

离子交换树脂分离-分光光度法测定赤泥中钪

林 筑¹, 孔凡军², 郑美娟¹, 何锦林¹

(1. 贵州省分析测试研究院, 贵州贵阳 550002; 2. 重庆市荣昌县水务局, 重庆 402460)

摘 要: 赤泥用硝酸、氢氟酸和硫酸溶解, 过强酸性树脂(Dowex50W-X8(H⁺型))交换树脂柱, 用 2 mol/L 盐酸多次淋洗, 再用 5 mol/L 盐酸洗脱富集在交换分离树脂柱上的钪, 加热蒸干, 再加高氯酸冒烟至尽干, 依次加入 10 mol/L 过氧化氢和 6 mol/L 盐酸, 加热至尽干, 用 2 mol/L 盐酸溶解并转移到分液漏斗中, 依次加入磺基水杨酸、溴甲酚绿, 再用氨水和盐酸调节溶液至黄色。再加入偶氮氯膦-PN(CPA-PN)进行显色并与钪形成 α 型络合物, 用 20 mL 0.02 mol/L 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)-苯萃取该络合物。于分光光度计波长 680 nm 处测量其吸光度, 从校准曲线上查得钪含量, 以此建立了离子交换树脂分离-分光光度法测定赤泥中钪的方法。结果表明, 溶液中钪质量浓度在 0.01~0.48 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸光度呈线性, 校准曲线的线性相关系数 $r=0.998\ 9$, 表观摩尔吸光系数为 $3.86 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 方法中钪的检出限为 0.42 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。干扰试验结果表明, 溶液中 5.0 μg Sc(III)的测定结果相对误差不超过 $\pm 5\%$ 时, BO_3^{3-} (600), NH_4^+ (I) (200), Ca^{2+} (100), RE_2O_3 (60), Be^{2+} (30), Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} (25), Zr^{4+} (4), Ti^{4+} 、 Ta^{5+} (2) 不干扰测定。按照实验方法测定赤泥实际样品中钪, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 2.5%~3.9%, 并与电感耦合等离子体原子发射光谱法测定结果相吻合。

关键词: 钪; 赤泥; Dowex50W-X8(H⁺型)分离; 偶氮氯膦-PN(CPA-PN)显色; 分光光度法

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2016)08-0073-05

赤泥是用铝土矿提取氧化铝工业生产中排出的一种固体废物。全球每年在氧化铝工业中产生的赤泥超过 6 000 万吨, 累计堆存量超过 3 亿吨。但赤泥综合利用率仅为 4%。因此解决赤泥污染问题迫在眉睫^[1]。文献[2-5]表明, 在氧化铝工业过程中, 98%~100% 钪富集在赤泥中, 赤泥中钪质量分数最高可达 0.02%, 因此赤泥中钪具有很大的经济价值。钪位于周期表中的第四周期 III B 族, 是活性很高的过渡元素。钪及其化合物有多种优异性能, 可广泛应用于国防、电光源、航天、化工、冶金等领域^[6]。

在钪的回收过程中, 实时检测钪含量非常重要。测定钪含量时首先要对钪进行分离和富集, 钪的分离富集常采用铜铁试剂-三氯甲烷、硫氰酸盐-乙醚、磷酸三丁酯等萃取分离法^[7-9], 但由于钪含量低, 赤

泥的组分较复杂, 所以使用萃取分离法效果并不佳。而使用强酸性阳离子交换柱进行分离^[10], 可有效地分离除稀土元素以外的其他伴生金属元素。本文采用 Dowex50W-X8(H⁺型)树脂^[11], 实现了赤泥中微量钪的有效富集与分离, 从而实现有价金属的回收和综合利用。目前, 分光光度法由于仪器操作简单、灵敏度高等特点被广泛应用, 因此本文采用分光光度法测定赤泥中的微量钪。而用分光光度法测定钪的显色剂较多, 已提出了十多种显色剂, 常用的有二甲酚橙^[12]、甲基百里酚蓝^[13]和铬天青 S 光度法^[14]等。本文采用偶氮氯膦-PN(CPA-PN)进行显色并与钪形成络合物, 在波长 680 nm 处吸收光度很小, 稳定时间长, 具有一定的灵敏度, 能满足赤泥中钪的检测需求, 结果理想。

