

文章编号: 0254-5357(2002)02-0093-07

流动注射在线分离预浓集-同位素稀释- 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中的铕

吕元琦^{1,2}, 尹明¹, 李冰¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 建立了一种利用 P₅₀₇树脂微柱在线分离预浓集-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱测定地质样品中铕的方法。样品消耗量为 7.5 mL 时, 实现了 16 倍的预浓集因数。通过分析标准地质样品验证了该方法的可行性, 结果与标准值一致, 相对标准偏差($n=5$)为 6.9%~9.2%。用于分析重晶石样品并作加入回收实验, 进一步验证了该方法的可行性, 回收率为 82%~98%。该方法测定 Eu 的检出限为 22 ng/L。

关键词: 铕; 同位素稀释-电感耦合等离子体质谱; P₅₀₇树脂; 在线分离预浓集

中图分类号: O614.338; O657.63

文献标识码: A

流动注射(FI)在线分离预浓集技术具有样品和试剂消耗量少和分离速度快等优点, 近年来在电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析中得到推广应用^[1~5]。在利用 ICP-MS 分析一些样品如地质样品中的稀土元素 Eu 时, 由于样品基体中的 Ba 含量比较高, Eu 的两个同位素¹⁵¹Eu 和¹⁵³Eu 分别受到¹³⁵Ba¹⁶O 和¹³⁷Ba¹⁶O 的干扰, 并且 Eu 的含量往往较低, 难以准确测定。本文利用同位素稀释技术不需要样品定量回收的特点^[6], 通过参数优化, 建立了利用 P₅₀₇树脂微柱在线分离预浓集-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)测定高钡地质样品中铕的方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备和操作条件

POEMS 电感耦合等离子体光/质谱仪(Thermo Jarrell Ash Corporation, U. S. A.), 操作条件见表 1。

FI-2100 流动注射仪(Beijing Haiguang In-

strument Co., China), 包括蠕动泵(2个), 自动采样阀和数字单片机。

锥形微柱: 由 100 μ L 微量聚乙烯移液器头制成, 上口内径 3 mm, 下口内径 1 mm, 内装 P₅₀₇萃淋树脂(0.246~0.147 mm), 填充体积约为 75 μ L。

1.2 试剂和标准溶液

HCl(高纯), HNO₃(高纯), HF(G. R.), HClO₄(G. R.)。水为二次蒸馏水。

铕的标准储备液用光谱纯氧化物灼烧后按标准方法配制。工作溶液用标准储备液逐级稀释到所需浓度。

铕稀释剂为中国原子能研究院产品, 同位素丰度见表 2^[7]。同位素稀释剂的浓度由反标得到为 93.7985 μ g/g, 然后稀释到 1.9642 μ g/g。

样品: 由于本实验室没有高钡标准样品, 将国家一级标准物质 GBW 07108(岩石)、GBW 07403(土壤)、GBW 07308(沉积物)中加入一定量钡制得模拟标准样品($m_{Ba}: m_{Eu} > 5000$), 重晶石为湘 266 重晶石样品(地矿部湖南中心实验室)。

收稿日期: 2001-08-02; 修订日期: 2001-10-20

作者简介: 吕元琦(1974-), 男, 山东陵县人, 中国科学院研究生院在读博士研究生。

表1 POEMS 仪器参数

Table 1 POEMS instrumental parameters

项目 item	设定值 values
等离子体 inductively coupled plasma	
入射功率/W forward power	1 350
反射功率/W reflected power	< 5
$v_{\text{冷却气}}/(L \cdot \min^{-1})$ coolant flow rate (Ar)	15
$v_{\text{辅助气}}/(L \cdot \min^{-1})$ auxiliary flow rate(Ar)	1.5
$v_{\text{雾化气}}/(L \cdot \min^{-1})$ nebulizer flow rate(Ar)	0.77
进样条件 sampling conditions	
采样锥/mm sampling cone orifice(Ni)	1.2
截取锥/mm skimmer cone orifice (Ni)	1.0
雾化器 nebulizer	同心雾化器 meinhard concentric nebulizer
雾室 spray chamber	旋流雾室 cyclone
样品提升量 cm^3/min sample uptake	1.5
数据采集 data acquisition	跳峰瞬时信号 peak hopping
数据采集方式 acquisition mode	脉冲 pulse
测量点/峰 examination point/ peak	5
扫描时间/s scan time	2
总测量时间/s run time	32
分辨率/u resolution	0.8
重复次数 replicate	3
校准方法 calibration method	同位素稀释 isotope dilution

