

Eu(III)-TLA 体系的荧光增强及其 在测定痕量铕中的应用

杜晓霞, 刘志国, 罗 婕, 赵学辉

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用荧光光谱对比法, 研究了 Eu^{3+} 在偏苯三甲酸 (TLA) 为配体的水溶液中的荧光增强效果。研究表明, 在 pH 值为 6.3 的水溶液中, 偏苯三甲酸的敏化可使 Eu^{3+} 荧光强度提高 3 个数量级; 有表面活性剂 TritonX-100 存在时, 稀土 La^{3+} 能使 Eu^{3+} -TLA 体系的荧光强度进一步增大约 2 个数量级。采用分子内、分子间能量传递模式解释了该体系在不同测试条件下的共发光机理。在最佳测定条件下, 当 Eu^{3+} 浓度在 $6.7 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 的范围内时, 其浓度与 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100 体系的荧光强度呈线性关系, 且 Eu^{3+} 在该体系中的检出限达到了 $8.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ 。

关键词: 分析化学; 荧光增强; 共发光; 偏苯三甲酸; 铕

中图分类号: O614.33+8; O656.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9833(2010)04-0051-05

Fluorescence Enhancement of Europium(III)-Trimellitic Acid System and Its Application to the Determination of Europium

Du Xiaoxia, Liu Zhiguo, Luo Jie, Zhao Xuehui

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: By the method of comparative analysis of fluorescence spectra, fluorescence enhancement of europium(III) was studied in aqueous solution with trimellitic acid (benzene-1, 2, 4-tricarboxylic acid (TLA)) as ligands. The results showed that the ligand sensitized improved the fluorescence intensity three orders of magnitude in aqueous solution at pH 6.3, and with surfactant TritonX-100 in aqueous solution at pH 6.7, rare earth La^{3+} increased the fluorescence intensity furtherly about two orders of magnitude. Both intermolecular and intra molecular energy transfer modes were applied to explain the cofluorescence mechanism of the system under the different test conditions. In the optimum determining conditions, when Eu^{3+} concentration was in the range of $6.7 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$, it had a linear relation with the fluorescence intensity of Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100 system, and the limit of Eu^{3+} in the system was detected to be $8.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$.

Keywords: analytical chemistry; fluorescence enhancement; cofluorescence; trimellitic acid; europium

0 引言

稀土离子在水溶液中的荧光增强研究一直是痕量分析中非常活跃的研究领域^[1]。一般来说, 稀土离子的荧光增强可通过配体敏化取得, 其发光机理是: 有

机配体首先吸收紫外光, 然后通过配体三重态把吸收的能量传递给稀土离子, 从而使稀土离子发射出它的特征荧光。常见配体主要有 β -二酮类^[2-4]与芳香羧酸类, 对于芳香羧酸类稀土配合物体系的荧光增强研

收稿日期: 2010-04-22

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (08JJ5036), 湖南省教育厅科研基金资助项目 (08C057)

通信作者: 赵学辉 (1967-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事稀土发光材料方面的研究和开发工作,

E-mail: xuehuizhao2008@126.com

究,主要有西北师范大学的 Zhao G. H.和 Gao J. Z.等学者做了较多的工作^[1,5-7]。加入协同配体也能较大地提高稀土配合物体系的荧光强度^[8-9],主要的协同配体有邻菲罗啉、三苯基氧化磷、磷酸酯类与亚酚类。这些协同配体能在稀土配合物周围聚集,并形成较弱的配键,并将稀土配合物与溶剂分子有效地隔离开来,从而减少稀土配合物向溶剂传递能量,因为处于激发态的稀土离子易以非辐射的形式将能量传递给高频振动的 O—H 与 C—H 键。

另一种增强稀土配合物荧光强度的方法是使用光惰性稀土离子,如 La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} 等^[10-15]。使用光惰性稀土离子替代稀土发光中心离子,从而使发光体系荧光显著增强的现象被称作共发光效应。就 β -二酮类单核配合物而言,其共发光效应已被广泛研究,如: $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TPPO}_2$ ^[10], $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ ^[11] 与 $\text{Eu-Benzoylacetone-Phen}$ ^[14]。