收稿日期: 2015-07-03

基金项目: 贵州省工程中心能力建设项目(黔科合 G 号[2013]4003 号); 贵州省工程中心能力建设项目(黔科合 G 号[2012]4006 号)

作者简介: 林 筑(1990—), 女, 助理工程师, 研究方向为应用化学; E-mail: 476377237@qq.com

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

SpectrumLab 22PC 可见分光光度计(上海凌光技术有限公司)。

Dowex50W-X8(H^+ 型)树脂(美国陶氏化学公司)、Dowex1-X8(硫酸型)树脂(美国陶氏化学公司)和Dowex1-X8(CL型)树脂(美国陶氏化学公司);交换分离树脂柱装置:取约100 g Dowex50W-X8树脂于烧杯中,6 mol/L 盐酸浸泡20 h后,用水反复洗涤至Dowex50W-X8树脂至pH值为7左右,称取10 g已处理好的Dowex50W-X8树脂填充装柱(柱规格 $\phi 12\text{ mm}\times 110\text{ mm}$),装好后,再用水浸泡淋洗,待淋洗液全部流出后,装架,待用,见图1。

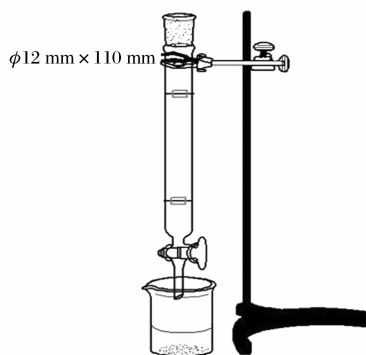


图1 交换分离树脂柱装置

Fig. 1 Device of exchange separation resin column

钪标准储备溶液(上海江莱生物科技有限公司):1 000 $\mu\text{g/mL}$;钪标准工作溶液:1.0 $\mu\text{g/mL}$,由钪标准储备溶液逐级稀释而成;偶氮氯膦-pN(CPA-PN)溶液:0.2 g/L;1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)-苯溶液(上海化学试剂总厂试剂二厂):0.02 mol/L;硝酸:15 mol/L;氢氟酸:30 mol/L;硫酸:20 mol/L;盐酸:1.0、2.0、5.0、6.0 mol/L;过氧化氢:10 mol/L;高氯酸:12.7 mol/L;磺基水杨酸:200 g/L;溴甲酚绿溶液:1 g/L;氨水:4 mol/L;六次甲基四胺溶液:140 g/L;甲酸:10 g/L。赤泥试样:采于贵州铝厂排灰坝,在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,研磨至75 μm 。

所有试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 样品前处理

称取0.2 g(精确到0.000 1 g)赤泥样品,置于30 mL铂坩埚中,加入1 mL 15 mol/L 硝酸,再依次加入5 mL 30 mol/L 氢氟酸,5 mL 20 mol/L 硫酸,摇匀,置于加热板上加热溶解,至白烟冒尽后,取出冷却,稍冷后加入约20 mL 2 mol/L 盐酸,待反应停

