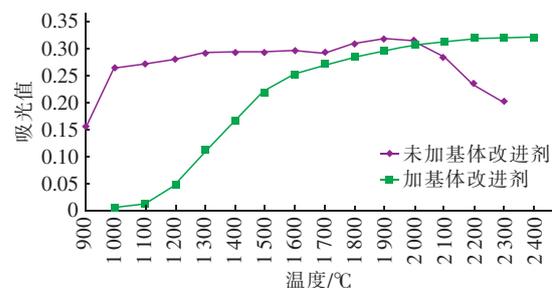


图3 原子化温度变化测试结果

Fig. 3 Test results of atomization temperature change

在不添加基体改进剂时,灰化温度设为250℃,结果表明,当温度达到1 900℃时,铊基本可以完全原子化,出现最大吸光值。加入5.0 μL基体改进剂后,灰化温度设为700℃,1 700℃前吸光值增加较大,继续升高温度至2 400℃,在2 200~2 400℃吸

光度处于一个平台区,吸光值最大,从石墨管的使用寿命考虑,选择原子化温度为2 200 ℃。

2.2 仪器工作参数

根据实验结果,加入基体改进剂后最终选定的

仪器工作参数具体设置见表1。在此条件下测试铊,谱峰基线平稳,出峰时间一致,峰形较对称,呈正态分布,上升沿陡直,下降沿能迅速返回到基线,无拖尾现象。

表1 仪器分析参数设置

Tab.1 Instrument analysis parameter setting

分析波长/nm	背景扣除方法	灯电流/mA	狭缝宽度/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	
276.8	赛曼	8.0	0.5	40~120	55	
灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s	净化温度/℃	净化时间/s	总进样量/μL
700	12.2	2 200	3	2 500	2	25

2.3 检出限

检出限为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出的待测物质的最小浓度值或最小质量。本方法检出限采用国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限(D.L)的规定:

$$D.L = K'S_b/K \quad (1)$$

式中: K' 为根据一定置信水平确定的系数,此处取值为3,相应的置信水平大约为90%; S_b 为空白多次测得信息的标准偏差,实验次数不少于20次; K 为方法的灵敏度。

2.3.1 直接测定

配制铊浓度系列为0.0、2.0、4.0、8.0、16.0 μg/L的标准溶液,按表1条件进行测定,线性回归方程相关系数 ≥ 0.999 。测试20次空白值时计算的检出限为0.2 μg/L,满足不了《地表水环境质量标准》中集中式饮用水源地和《生活饮用水卫生标准》中0.1 μg/L的标准限值。

2.3.2 富集浓缩

由于标准分析方法中铊前处理过程比较复杂,处理时间长,方法不易掌握。而瓦里安AA240Z带有多次进样功能,可通过多次进同一个样品达到富集效果,仪器最高单个样品可进9次,可进行分次干燥灰化和最后一次干燥灰化,由于多次进样后样品体积较多,本实验按分次进行干燥灰化,每个样品进样次数设为5次,单个样品前处理时间不到10 min,整个过程全部由仪器自动完成。

校准曲线利用GTA120自动进样器对浓度为2.0 μg/L的铊使用液进行在线自动稀释和多次注入完成,最终得到的标准系列浓度为0.0、2.0、4.0、6.0、10.0、20.0 μg/L,校准曲线见图4。可见,校准曲线的相关系数 > 0.999 ,线性满足分析测试要求。浓缩5倍后检出限可达0.04 μg/L,小于0.1 μg/L,

满足《地表水环境质量标准》中集中式饮用水源地和《生活饮用水卫生标准》中的标准限值要求。通过对比分析一次进样与多次进样曲线的吸光值,其数值接近,说明一次进样与多次进样对曲线的吸光值影响不大。

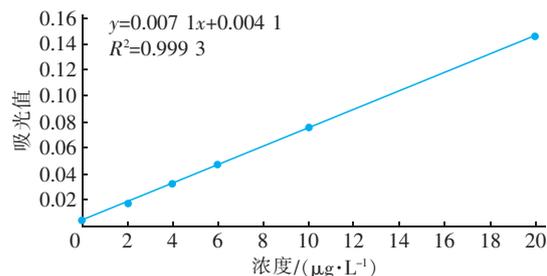


图4 多次进样校准曲线

Fig.4 Multiple injection calibration curve

2.4 样品测定

采用上述建立的分析方法,随机取8份饮用水源地样品和2份地表水样品进行分析,结果显示,所测样品中的铊含量均低于方法检出限,未检出铊。同时测定平行样,样品吸光度相对标准偏差在0.1%~8.5%之间,样品添加0.2 μg/L的铊,加标回收率在87.0%~112.0%之间,平行样及加标样均满足分析方法要求。