最近,一些研究报道了在 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 存在下,均苯三甲酸、对苯二甲酸等配体能使 Tb^{3+} 的荧光大大增强^[1,5-7,16],然而尚未见文献报道 Eu^{3+} -偏苯三甲酸体系的荧光性质。本研究在探讨了 Eu^{3+} -TLA 体系发光性质的基础上,进一步研究了该体系与稀土 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 形成异多核配合物体系的共发光性质,并通过对该体系测定条件的优化,改善了体系的检测限与灵敏度,增强了体系的稳定性;且用此优化体系测定了合成试样中的痕量铕(III),得到了较为满意的结果。

1 实验部分

1) 荧光测试:采用 Hitachi-850 型荧光分光光度计(日本日立)。

2) pH 值的测定:采用 pHs-3 型酸度计(上海分析仪器厂)。

3) 铕、钆、钇、镧离子的标准溶液:采用盐酸溶解氧化物(纯度 > 99.99%,江西南方稀土所),并小心加热至近干,分别用蒸馏水稀释配成 1.0×10^{-2} mol/L 的储备液,并用 EDTA(ethylene diamine tetracetic acid) 标定。用适量的 NaOH 与蒸馏水将偏苯三甲酸(TLA)配成 1.0×10^{-2} mol/L 的储备液。上述溶液使用时可按需要用蒸馏水稀释。稀土离子浓度小于 1.0×10^{-5} mol/L 时,现用现配,避免因玻璃容器的吸附而引起实验误差。缓冲溶液为 pH=6.0 的 NaAc-HAc 溶液。偏苯三甲酸、氢氧化钠、盐酸、TritonX-100 均为分析纯。

4) 荧光强度测定:按测试需要,在 25 mL 比色管中依次加入一定量的稀土离子标准溶液,TLA, TritonX-100 与缓冲溶液。用蒸馏水稀释至 10 mL 刻度,摇匀,室温下静置 20 min。用 1 cm 石英荧光池取样,于最大激发处激发,记录 616 nm 处的相对荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 荧光激发与发射光谱

图 1 与图 2 分别为 Eu^{3+} (没有 TLA,浓度为 1×10^{-3} mol/L,设为体系 i)、 Eu^{3+} -TLA-TritonX-100 (其中 Eu^{3+} 浓度为 6×10^{-6} mol/L, TLA 浓度为 2×10^{-4} mol/L,设为体系 ii) 与 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100 (其中 Eu^{3+} 浓度为 6×10^{-8} mol/L, La^{3+} 浓度为 2.5×10^{-4} mol/L, TLA 浓度为 2.5×10^{-4} mol/L,设为体系 iii) 在最佳测定条件下的荧光激发与发射光谱。

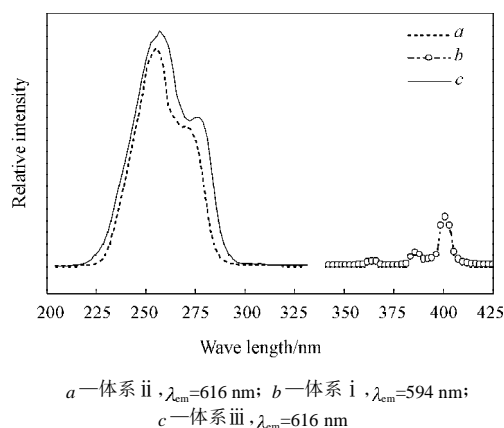


图 1 激发光谱

Fig. 1 Excitation spectra

从图 1 可以看出, Eu^{3+} , Eu^{3+} -TLA-TritonX-100 与 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100 体系的最佳激发光波长分别约为 394, 260, 262 nm。 Eu^{3+} 在水溶液中的激发光谱与 Eu^{3+} 在 TLA 配体存在时激发光谱是完全不同的,而有 TLA 配体存在下的 2 个体系的激发光谱基本相同。由此可知,最佳激发光波长 260 nm 与 262 nm 主要源于配体 TLA 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。配体 TLA 将吸收的能量传递给稀土 Eu^{3+} , 导致 Eu^{3+} 荧光发射增强。