表2 铕浓缩同位素及天然同位素丰度

Table 2 The abundance of the enriched and natural europium isotopes

同位素 isotope	丰度 abundance/ %	
	稀释剂 spike	天然同位素 natural
^{151}Eu	96.45	47.8
^{153}Eu	3.55	52.2

1.3 分析流路和操作方法

FI- ICP- MS 系统流路如图 1 所示, 表 3 给出了流动注射分离预浓集的操作程序。

表3 流动注射在线分离预浓集操作程序

Table 3 The operational procedure for flow injection separation and preconcentration

步骤 step	功能 function	阀位 valve position	t/s time	工作泵 active pump	传输介质 medium pumped	$v_{\text{流速}}/(\text{mL} \cdot \min^{-1})$ flow rate
1(a)	预填充 prefilling	注入 injection	10	P _A	S	4.0
2(b)	上柱 loading	上柱 loading	90	P _A	S	4.0
3(c)	淋洗 rinsing	上柱 loading	60	P _B	C	2.25
4(d)	洗脱 elution	注入 injection	90	P _B	E	1.5

1.4 样品处理

称取约 0.2 g 地质标准样品或 1 g 重晶石样品, 置于石墨坩埚中, 用称重法加入约 0.1 g $1.9642 \mu\text{g/mL}$ 的 ^{151}Eu 同位素稀释剂, 在电热板上烘干, 加入 5 g Na_2O_2 搅匀, 在高温炉上熔融, 冷却后放入 250 mL 烧杯中, 加 80 mL 水煮沸数分钟, 水提取, 过滤, 用 10 g/L NaOH 溶液洗烧杯及沉淀 5~6 次, 用 5 mL 6 mol/L HCl 溶解沉淀于原烧杯中, 再用热的 0.24 mol/L HCl 洗滤纸至约 50 mL。以下的操作分两种情况: ①将沉淀溶解液转移至 100 mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 准确用移液管移取 5 mL 于 10 mL 比色管中, 加入 1 mg/mL Ba 标准溶液 1 mL, 用 $\varphi=10\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调 pH 为 2~2.5, 然后用 0.01 mol/L HCl 定容至 10 mL(适用于标准物质)。②用 $\varphi=10\% \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调 pH 为 2~2.5, 然后用 0.01 mol/L HCl 定容至 100 mL(适合于重晶石)。

1.5 同位素稀释基本原理

见文献[8]。

2 结果和讨论

2.1 流动注射参数选择

2.1.1 采样酸度和流速

在离线方式中, P₅₀₇ 萃淋树脂在 pH 为 0~2.5 时可以定量吸附铕^[7,9]。用含 10 ng/mL Eu 的 0.001~0.2 mol/L HCl 上柱, 以 2.5 mL/min 的流速实验, 过柱流出液中 Eu 信号随上柱酸度的变化如图 2 所示, 上柱酸度为 0.001~0.01 mol/L HCl 时, P₅₀₇ 树脂微柱能够 100% 吸附 Eu, 这与离线操作时的结果是一致的。为便于操作, 选择 0.01 mol/L HCl 作为上柱酸度。