止后,将坩埚内所有溶液转移至200 mL烧杯中,并用2 mol/L 盐酸洗涤坩埚3~4次,摇匀。

1.3 分离及萃取

将1.2处理的溶液缓慢(流速约10 mL/min)通过交换分离树脂柱装置,先用90 mL 2 mol/L 盐酸多次淋洗(流速约2 mL/min),将流出液弃去。再用130 mL 5 mol/L 盐酸洗脱(流速约2 mL/min)富集在交换分离树脂柱上的钪,将洗脱液收集于200 mL烧杯中。在300 $^{\circ}\text{C}$ 左右加热板上蒸至尽干,再加入1 mL 高氯酸,加热(300 $^{\circ}\text{C}$ 左右)使高氯酸烟冒尽。再依次加入1 mL 10 mol/L 过氧化氢和1 mL 6 mol/L 盐酸,加热将过氧化氢赶尽。剩余残渣用约10 mL 2 mol/L 盐酸溶解并转移到分液漏斗中,依次加入2 mL 200 g/L 磺基水杨酸,1~2滴1 g/L 溴甲酚绿溶液,再用约4 mol/L 氨水调节溶液至绿色,然后用6 mol/L 盐酸调节溶液至黄色,加入3 mL 六次甲基四胺溶液(pH 5.45),再加20 mL 0.02 mol/L PMBP-苯溶液,萃取振荡1 min,静置分层,弃去水相。再用10 mL 10 g/L 甲酸洗涤有机相,静置分层,弃去水相,同样步骤进行3次。最后用20 mL 1 mol/L 盐酸洗涤有机相,振荡1 min,静置分层,收集水相至25 mL容量瓶中,定容。

1.4 显色

移取2 mL 1.3处理的溶液于25 mL容量瓶中,用1 mol/L 盐酸稀释至10 mL,随后加入4 mL 0.2 g/L 偶氮氯膦-PN(CPA-PN)溶液显色,用水稀释至刻度,混匀,在波长680 nm条件下,用3 cm比色皿,以试剂空白作参比,测定吸光度。

1.5 标准溶液系列的配制

分别称取0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00 mL 钪标准工作溶液于25 mL容量瓶中,按照1.2的处理方式依次加入1 mL 15 mol/L 硝酸,5 mL 30 mol/L 氢氟酸,2~3 mL 20 mol/L 硫酸,摇匀,置于300 $^{\circ}\text{C}$ 加热板上加热溶解,至白烟冒尽后,取出冷却,稍冷后加入适量的2 mol/L 盐酸,待反应停止后,冷却,将坩埚内所有溶液转移至200 mL容量瓶中,并用2 mol/L 盐酸,定容。此标准溶液系列中钪的质量浓度分别为0、0.12、0.24、0.36、0.48、0.60、0.72 $\mu\text{g/mL}$ 。

2 结果与讨论

2.1 离子交换柱树脂

Dowex离子交换树脂可分为阴离子交换树脂以及阳离子交换树脂。按照实验方法,分别试验了

Dowex50W-X8(H^+ 型)、Dowex1-X8(硫酸型)和Dowex1-X8(Cl^- 型)离子交换柱对钪的富集效果。结果表明,Dowex50W-X8(H^+ 型)阳离子交换树脂对钪的富集效果优于Dowex1-X8(硫酸型)和Dowex1-X8(Cl^- 型)阴离子交换柱。因此,选择Dowex50W-X8(H^+ 型)阳离子交换树脂。

2.2 离子交换柱尺寸

由于Dowex50W-X8对钪有较好的吸附性,按实验方法,可选用小型柱减少淋洗液量,利于提高缩短淋洗时间、淋洗效率^[15]。因为树脂柱体积小,所以过柱的流速必须严格控制,这样可使被吸附的钪有足够的时间完成吸附和解吸的过程。本方法按照图1装置进行操作时,需通过活塞准确调节流速。如果采用增加树脂柱的高度提高流速、提高回收率,理论上可行,但这样不仅要增加淋洗液的量,还会使过柱阻力增大,实际回收率也低于预期。结果表明,流速为1.5~2 mL/min、填充柱长度为110 mm时效果最佳。本方法选择流速为2 mL/min、填充柱长度为110 mm。