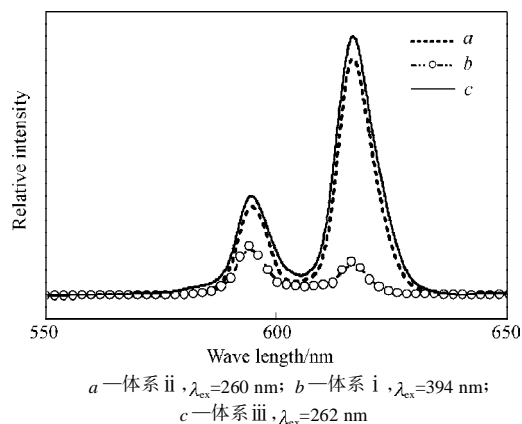


图 2 发射光谱

Fig. 2 Emission spectra

从图 2 可看出, 3 个体系的荧光发射峰相似, 均为 Eu^{3+} 的特征发射峰。荧光发射峰 594 nm 和 616 nm 分别

对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 与 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁。尽管从荧光发射光谱图上看, 各体系在最佳测定条件下, 相对荧光发射强度具有可比性, 但由于各自的浓度不同, 通过对比浓度可知, 配体 TLA 的敏化可使 Eu^{3+} 的荧光强度增大约 3 个数量级; 因此偏苯三甲酸是一类敏化 Eu^{3+} 荧光的较优秀配体。

2.2 溶液酸碱度的影响

溶液的酸碱度对各体系的荧光强度影响显著。在 TLA, La^{3+} 的浓度分别为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, TritonX-100 的质量分数为 0.1 % 的条件下, Eu^{3+} 在 616 nm 处的荧光强度与 pH 的关系如图 3 所示。

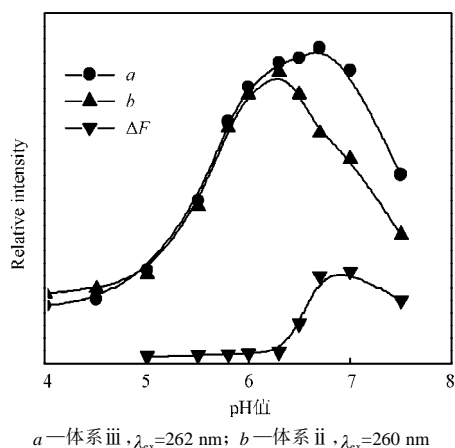


图 3 pH 对各体系荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of pH on the fluorescence intensity of systems

从图 3 可看出, 溶液的 pH 值小于 5.0 时, 体系 ii 与体系 iii 的荧光强度都较弱, 这主要是因配体 TLA 随着溶液酸碱度的增大电离程度减少, 加上稀土离子的配位能力降低, 从而导致体系荧光强度降低。2 个体系的最佳 pH 值是不同的, 体系 ii 与体系 iii 的最佳 pH 值分别在 6.0~6.5 与 6.5~7.0 范围内, 对于体系 iii, 进一步的实验选择 pH 值为 6.7。在溶液 pH 值大于 7.5 时, 由于稀土离子水解而难与 TLA 配位, 导致体系的荧光强度也较低。从图 3 还可知, 随着 pH 值的增加, $\Delta F (F_a - F_b)$ 增加, 共发光 La^{3+} 的加入导致体系的最佳 pH 值向较大的方向移动。另外, $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH}$, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, NaAc-Hac , NaAc-HAc 是上述体系较好的缓冲溶液。

2.3 共发光稀土离子浓度的影响

La^{3+} , Gd^{3+} 和 Y^{3+} 对体系 ii 荧光强度的影响见图 4 与表 1。

从图 4 可知, 保持溶液的 pH 值为 6.7, TLA 的浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, Eu^{3+} 的浓度为 $6.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 时, La^{3+} 的最佳浓度在 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 附近。TLA 的浓度变化对 La^{3+} 的最佳浓度选择有较大影响, La^{3+} 的最佳浓度随 TLA 浓度增大而增大。进一步试验选择 TLA 的浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, La^{3+} 的浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。各共发光稀土离子的最佳浓度及其对应的 pH 值与增敏

倍数见表 1。

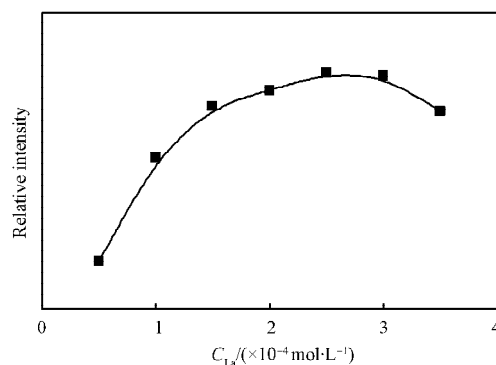


图 4 La^{3+} 浓度对体系 ii 荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of La^{3+} concentration on the fluorescence intensity of system ii

