疏水性离子液体-聚苯胺固相微萃取涂层的电沉积制备及其在苯酚衍生物的气相色谱测定中的应用

艾佑宏^{a,b} 赵发琼^a 曾百肇^{*,a}

(^a 生物医学分析化学教育部重点实验室 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(^b 湖北大学化学化工学院 武汉 430062)

摘要 在 0.1 mol·L⁻¹ 苯胺+1.0 mol·L⁻¹ HNO₃ 水溶液中, 通过循环伏安法在涂有疏水性离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐的不锈钢丝上制备了新型离子液体-聚苯胺(IL-PANI)复合萃取涂层. 制得的 IL-PANI 涂层呈网状结构, 比表面积比 PANI 大, IL 则分散在 PANI 表面和网孔内. 以几种苯酚衍生物为目标分析物, 对所得萃取头的性能进行了考察. 在优化后的实验条件下, 对这些酚类化合物进行顶空固相微萃取-气相色谱检测, 其线性范围为 0.048~400 μg·L⁻¹, 检出限为 6.1~98 ng·L⁻¹ (S/N=3). 同一萃取头萃取五次的相对标准偏差(RSD)小于 5.5%; 多根萃取头平行萃取的 RSD 为 3.7%~12% (n=3). PANI-IL 涂层有良好的稳定性, 在使用 150 多次后萃取性能仅有很小的变化; 在温度高至 300 °C 时不分解. 与聚苯胺涂层相比, 其萃取效率更高.

关键词 电聚合; 固相微萃取; 苯酚衍生物; 离子液体; 聚苯胺

Electrochemical Fabrication of Hydrophobic Ionic Liquid-Polyaniline Composite Coating for Solid-Phase Microextraction and Its Application in the GC Determination of Phenolic Compounds

Ai, Youhong^{a,b} Zhao, Faqiong^a Zeng, Baizhao^{*,a}

(^a Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine (Ministry of Education), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(^b College of Chemistry & Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract A stainless steel wire was immersed in a hydrophobic ionic liquid (IL, *i.e.* 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), then was heated under an infrared lighter to make the viscous IL form an even and reproducible film on the steel wire. After that polyaniline (PANI) was electrodeposited on it from an aqueous solution containing 0.1 mol·L⁻¹ aniline and 1.0 mol·L⁻¹ HNO₃ through cyclic voltammetry. The potential range was -0.2~1.2 V (vs. saturated calomel electrode, SCE), the scan rate was 50 mV·s⁻¹ and the cyclic potential scan was repeated for 70 times. For the electrodeposition a conventional three-electrode system was adopted, including the IL coated stainless steel wire as working electrode, a platinum wire as counter electrode and a saturated calomel electrode as reference electrode. The resulting PANI-IL composite coating was rinsed with methanol and distilled water. Following this, it was conditioned in a electric furnace with nitrogen atmosphere at 90 °C for 30 min, at 250 °C for 150 min. When the obtained fiber was cool, it was fixed on a home-made device for solid-phase microextraction (SPME) with epoxy resin. The coating showed netlike structure, with smaller hole and larger surface area than that of PANI. Taking several phenolic derivatives (*i.e.* 2-chlorophenol, 2-methylphenol, 2,6-dimethylphenol, 2,4-dimethylphenol and 3-methylphenol) as models, the analytical performance of the fiber was investigated. Under the optimized conditions (*i.e.* extraction temperature: 60 °C; extraction time: 40 min; stirring rate: 600 r/min; NaCl concentration: 0.35 g·mL⁻¹; desorption time: 3 min; desorption temperature: 250 °C), when the phenols were determined by GC after headspace solid-phase microextraction with the fiber, the linear ranges were 0.048~400 μg·L⁻¹ with correlation coefficients above 0.99; the detection limits were 6.1~98 ng·L⁻¹ (S/N=3). The relative standard deviations (RSD) of chromatographic peak area were smaller than 5.5% for five successive measurements with single fiber, and the fiber to fiber RSD was 3.7%~12% for different phenols (n=3). The fiber also presented good stability and its extraction efficiency kept almost unchanged after being used for about 150 times; when the temperature was up to 300 °C it did not decompose. In comparison with PANI fiber, the PANI-IL fiber showed higher extraction capability. The PANI-IL fiber was successfully applied to the determination of phenols in waste water from a chemical factory.

Keywords electrochemical polymerization; solid-phase microextraction; phenols; ionic liquid; polyaniline

* E-mail: bzzeng@whu.edu.cn

Received August 11, 2012; published November 1, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the internet at <http://sioc-journal.cn>

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20975078, 21275112).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20975078, 21275112)资助.

1 引言

苯酚衍生物是重要的环境污染物, 它种类多, 来源广, 对生态环境和人体健康的危害大. 这类化合物的检测一般采用分光光度法^[1]、气相色谱法^[2]和高效液相色谱法^[3]. 对于含量低和基体组成复杂的试样, 在测定前尚需对试样进行预处理. 以往常用的预处理方法有液-液萃取和固相萃取等^[4], 后来发展起来的固相微萃取 (SPME) 技术由于具有操作简便、高效、环保等优点而受到青睐, 在酚类化合物的检测中得到广泛应用^[5-7]. 如 Meijias 等^[5]以二氧化硅纤维为基底直接涂渍聚乙二醇/二乙烯基苯涂层, 对酒类中易挥发的乙基苯酚和乙基苯酚等进行了测定, 其检测限为 $5 \sim 18 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 该萃取头对酚类的萃取效果优于聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 及聚丙烯酸酯 (PA) 等商用萃取头. 但由于是手工涂渍, 涂层的重现性、热稳定性和机械性能较差. 采用溶胶-凝胶法和电化学法等可在较大程度上克服这些缺点, 特别是用电聚合在金属丝表面制备涂层, 涂层易于控制、机械性能好, 所得萃取头柔韧耐用. Mousavi 等^[8]采用循环伏安法在铂丝上制备聚苯胺涂层, 对水样中几种挥发性酚类进行了检测, 取得了良好的效果. 但单一聚苯胺涂层的性能和应用仍有一定局限性.