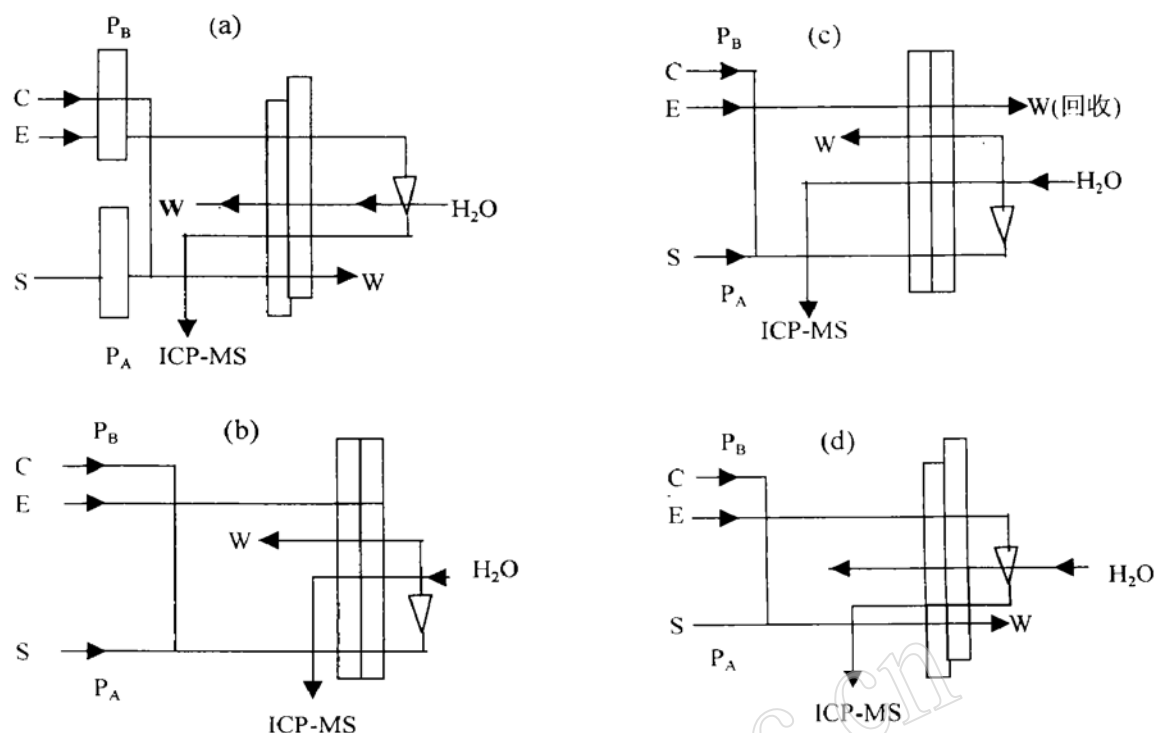


图1 流动注射在线分离预浓集系统与 ICP-MS 在线联用图

Fig. 1 Manifold and operating sequence for the on-line microcolumn separation and preconcentration system coupled to ICP-MS

P_A —pump A, P_B —pump B, C—carrier (0.01 mol/L HCl); E—eluent (1 mol/L HCl); S—sample.

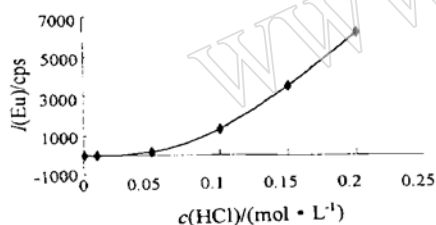


图2 上柱流出液中 Eu 信号强度与上柱酸度的关系

Fig. 2 The relationship between the relative intensity of Eu in the loading waste and the loading acidity

$\rho(\text{Eu}) = 50 \mu\text{g/L}$

实验了 1~5 mL/min 的上柱流速, 上柱流出液和洗脱液中 Eu 的信号(扣除背景值)与流速的关系如图 3 和图 4 所示, 上柱流速为 1~4 mL/min 时, 上柱流出液中的 Eu 无明显信号, 流速高于 4 mL/min 时 Eu 信号稍变明显; 洗脱液中 Eu 的信号随流速的增大而增强, 当流速超过 4 mL/min 时, Eu 信号略降低, 说明当流速超过 4 mL/min 时, 微柱吸附效率开始出现稍微降低。但同位素稀释法定量不要求对样品进行定量回收, 在高流速(5

mL/min) 时, 虽然柱子吸附效率稍有降低, 但总的分析物在微柱上的吸附量是增加的, 可使浓集因数增加。因此, 选择 5 mL/min 的上柱流速。

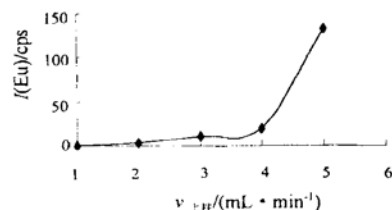


图3 上柱流出液中 Eu 信号强度与上柱流速的关系

Fig. 3 The relationship between the Eu relative intensity and the loading flow rate