表 1 共发光离子对体系 ii 荧光强度的影响

Table 1 Effect of cofluorescing ions on the fluorescence intensity of system ii

离子	C_{Ln} / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH	λ_{ex} / nm	Relative enhancement / times
La^{3+}	2.5×10^{-4}	6.7	262	107.4
Gd^{3+}	3.0×10^{-4}	6.7	260	96.7
Y^{3+}	2.5×10^{-4}	6.5	259	73.8

从表 1 可知, 共发光 La^{3+} , Gd^{3+} 在约 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的浓度对体系 ii 具有较强的荧光增强效果, 而 Y^{3+} 的增强效果相对较差。在 3 种光学惰性稀土离子当中, 以 La^{3+} 的共发光效果最好, La^{3+} 能使体系的荧光强度增大约 2 个数量级。此外, 光学惰性离子的加入使体系的最佳 pH 稍有增大。

2.4 TLA 与 TritonX-100 浓度的影响

对于体系 ii, 取 Eu^{3+} 的浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, pH 值为 6.3; 对于体系 iii, 取 Eu^{3+} 的浓度为 $6.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, La^{3+} 的浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, pH 值为 6.7, 测定 TLA 与 TritonX-100 浓度对 2 体系荧光强度的影响。结果见图 5 与图 6。

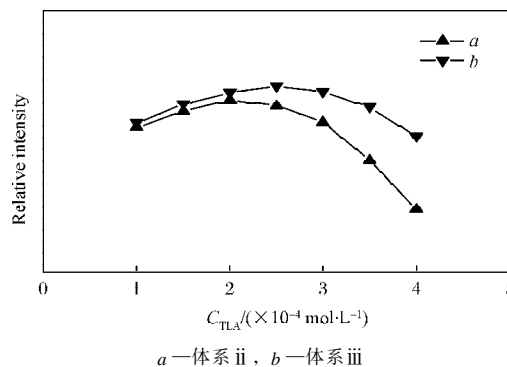


图 5 TLA 浓度对体系荧光强度的影响

Fig. 5 Effect of TLA concentration on the fluorescence intensity of systems

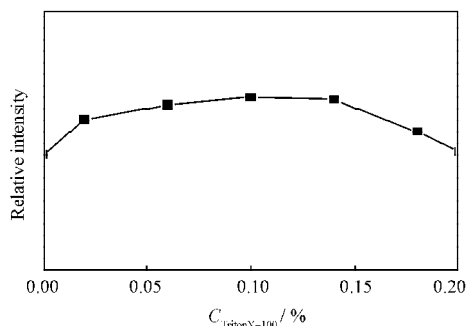


图6 TritonX-100质量分数对体系Ⅲ荧光强度的影响

Fig. 6 Effect of TritonX-100 mass fraction on the fluorescence intensity of system Ⅲ

从图5与6可知,TLA在 $1.5 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mol/L的浓度范围内,对 Eu^{3+} 的荧光具有较强的敏化作用,TritonX-100的最佳质量分数范围为0.05%~0.15%,TritonX-100在此浓度范围内对体系具有较好的稳定作用。实验选择TritonX-100质量分数为0.1%,TLA的浓度为 2.5×10^{-4} mol/L作进一步实验。

2.5 工作曲线与检出限

由于偏苯三甲酸配体的敏化与 La^{3+} 的共发光效应使得 Eu^{3+} 荧光强度显著提高,因此体系Ⅲ可用来测定痕量钬(Ⅲ)。实验结果表明, Eu^{3+} 的浓度在 $6.7 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L范围内与体系Ⅲ的荧光强度呈线性关系,线性方程为 $F=1.430+4.73 \times 10^7 C_{\text{Eu}}$ (F 为相对荧光强度, C_{Eu} 为 Eu^{3+} 浓度)。在最佳测定条件下, Eu^{3+} 在体系Ⅲ中的检出限达到 8.0×10^{-9} mol/L。