2.3 萃取剂

目前,钪的萃取剂主要有磷酸三丁酯(TBP)、磷酸二异辛酯(P_{204})和1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)-苯等^[16]。按照实验方法,在相同条件下,分别考察了TBP、 P_{204} 和PMBP-苯对钪的萃取率的影响。结果表明,PMBP-苯对钪的萃取率最高,达98.3%以上,且有机相中的杂质离子相对较少。PMBP-苯是分离钪与稀土、稀土与钪的高效萃取剂^[17],且具有易反萃等优点,因此,本文选用PMBP-苯做赤泥中钪的萃取剂。

2.4 显色剂(偶氮氯膦-PN)用量

取2 mL 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 钪标准工作溶液于25 mL容量瓶中,用1 mol/L盐酸稀释至10 mL,随后加入不同量的0.2 g/L偶氮氯膦-PN(CPA-PN)溶液显色,用水稀至刻度,混匀,在波长680 nm条件下,用3 cm比色皿,以试剂空白作参比,测定吸光度。结果表明,加入2~5 mL 0.2 g/L偶氮氯膦-PN(CPA-PN)溶液,钪与显色剂只形成 α 型络合物,吸光度达到最大值。本方法最终采用4 mL偶氮氯膦-PN(CPA-PN)。

2.5 显色时间及络合物稳定性

取5 mL钪标准工作溶液置于50 mL容量瓶中,调节pH值至1.0~1.5后,按1.4进行显色。结果表明,在室温下显色10 min后吸光度达到最大值,显色体系至少可以稳定12 h。

2.6 校准曲线和检出限

在实验条件下测定标准溶液系列,以钪的质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。试液中钪质量浓度在0.01~0.48 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与吸光度呈线性,校准曲线的线性回归方程为 $A=0.0589\rho+0.0136$,相关系数 $r=0.9989$ 。表观摩尔吸光系数为 $3.86\times10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在相同条件下对空白溶液连续测定11次,以3倍标准偏差计算方法中钪的检出限为0.42 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7 共存离子的影响

按照实验方法,加2~5 mL 200 g/L磺基水杨酸于50 mL溶液中,溶液中5.0 μg Sc(III)的测定结果相对误差不超过 $\pm5\%$ 时,下列共存离子(倍量)不干扰测定^[11]: BO_3^{3-} (600), NH_4^+ (I)(200),Ca(II)(100), RE_2O_3 (60),Be(II)(30),Fe(III)、Al(III)、Mn(II)(25),Zr(IV)(4),Ti(IV)、Ta(V)(2)。

3 样品分析

按照实验方法测定赤泥样品中钪,进行精密度试验,并将结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的测定结果进行比对,结果见表1。由表1可知:本法测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为2.5%~3.9%,与ICP-AES测定值基本一致。

表1 赤泥中钪的测定结果
Table 1 Determination results of Sc in red mud

样品编号 Sample No.	本法 Proposed method		ICP-AES 测定值 Found by ICP-AES/ ($\mu\text{g/g}$)
	测定值 Found/($\mu\text{g/g}$)	RSD ($n=6$)/ %	
1	73.9	2.5	75.2
2	76.2	3.9	78.4
3	75.3	2.8	77.3

参考文献:

[1] 廖春发,卢惠明,邱定蕃,等. 从赤泥中综合回收有价金属工艺的研究进展[J]. 轻金属,2003,15(10):18-22.
LIAO Chun-fa, LU Hui-ming, QIU Ding-fan, et al. Recovering valuable metals from red mud generation during alumina production [J]. Light Metals, 2003, 15 (10): 18-22.
[2] 朱军,兰建凯. 赤泥的综合回收与利用[J]. 矿产保护与利用,2008,12(2):52-54.
ZHU Jun, LAN Jian-kai. Comprehensive recovery and utilization of red mud[J]. Conservation and Utilization of