$\rho(\text{Eu}) = 50 \mu\text{g/L}$

2.1.2 洗脱酸度和流速

在离线方式中为提高洗脱速度经常利用 6 mol/L HCl 来洗脱^[7,9], 在线条件下试验了 0.25~5 mol/L HCl 的洗脱酸度, 洗脱液中 Eu 信号强度随洗脱酸度变化如图 5 所示, 随着洗脱酸度提高, Eu 信号强度先增强, 洗脱速度增加; 当酸度达到 1

mol/L HCl 后,洗脱酸度再提高,检测到 Eu 的信号强度变化不大,同时,酸度增加对洗脱速度的影响也不明显。考虑到酸度过大会对采样锥和截取锥造成侵蚀,同时兼顾灵敏度和其他稀土元素的洗脱要求,选择 2 mol/L HCl 作为洗脱酸度。

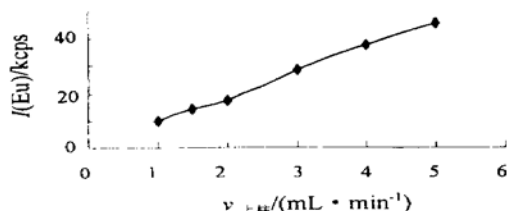


图4 洗脱液中 Eu 信号强度与上柱流速的关系

Fig. 4 The relationship between the relative intensity of Eu in the eluate and the loading flow rate

$\rho(\text{Eu}) = 10 \mu\text{g/L}$

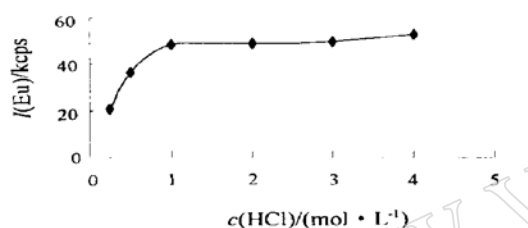


图5 Eu 信号强度与洗脱酸度的关系

Fig. 5 Relationship between the Eu relative intensity and the elution acidity

试验了 1.00~5.00 mL/min 的洗脱流速,洗脱液中 Eu 信号强度随着流速的提高而逐渐降低(图6),这可能是由于随流速升高,洗脱液和树脂的接触时间逐渐缩短,洗脱效率降低,同时溶液的雾化效率下降也可能是一个原因。因此应该选择 1.0 mL/min 做为洗脱流速,但为保证一定的分析速度,选择 1.5 mL/min 作为洗脱流速。

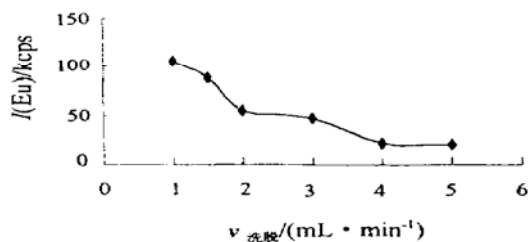


图6 Eu 信号强度与洗脱液流速的关系

Fig. 6 Relationship between the Eu relative intensity and the elution flow rate

2.1.3 采样时间

对在线分离预浓集来说,在柱容量允许的范围内,采样时间越长,吸附在柱子上的分析物越多,预浓集系数越高,但这将以牺牲分析速度为代价,一般在线分离预浓集操作中的采样时间都是浓集因数和分析速度之间的折中选择。在选定流速和酸度下做采样时间实验,其采样时间对浓集效果的影响如图7所示,在 20~150 s 采样时间内,Eu 的洗脱强度随采样时间的增加基本上呈线性增加。兼顾浓集因数和分析速度两种因素,选择 90 s 的采样时间。

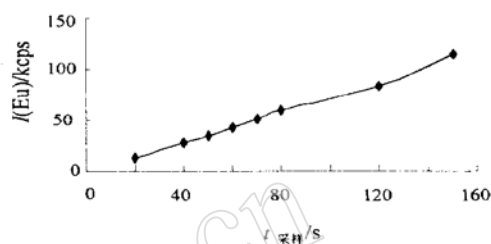


图7 Eu 灵敏度与采样时间的关系

Fig. 7 Relationship between the Eu relative intensity and sampling time

2.1.4 清洗时间

样品上柱后残留在柱子上的溶液可能含有大量的溶解盐类和干扰物(本实验中为 Ba),如果将这些残留物和分析物一同引入 ICP-MS,会堵塞采样锥,并且产生干扰。因此在洗脱前引入一个柱清洗步骤来除掉柱子上残留的基体和干扰物。分别用 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 Ba(与加 Ba 标准物质含 Ba 量相当),酸度为 0.01 mol/L HCl 的溶液和不加同位素稀释剂的重晶石样品消解液作清洗试验,在利用 0.01 mol/L HCl 作为清洗液时,两种溶液的清洗曲线如图8所示,根据图8分别选择 50 s 和 120 s 的清洗时间。