2.6 合成试样的测定

在 5.0×10^{-7} mol/L的 Eu^{3+} 溶液中,加入10倍浓度的其他稀土离子作为待测试样,结果见表2。

表2 合成试样中 Eu^{3+} 的测定

Table 2 Determination of Eu^{3+} in synthetic samples

Added Eu (/mol · L ⁻¹)	Foreign substances	Average value (/ × 10 ⁻⁷ mol · L ⁻¹)	Recovery (n=5)/%	RSD (n=5)/%
5.0×10^{-7}	Tb	5.27	105.4	3.75
5.0×10^{-7}	Dy	4.93	98.6	1.38
5.0×10^{-7}	Y	5.14	102.8	2.76
5.0×10^{-7}	Gd	5.16	103.2	2.97
5.0×10^{-7}	Lu	4.97	99.4	1.23
5.0×10^{-7}	Yb	5.05	101.0	1.32
5.0×10^{-7}	Yb Gd Y	5.09	101.8	2.09
5.0×10^{-7}	Tb Lu Dy	5.12	102.4	2.44

实验结果表明,通过对 Eu^{3+} -TLA体系测定条件的优化,可使该体系检测限降低,用此优化体系测定 Eu^{3+} 的含量,测定结果可靠,回收率与精密度都较好。另外,在最优测定条件下,保持 Eu^{3+} 浓度为 5.0×10^{-7} mol/L测定其它稀土离子对体系Ⅲ荧光强度的影响。实验结果表明,在相对误差为 $\pm 5\%$ 的范围内,以下浓度倍数(相对于 Eu^{3+})的其它稀土三价离子对体系无明显干

扰:5倍的 Tb^{3+} , Ce^{3+} ;10倍的 Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} ;15倍的 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} ;20倍的 Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} ;30倍的 Yb^{3+} 与 Lu^{3+} 。

3 共发光机理

共发光的能量传递机理有分子内能量传递模式和分子间能量传递模式2种。就单核配合物而言,共发光的能量传递机理主要是分子间能量传递模式,这类配合物的共发光常在固体中被发现,尤其是以共沉淀方式生成的固体配合物中^[10-11],或者是能形成胶束的溶液环境中^[5]。由于分子间的能量传递只能在近距离配合物分子之间传递,因此,对于真溶液体系,由于配合物分子之间的距离较远而不存在共发光现象。就双核与多核配合物而言,共发光的能量传递可以通过分子内能量传递实现。

对于体系Ⅲ来说,在pH值较低的情况下,由于质子化结果的影响,致使体系中的TLA配体的配位能力较弱,从而导致体系不可能形成多核配合物。分子内能量传递模式不能解释其共发光机理。在本文的实验条件下,因上述体系中的能量捐体 La^{3+} (or Gd^{3+})-TLA的浓度是能量受体 Eu^{3+} -TLA浓度的1000~10000倍以上,每个受体配合物分子被捐体配合物分子所包围;而能量捐体 La^{3+} (or Gd^{3+})-TLA配合物分子中的光惰性稀土离子的4f轨道是全空(或半满)的稳定状态,TLA配体被激发的能量不能传递给光惰性稀土离子;加之在TritonX-100的胶束作用下,使得能量捐体与受体分子之间的距离非常近。在这种条件下,共发光的能量传递主要是通过分子间能量传递方式实现。

在pH值较高的溶液中,随着配体TLA的配位能力的增强,体系可能形成配位聚合物^[15]。主要表现在其体系容易出现微弱的浑浊现象,这可能是由于生成的配位聚合物的溶解度相对较少引起的;另外,在pH值较高的共发光体系中, $\Delta F(F_a - F_b)$ 随着pH值的增加而增加,共发光 La^{3+} 的加入导致体系的最佳pH值向较大的方向移动,这说明体系通过形成配位聚合物使分子内能量传递变成了可能,因此,共发光的能量传递机理主要是分子内能量传递模式。

4 结论

1) 偏苯三甲酸是一类敏化 Eu^{3+} 荧光的较优秀配体,它在pH值为6.3的水溶液中能使 Eu^{3+} 的荧光强度提高3个数量级。在表面活性剂TritonX-100存在下,稀土 La^{3+} 能使 Eu^{3+} -TLA体系的荧光强度进一步增大2个数量级,TritonX-100具有稳定测试体系的作用。

2) 对于 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100体系来说,在

pH值较低的情况下, 共发光的能量传递机理主要以分子间能量传递模式进行; 而在pH值较高的溶液中, 由于体系容易形成多核配合物, 因此, 共发光的能量传递机理主要是分子内能量传递模式。

3) 在最佳测定条件下, Eu^{3+} 的浓度在 $6.7 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的范围内与 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100体系的荧光强度呈线性关系, Eu^{3+} 在 Eu^{3+} - La^{3+} -TLA-TritonX-100体系中的检出限达到了 $8.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。

参考文献:

- [1] Zhao G H, Zhao J. Spectrofluorimetric Determination of Terbium(III) by Fluorescence Enhancement System of Tb^{3+} -TPA-TritonX-100 by La^{3+} [J]. Rare Met., 2003, 22 (2): 112-116.
- [2] Guo L, Li W X, Shi X Y, et al. Enhanced Luminescence of Rare-Earth $\text{Tb}(\text{III})$ by $\text{Tm}(\text{III})$ in Bis(Benzoylmethyl) Sulfoxide Complexes and Intra-Molecular Energy Transfer[J]. Journal of Luminescence, 2009, 129: 639-644.
- [3] Brito H F, Malta O L, Menezes J F S. Luminescent Properties of Diketonates of Trivalent Europium with Dimethylsulfoxide[J]. J. Alloys and Compounds, 2000, 300 (339): 336-339.
- [4] Maria C F, Claudia S T, Hermi F B, et al. Synthesis and Luminescent Properties of Supramolecules of β -Diketonate of Eu(III) and Crown Ethers as Ligands[J]. J. Solid State Chemistry, 2003, 171: 189-194.
- [5] Zhao G H, Zhao S G, Gao J Z, et al. Fluorescence of Enhancement of Terbium-Trimesic Acid-Cyclodextrin System by Zirconate and Its Application to the Determination of Terbium[J]. Talanta, 1997, 45: 303-308.
- [6] Zhao G H, Zhao S G, Gao J Z, et al. Sensitivity and Stability Induced by β -Cyclodextrin in the Fluorescence Analysis of Terbium(III) Ions Using Trimesic Acid[J]. Bull. Soc. Chim. Belg., 1997, 106: 197-203.
- [7] Zhao G H, Gao J Z, Zhao J, et al. Co-Fluorescence Enhancement System Based on Lanthanum(III) for Determination of Terbium(III)[J]. Rare Met., 1996, 5 (4): 267-271.
- [8] Maji S, Viswanathan K S. Ligand Sensitized Fluorescence of Eu^{3+} Using Naphthalene Carboxylic Acids as Ligands[J]. Journal of Luminescence, 2008, 128: 1255-1261.
- [9] Yang J H, Zhu G Y, Wu B. Enhanced Luminescence of the Europium/Terbium/Thenoyltrifluoroacetone/1,10-Phenanthroline/Surfactant System and Its Analytical Application[J]. Anal. Chim. Acta, 1987, 198: 287-293.
- [10] Zhao X H, Huang K L, Jiao F P, et al. Syntheses and Cofluorescence of Complexes of Eu(III)/Y(III) with Terephthalic Acid, 2-Thienyltrifluoroacetate and Trioctylphosphine Oxide[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society China, 2007, 17(3): 638-643.
- [11] Wang Z X, Shu W Y, Zhou Z C, et al. Fluorescence Properties and Application of Doping Complexes $\text{Eu}_{1-x}\text{L}_x(\text{TTA})_3\text{Phen}$ as Light Conversion Agents[J]. J. Cent. South Univ. Techn., 2003, 10 (4): 342-346.
- [12] Zhao X H, Huang K L, Jiao F P, et al. Syntheses and Applications of Eu(III) Complexes of 2-Thienyltrifluoroacetate, Terephthalic Acid and Phenanthroline as Light Conversion Agents[J]. J. Cent. South Univ. Techn., 2007, 14 (1): 62-67.
- [13] Yang J H, Ren X Z, Zhou H B, et al. Enhanced Luminescence of the Europium(III)-Dibenzoylmethane-Ammonia-Acetone System and Its Analytical Application to the Determination of Europium[J]. Analyst, 1990, 115: 1505-1510.
- [14] Yang J H, Zhou H B, Ren X Z, et al. Fluorescence Enhancement of the Eu-Tb-Benzoylacetone-Phenanthroline System[J]. Anal. Chim. Acta, 1990, 238: 307-312.
- [15] Panigrahi B S, Peter S, Viswanathan K S. Cofluorescence of Eu^{3+} in Complexes of Aromatic Carboxylic Acid[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1997, 53: 2579-2584.
- [16] Caro D L T M A, Gomez H A. Evaluation of the Terbium(III)-Sensitized Luminescence with Benzenepolycarboxylic Acids Determination of Terephthalic Acid in Drink Samples [J]. Analytica Chmica Acta, 2000, 407: 53-59.

(责任编辑: 廖友媛)