- Mineral Resources,2008,12(2):52-54.
- [3] 唐晓宁,陈肖虎,薛安. 赤泥中钪的浸出动力学研究[J]. 湿法冶金,2010,29(3):155-158.
TANG Xiao-ning, CHEN Xiao-hu, XUE An. Research on leaching kinetics of scandium from red mud[J]. Hydrometallurgy of China,2010,29(3):155-158.
- [4] Yatsenko S P,Pyagai I N. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production[J]. Theoretical Foundations of Chemical Engineering,2010,44(4):563-568.
- [5] 王克勤,于永波,王浩,等. 从赤泥中提取钪的工艺现状[J]. 轻金属,2008,3(10):16-19.
WANG Ke-qin, YU Yong-bo, WANG Hao, et al. Current situation of recovering scandium from red mud[J]. Light Metals,2008,3(10):16-19.
- [6] 姚宁. 钪的提取及应用[J]. 黎明化工,1990,10(8):27-30.
- [7] 魏正贵,李德谦,王春,等. HBTMPTP 与 Cyanex 925 协同萃取 Sc(Ⅲ)的研究[J]. 高等学校化学学报,1997,18(8):1281-1285.
WEI Zheng-gui, LI De-qian, WANG Chun. Studies on synergistic extraction of Sc(Ⅲ) with HBTMPTP and cyanex 925[J]. Chemical Research in Chinese Universities,1997,18(8):1281-1285.
- [8] 王喜全. 用 P₂₀₄ 作萃取剂分离富集钪[J]. 辽宁化工,1998,27(6):320-322.
WANG Xi-quan. The separation and enrichment of Sc by P₂₀₄ solvent extraction[J]. Liaoning Chemical Industry,1998,27(6):320-322.
- [9] 孙静,李德谦,叶伟贞. 异丙基膦酸单(1-己基-4-乙基)辛酯从硫酸介质中萃取分离钪、铁和镨[J]. 中国稀土学报(Journal of the Chinese Rare Earth Society),1994,12(4):298-302.
- [10] 傅玉琴,周移,李龙泉. PMBP 萃淋树脂分离钪中微量锆[J]. 化学试剂,1999,21(1):44-46.
FU Yu-qin, ZHOU Yi, LI Long-quan. Separating microamounts of zirconium from scandium with levextrel resin PMBP[J]. Chemical Reagents,1999,21(1):44-46.
- [11] 何锦林,谭红,蔡汝义,等. 冶炼钛氯化烟尘浸取液中钪的测定[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis),1991,11(5):52-53.
- [12] 卢业玉,罗宗铭,刘铠霞. 钪(Ⅲ)-乳酸-埃络青 R-溴化十六烷基三甲基铵的显色反应及其应用[J]. 理化检验:化学分册,2002,38(10):497-499.
LU Ye-yu, LUO Zong-ming, LIU Kai-xia. Study on the mixed micellar ligand color reaction of scandium(Ⅲ) with eriochrome cyanine R and lactic acid in the presence of ctma and its application[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis,2002,38(10):497-499.
- [13] 林维明,张培兴. 甲基百里酚蓝光度法测定高温氯化收尘渣中钪[J]. 分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),1986(11):56-59.
- [14] 余荣旻,杨涛,邓志军,等. 铬天青 S 光度法测定赤泥-钛白废水综合回收中的微量钪[J]. 冶金分析,2015,35(1):63-67.
YU Rong-min, YANG Tao, DENG Zhi-jun, et al. Determination of micro scandium in the comprehensive recovery of red mud-titanium dioxide wastewater by chromeszurol S spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis,2015,35(1):63-67.
- [15] 周锦帆,王慧,吴骋,等. 离子交换分离的试验技巧及研究方法[J]. 理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis).2010,46(8):960-964.
- [16] 于永波. 赤泥浸出萃取钪的工艺研究[D]. 山西:太原理工大学,2009.
- [17] 王秋泉,杨利民,彭春霖. PMBP 萃取色谱法分离钪和镧系元素及钇的研究[J]. 沈阳化工学院学报(Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology),1991,3(5):159-167.