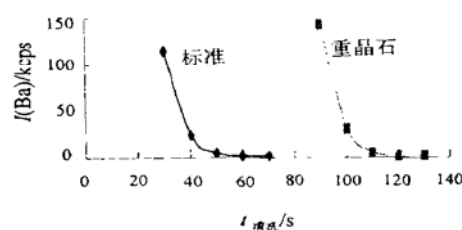


图8 重晶石和加钡标准样品中 Ba 的清洗曲线

Fig. 8 Rinsing curves for barite and standard samples with added barium

2.1.5 预浓集因数和柱寿命

计算洗脱阶段最大峰面积与其相邻两点平均值与同样的进样速度直接进样测定同一浓度标准溶液所得峰面积的比值即得预浓集因数。本方法得到 Eu 的预浓集因数为 16。实验条件下, P₅₀₇ 树脂微柱的寿命为 50~70 次。

2.2 电感耦合等离子体质谱参数选择

2.2.1 最佳同位素稀释比选择和质量歧视校正

同位素比的准确测定对 ID-ICP-MS 分析的结果起着关键作用, 选择适当的稀释比对同位素比的准确测定具有重要影响。同位素稀释分析中掺入的稀释剂的量应使在加入稀释剂后两个同位素的强度比接近 1, 以使背景计数的影响最小化, 从而获得最佳精度; 加入稀释剂的量应使所得目标同位素比接近两个同位素天然丰度比和在浓缩同位素中丰度比的几何平均值, 以使误差随同位素稀释公式的扩散系数最小^[10]。根据文献[10]的公式作误差扩散系数和同位素比的关系图, 如图 9 所示, 选择 0.1~0.5 作为 $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ 的目标同位素比范围, 并且使所测同位素比尽量接近 $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ 在天然同位素中比值和浓缩同位素中比值的几何平均值 ($R = 0.2$), 以使误差扩散系数最小。

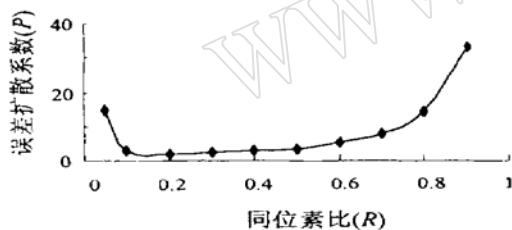


图9 误差扩散系数与同位素比的关系

Fig.9 Error magnification factor (P) against the ratio for reference to spiked isotope (R)

利用文献[11]的公式对质量歧视进行校正, 由于 POEMS 没有与流动注射仪实现等时控制, 质量歧视校正时使用了连续雾化条件下测得的质量歧视因子, 为避免由于仪器不稳定造成误差, 通过作质量歧视因子长短期稳定性研究, 最后确定每两个小时测定一次质量歧视因子。

2.2.2 积分时间

因为流动注射信号瞬时性的特点和 ICP-MS 多元素(同位素)顺序扫描的矛盾, 加上 POEMS 没有与流动注射系统实现等时控制, 本实验中积分

时间的选择对 FI-ICP-MS 分析非常重要。同位素比的精度随着积分时间的增加先变好后变差(图 10)。如图 11 所示, 随着积分时间的增加, Eu 信号强度逐渐变小。综合考虑信号强度和同位素比精度两方面的因素, 在保证同位素比精度的情况下尽量提高灵敏度, 选择 0.5 s/u 的积分时间。

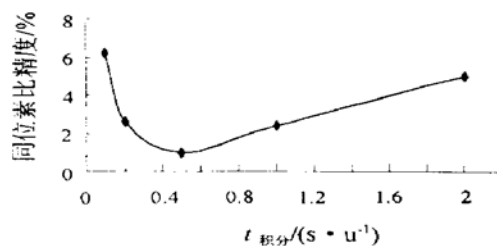


图10 $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ 同位素比精度与积分时间的关系

Fig.10 Relationship between the precision of $^{153}\text{Eu}/^{151}\text{Eu}$ isotopic ratio and the integration time