3 结语

通过优化仪器分析条件,利用瓦里安AA240Z原子吸收光谱仪自带的富集功能测定水样中超痕量铊的方法,与GB/T 5750.6—2006、HJ 748—2015中的沉淀富集法对比,此方法将单个样品的预处理时间从24 h缩短到10 min,简化了预处理过程,降低了分析人员劳动强度,减少了化学试剂用量,减轻了对分析人员健康的损害,降低了化学试剂对环境的污染,提高了分析速度。该方法具备良好的精密度、准确度,检测限满足标准要求,可用于检测饮用水、

地表水中的超痕量铊。

参考文献:

- [1] 林燕春,刘敬勇,陈多宏,等. 环境介质中铊的分析测定方法研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(9):4155-4157,4174.
LIN Yanchun, LIU Jingyong, CHEN Duohong, *et al.* Study on the determination methods of thallium in environmental media[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(9): 4155 - 4157, 4174 (in Chinese).
- [2] 齐剑英,李祥平,刘娟,等. 环境水体中铊的测定方法研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2008,27(1):81-88.
QI Jianying, LI Xiangping, LIU Juan, *et al.* Advance on the method determining thallium in environmental waters [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 81 - 88 (in Chinese).
- [3] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究,1991,4(6):9-12.
ZHOU Wenmin, FU Deqian, SUN Zongguang. Determination of black list of China's priority pollutants in water [J]. Research of Environmental Sciences, 1991, 4(6): 9 - 12 (in Chinese).
- [4] 邓红梅,陈永亨. 水中铊的污染及其生态效应[J]. 环境化学,2008,27(3):363-367.
DENG Hongmei, CHEN Yongheng. Thallium pollution and its ecological effect in water [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(3): 363 - 367 (in Chinese).
- [5] 刘敬勇,常向阳,涂湘林. 重金属铊污染及防治对策研究进展[J]. 土壤,2007,39(4):528-535.
LIU Jingyong, CHANG Xiangyang, TU Xianglin. Thallium pollution and its countermeasures [J]. Soils, 2007, 39(4): 528 - 535 (in Chinese).
- [6] 李德先,高振敏,朱咏喧. 环境介质中铊的分布及分析测试方法[J]. 地质通报,2002,21(10):682-688.
LI Dexian, GAO Zhenmin, ZHU Yongxuan. Distribution of thallium in environmental media and its analytical methods [J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(10): 682 - 688 (in Chinese).
- [7] 杨秀梅. 仪器分析方法与分析仪器主要特点及发展现状综述[J]. 生命科学仪器,2010,8(5):43-49.
YANG Xiumei. The summarize of major characterize and developing actuality about instrument analysis methods and analysis instruments [J]. Life Science Instruments, 2010, 8(5): 43 - 49 (in Chinese).
- [8] 张慧妍,周丽华,陈强,等. 电化学方法测定 Tl^+ 研究进展[J]. 湿法冶金,2017,36(6):460-466.
ZHANG Huiyan, ZHOU Lihua, CHEN Qiang, *et al.* Advances on determination of Tl^+ by electrochemical methods [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(6): 460 - 466 (in Chinese).
- [9] 卢水平,罗岳平,张艳,等. 平台石墨炉原子吸收光谱法测定地表水中的铊[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(12):1584-1586.
LU Shuiping, LUO Yueping, ZHANG Yan, *et al.* Determination of thallium in surface water by platform graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(12): 1584 - 1586 (in Chinese).
- [10] 卢水平,林海兰,朱瑞瑞,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地表水中铊的研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(12):130-132.
LU Shuiping, LIN Hailan, ZHU Ruirui, *et al.* Determination of thallium in surface water by using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(12): 130 - 132 (in Chinese).
- [11] 刘峰,秦樊鑫,胡继伟,等. 活性炭吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铊[J]. 分析试验室,2009,28(9):56-58.
LIU Feng, QIN Fanxin, HU Jiwei, *et al.* Determination of trace thallium in environmental samples by GFAAS with activated carbon adsorption [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(9): 56 - 58 (in Chinese).
- [12] 刘莺,陈先毅,谢灵,等. 石墨炉原子吸收法测定饮用水中铊的探讨[J]. 环境科学与管理,2011,36(8):133-136.
LIU Ying, CHEN Xianyi, XIE Ling, *et al.* Determination of thallium in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry method [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(8): 133 - 136 (in Chinese).
- [13] 高筱玲,刘一鸣,王瑞芬,等. 石墨炉原子吸收法测定水中铊的方法改进[J]. 环境监测管理与技术,2014,26(3):48-49.
GAO Xiaoling, LIU Yiming, WANG Ruifen, *et al.* Improvement of method for determination of thallium in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry

- [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26 (3) : 48 - 49 (in Chinese).
- [14] 王业耀,孙宗光,吕怡兵,等. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书[M]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
WANG Yeyao, SUN Zongguang, LÜ Yibing, *et al.* Operation Instruction for Monitoring Tasks of National Surface Water Environmental Quality Monitoring Network [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017 (in Chinese).
- [15] 于磊,林海兰,朱日龙,等. 不同基体改进剂对石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中铊的影响[J]. 分析实验室,2020,39(4):416-421.
YU Lei, LIN Hailan, ZHU Rilong, *et al.* Influence of different matrix modifiers on determination of thallium in soil and sediment by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(4) : 416 - 421 (in Chinese).
- [16] 刘康书,梁艺馨,蔡秋,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铊的含量[J]. 食品研究与开发,2015,36(6):71-73.
LIU Kangshu, LIANG Yixin, CAI Qiu, *et al.* GF - AAS determination of thallium in agricultural produce [J]. Food Research and Development, 2015, 36(6) : 71 - 73 (in Chinese).
- [17] 邓宁熙,杨志辉,柴立元,等. 混合基体改进剂-平台石墨炉原子吸收法测定地表水中的铊[J]. 分析实验室,2015,34(6):659-662.
DENG Ningxi, YANG Zhihui, CHAI Liyuan, *et al.* Determination of thallium in surface water with mixing matrix modifier-platform graphite furnace method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34 (6) : 659 - 662 (in Chinese).
- [18] 汤立同,陈纯,彭华,等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中铊[J]. 环境监控与预警,2016,8(3):31-33.
TANG Litong, CHEN Chun, PENG Hua, *et al.* Determination of thallium in environmental water samples by GF - AAS [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2016, 8(3) : 31 - 33 (in Chinese).
- [19] 刘凤枝,李玉浸. 土壤监测分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
LIU Fengzhi, LI Yujin. Soil Monitoring and Analysis Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015 (in Chinese).
- [20] 吴帮灿,费龙. 现代环境监测技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,2001.
WU Bangcan, FEI Long. Modern Environmental Monitoring Technology [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2001 (in Chinese).
- [21] 焦圣兵,胡梦颖,杜雪苗,等. 抗坏血酸增敏-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铊的方法研究[J]. 物探与化探,2019,43(3):642-648.
JIAO Shengbing, HU Mengying, DU Xuemiao, *et al.* The determination of trace thallium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) using ascorbic acid as a sensitizer [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 43 (3) : 642 - 648 (in Chinese).
- [22] 陈天裕. 石墨炉原子吸收光谱法测定碘化铯晶体中铊[J]. 分析实验室,1999,18(3):27-30.
CHEN Tianyu. Determination of thallium in crystal of cesium iodide by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Laboratory, 1999, 18 (3) : 27 - 30 (in Chinese).
- [23] 张钦龙,高舸. 血中铊测定的石墨炉原子吸收光谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2016,34(4):302-304.
ZHANG Qinlong, GAO Ge. Graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of thallium in blood [J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 2016, 34 (4) : 302 - 304 (in Chinese).

作者简介:寸黎辉(1969-),男,云南保山人,大学本科,高级工程师,副站长,主要研究方向为生态环境监测。

E-mail:416615536@qq.com

收稿日期:2020-09-14

修回日期:2020-10-09

(编辑:孔红春)