Determination of scandium in red mud by spectrophotometry after separation with ion exchange resin

LIN Zhu¹, KONG Fan-jun², ZHENG Mei-juan¹, HE Jin-lin¹

(1. Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550002, China;

2. Rongchang Water Bureau, Chongqing 402460, China)

Abstract: The red mud sample was dissolved with nitric acid, hydrofluoric acid and sulfuric acid followed by passing strongly acid exchange resin (Dowex50W-X8, H⁺ type) column. After elution with 2 mol/L hydrochloric acid for several times, the scandium in ion exchange resin was eluted and enriched with 5 mol/L hydrochloric acid. The solution was evaporated to dryness by heating. Then, the perchloric acid was added and the solution was heated to dryness. The residue was dissolved with 10 mol/L of hydrogen peroxide and

6 mol/L of hydrochloric acid followed by drying, respectively. The residue was dissolved with 2 mol/L hydrochloric acid and the solution was transferred into separating funnel. The sulfosalicylic acid and bromocresol green was added successively. Then, the solution was adjusted with ammonia water and hydrochloric acid to yellow. The chlorophosphonazo-PN (CPA-PN) was added for coloring and reacting with scandium to form α complex, which was then extracted with 20 mL of 0.02 mol/L 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP-benzene). The absorbance was measured on spectrophotometer at 680 nm. The content of scandium could be obtained from the calibration curve. Therefore, the determination method of scandium in red mud by spectrophotometry after separation with ion exchange resin was established. The results showed that the mass concentration of scandium in solution in range of 0.01-0.48 $\mu\text{g/mL}$ was linear to the absorbance. The linear correlation coefficient of calibration curve was $r=0.9989$. The apparent molar absorptivity was $3.86 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The detection limit of scandium in this method was 0.42 $\mu\text{g/g}$. The interference tests indicated that for 5.0 μg of Sc (III) in solution, the tolerant amount of co-existing ions was defined as resulting in error of no more than $\pm 5\%$, and was listed as following (in fold): BO_3^{3-} (600), NH_4 (I) (200), Ca (II) (100), RE_2O_3 (60), Be (II) (30), Fe (III) (25), Al (III) (25), Mn (II) (25), Zr (IV) (4), Ti (IV) (2), Ta (V) (2). The content of scandium in actual red mud sample was determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were between 2.5% and 3.9%. The found results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Key words: scandium; red mud; Dowex50W-X8 (H^+ type) separation; chlorophosphonazo-PN (CPA-PN) coloring; spectrophotometry

《分析化学》征订启事

邮发代号 12-6

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊,主要报道我国分析化学创新性研究成果,反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有特约来稿、研究快报、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊。论文已被包括美、英、日、俄的国内外近20种检索系统收录。连续入选“百种中国杰出学术期刊”、“中国精品科技期刊”;1999年,首批进入首届国家期刊奖,连续受到国家自然科学基金委重点学术期刊专项基金资助(2000-2010),2006-2007年度获得了中国科协精品科技期刊工程B类资助,2015-2017年获得中国科协精品科技期刊TOP50项目资助。多年来,本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的1000种期刊(简称“CA千种表”)。从1999年第27卷第1期开始被收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index-Expanded, SCIE, also known as SciSearch),同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等ISI系列。2016年初被美国《工程引文索引》(英文简称EI)列为索引期刊来源,成为国内少有的SCI、EI双收录期刊之一。

本刊为月刊,每期160页(大16开),由科学出版社出版。国内单价45.00元,全年540.00元。邮发代号12-6,全国各地邮局订阅,国外代号M336,中国国际书店订购,漏订读者,可与编辑部联系。广告经营许可证号:2200004000094,广告代理:北京行胜言广告有限公司,电话:010-51289220。

编辑部地址:长春市人民大街5625号 邮政编码:130022

编辑部电话:(0431)85262017/85262018 传真:(0431)85262018

E-mail: fxhx@ciac.ac.cn

网址: <http://www.analchem.cn>; <http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722040> (英文版)

微信公众平台: CJAC_Office