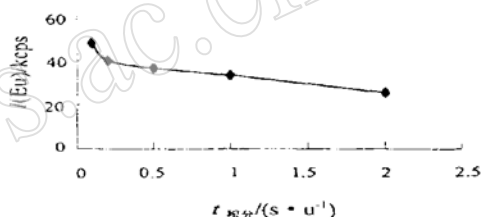


图11 Eu 灵敏度与积分时间的关系

Fig.11 Relationship between the relative intensity of europium and the integration time

2.2.3 干扰研究

$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 和 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 分别对 ^{151}Eu 和 ^{153}Eu 产生干扰, 当 $m(\text{Ba}):m(\text{Eu}) > 200$ 时^[8], 干扰开始比较明显。本实验中, 经过柱分离并清洗后, Ba 的计数都在 1 000~2 000, 在选定实验条件下用 ^{135}Ba 和 ^{137}Ba 测得 Ba 的氧化物产率分别为 0.13% 和 0.15%; 经过分离预浓集后, Eu 的计数率都大于 10 000 cps, BaO 形成的干扰可以忽略不计。为进一步研究对 BaO^+ 分离后, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ 对 $^{151}\text{Eu}^+$ 和 $^{153}\text{Eu}^+$ 的干扰, 将不加稀释剂的样品 (GBW 07108、GBW 07403、GBW 07308) 溶液按样品分析程序, 过柱检测, 测得同位素比和标准值基本一致, 进一步验证了该在线分离预浓集方法的有效性。

2.3 分析方法可行性的验证

将处理后的地质标样 GBW 07108(岩石)、

GBW 07403(土壤)、GBW 07308(水系沉积物)各5份上机检测,结果如表4所示。测得的结果与标准值保持一致,证明所拟方法可行。分别向石墨坩埚中加入大约相当于样品测定时1/20量的同位素稀释剂,其他同样品制备,制备空白溶液,在线检测10次,结果的标准偏差的3倍所相当的浓度值即为方法的检出限,该方法的检出限为22 ng/L。

2.4 样品分析

碱熔湘66重晶石样品1g,用所建立的方法进行分析,并加入0.100 μg Eu作加入回收实验,结果如表5所示。

表4 地质标准样品分析结果

Table 4 Analytical results of Eu in geological standard samples

样品 sample	$w(\text{Eu})/10^{-6}$				RSD/%
	标准值 standard	测定值 found	平均值 average		
GBW 07108	0.51 ± 0.07	0.51 0.44 0.49 0.43 0.42	0.46		8.7
GBW 07403	0.72 ± 0.06	0.68 0.66 0.78 0.75 0.72	0.72		6.9
GBW 07308	0.56 ± 0.08	0.59 0.53 0.62 0.50 0.52	0.55		9.2

表5 重晶石测定结果

Table 5 Analytical results of Eu in barite

$w(\text{Eu})/10^{-6}$				回收率 R/%
测得值 found	平均值 average	$m_{\text{回收}}/\mu\text{g}$	$w(\text{Eu})/10^{-6}$	
0.056		0.082	0.144	82
0.063		0.088	0.150	88
0.064	0.062	0.098	0.160	98
0.067		0.086	0.148	86
0.062		0.092	0.154	92

2.5 存在问题

本方法较常规离线方法快速、简便,避免了冗长的样品预处理,适合测定钡含量比较高的样品中低含量的Eu。但本方法中由于洗脱和清洗速度较慢,影响了分析速度(12~14样/h),明显低于其他流动注射在线分离预浓集方法,有待进一步改进。

3 参考文献

- [1] Vicente O, Padró A, Martínez L, et al. Determination of Some Rare Earth Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Flow Injection Preconcentration[J]. *Spectrochimica Acta Part B*. 1998, 53(9): 1281—1287.
- [2] Zhu W, de Leer E W R, Kennedy M, Alaerts G J F R. Study of the Preconcentration and Determination of Ultratrace Rare Earth Elements in Environmental Samples with an Ion Exchange Microcolumn[J]. *Fresenius' J Anal Chem*. 1998, 360: 74—80.
- [3] Yan X-P, Kerrich R, Hendry M J. Flow Injection On-line Group Preconcentration and Separation of (ultra) Trace Rare Earth Elements in Environmental and Geological Samples by Precipitation Using a Knotted Reactor as a Filterless Collector for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination[J]. *J Anal At Spectrom*. 1999, 14(2): 215—221.
- [4] Yang C Y(杨朝勇), Wu X H(吴熙鸿), Gu S(谷胜), et al. Hyphenation of C₁₈ Gel Silica Column and Flow Injection with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Its Application on the Seawater Analysis[J]. *Chinese J Anal Chem*(分析化学). 2001, 19(3): 283—286.
- [5] Elwaer A R, Mcleod C W, Thompson K C. On-line Separation and Determination of Bromate in Drinking Waters Using Flow Injection ICP Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*. 2000, 72(22): 5725—5730.
- [6] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[M]. Blackie, Glasgow, 1992. ch 6.
- [7] Sun Y L(孙亚莉), Yin N L(殷宁万), Yuan X H(袁玄晖). Application of ID-ICP-MS to the Determination of Trace Samarium, Europium and Gadolinium[J]. *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试). 1995, 14(1): 15—20.
- [8] Jarvis K E. Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*. 1989, 4(7): 563—570.
- [9] Zhang H Z(张海政), Yan X(阎欣), Wang X L(王秀丽), et al. Determination of Ultratrace REE in Seawater by ICP-MS with Extractive Chromatographic Separation and Preconcentration[J]. *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试). 1997, 16(3): 201—206.
- [10] Li B, Sun Y L, Yin M. Determination of Cerium, Neodymium and Samarium in Biological Materials at Low Levels by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*. 1999, 14(12): 1843—1848.
- [11] Mota J P V, Campa M R, Alonso J I, et al. Determination of Cadmium in Biological and Environmental Materials by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Effects of Flow Sample Introduction Methods[J]. *J Anal At Spectrom*. 1999, 14(2): 113—120.

Determination of Europium by ID-ICP-MS after On-line Separation and Preconcentration

LÜ Yuan-qi^{1,2}, YIN Ming¹, LI Bing¹

(1. National Research Centre of Geoanalysis, Beijing 100037, China;

(2. The Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: A method for the determination of europium by ID-ICP-MS after on-line separation and preconcentration with P₅₀₇ microcolumn was developed. The enrichment factor is 16 with sample consumption of 7.5 mL. Validity of the method was examined by the determination of europium in geological standard reference materials. The results are in good agreement with certified values with precision of 6.9% ~ 9.2% RSD ($n = 5$). To further verification of the validity of this method, a barite sample has been determined and the recovery is 82% ~ 98%. The detection limit of this method for europium is 22 ng/L.

Key words: europium; isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS); P₅₀₇; on-line separation and preconcentration

书 讯

《岩石矿物分析》(第三版)征订启事

《岩石矿物分析》(第一分册)系地质矿产部组织 30 多位岩矿分析专家历时数年修订编纂的。本书第三版除保留了第二版中目前仍广泛使用的分析方法外,又增加了许多新技术和新方法,并补充了大量新的科研成果。全书分 56 章及附录,内容包括分析误差、样品制备、各种岩石、黑色金属、有色金属、稀有稀散金属、贵金属矿石、岩盐、天然卤水及盐水的化学成分分析方法,以及非金属矿化学成分分析和物理化学性能测试方法,还包括各种单矿物分析和有色金属矿石物相分析方法。几乎涉及我国所有矿种和元素周期表中所有元素(不包括惰性气体及除铀、钍以外的锕系元素),每个元素有两种以上分析方法,包括重量、容量、光度、极谱和原子吸收等,介绍了各种常量、微量、痕量分析方法。

本书内容丰富,实用性强,是岩石矿物分析的“百科全书”。本书发行后受到地质、矿山、商检、环保等行业的广大分析测试工作者及相应专业科研院所、大专院校的科技工作者好评。现尚有少量存书,欢迎订购。

《岩石矿物分析》(第一分册,第三版)165 万字,1100 页,大 16 开,精装,每册定价 50 元(1991 年价);邮寄每册加 10 元的包装邮寄费。欲购者请与《岩矿测试》编辑部联系;书款信汇、邮汇均可。款到发书,开发票。

《岩矿测试》编辑部地址:北京百万庄大街 26 号国家地质实验测试中心 邮编:100037

联系人:朱敏

电话:(010) 68326148

传真:(010) 68326114

E-mail: ykcs_zazhi@163.com