离子液体 (IL) 具有不易燃、不挥发和溶解性能好等优点, 已被广泛用于分离分析等方面^[9-11]. 基于 IL 的 SPME 萃取头也有报道, 如 Liu 等^[12]将 IL 溶于二氯甲烷, 然后涂渍在不锈钢丝和石英纤维上, 率先制得了离子液体 SPME 涂层, 但这种涂层有流动性, 易流失, 且涂覆量少, 不能反复多次使用. 为了克服这些缺点, Kuei 等^[13]利用 Nafion 膜将 IL 固定到不锈钢丝上, 这在一定程度上增加了 IL 的固定量和涂层的稳定性, 萃取量也有所提高, 但每次萃取前都需对萃取头进行清洗. Anderson 等^[14,15]则采用了粘度更大的聚合离子液体来制备涂层, 并用键合的方法将聚合离子液体固定, 这样可使涂层的稳定性得到较大提高. Liu 等^[16]通过共价键合将聚合离子液体与二氧化硅结合, 所得萃取头既有好的化学稳定性又有较长的使用寿命. 最近, Zhao 等^[17]将亲水性 IL 加入苯胺溶液中, 然后在铂丝上电沉积 IL-聚苯胺 (IL-PANI) 复合涂层, 所得萃取头对胺类有较好的萃取效果. 通过这种方法制备含 IL 的涂层, IL 可均匀地分散到聚合物膜内, 既稳定, 又有大的表面积, 所得涂层的萃取效率和使用寿命都较高. 但疏水性 IL 难以通过此法引入, 而疏水性 IL 的稳定性和对某些物质的萃取效果会更好, 种类也更多, 它对电聚合过程的影响也会不一样. 因此对其进行进一步研究具有实际意义. 本文通过在不锈钢丝上直接涂渍疏水性 IL 构成一个 IL 微环境, 再在其上电聚合苯胺, 从而制得疏水性 IL-PANI 涂层, 并将其用于酚类化合物的萃取分析. 与自制的 PANI 萃取头相比, 该萃取头的萃取性能得到明显提高.

2 结果与讨论

2.1 离子液体-聚苯胺复合膜的表征

图 1 所示为 PANI 和 IL-PANI 膜的表面形貌, 两者均呈网状结构, 但 IL-PANI 膜的网孔较小, 较致密, 因此膜的表面积较大. 这与涂布在不锈钢丝表面的薄层离子液体所构成的粘度较大、疏水的微环境有关. 这种微环境有助于苯胺的电沉积, 从而使聚苯胺的微结构发生变化. 随着苯胺的聚合, 离子液体逐渐附着在网孔内和 PANI 表面而被分散和固载, 这些均有利于分析物的吸附萃取.

图 1 PANI (A) 和 IL-PANI (B) 涂层的扫描电镜图
Figure 1 SEM images of PANI (A) and IL-PANI (B) coatings

图 2 是 PANI, IL-PANI 及 IL 的傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 图. 与 PANI 相比, IL-PANI 的吸收峰的相对强度稍有变化, 对应于聚苯胺分子链中苯环和醌环振动的吸收峰 (1498 cm^{-1} 和 1592 cm^{-1} 处) 的强度变大^[18,19], 1383 cm^{-1} 处的吸收峰强度也变大, 这可能是由离子液体引起的. 但似无新的吸收峰出现, 这与 IL 的相对含量比较低及 IL 和 PANI 的吸收峰重叠有关. 此外, 这也表明, 除了离子液体后聚苯胺的分子结构基本没有变化, 但聚合过程受到了影响, 苯胺的聚合速度比没有 IL 时快, 聚苯胺纤维变得更细更致密.

图 2 PANI, IL-PANI 及 IL 的红外吸收光谱
Figure 2 FTIR spectra of PANI, IL-PANI and IL

2.2 IL-PANI 涂层的热稳定性

为考察 IL-PANI 涂层的热稳定性, 我们将萃取头插入气相色谱仪进样室, 在不同温度下记录基线. 实验结果表明, 当 IL-PANI 在高至 300°C 时空解析, 无涂层分

解产物峰出现,说明萃取头在 300 °C 仍保持稳定.但当温度升至 310 °C 时,IL-PANI 空解析产生色谱峰,表明 IL-PANI 开始分解释出产物.继续升高温度,峰增大,意味着 IL-PANI 的分解加快.这与电聚合苯胺的情况类似^[20],可见离子液体基本不影响其热稳定性.

2.3 HS-SPME 萃取条件的优化

2.3.1 萃取温度

如图 3 所示,IL-PANI 萃取头对所选的五种酚类物质的萃取量(即峰面积)随萃取温度升高而增大,在 60 °C 时,萃取量达到最大;继续升温,萃取量反而降低.可见,当萃取 40 min 时,选择在 60 °C 时萃取效果较好.萃取温度的这种影响与分析物在三相(涂层、顶空气相和样品溶液)间的分配比和扩散速度变化有关.升高温度,分析物挥发到气相的量增大,扩散速度也变快,因此涂层的萃取量增加.但涂层的吸附是放热过程,温度过高会使吸附量减少,此外,分析物在涂层 IL 中的分配比也会因温度太高而变小.结果,在高于一定温度时涂层对分析物的萃取量反而降低.

图 3 萃取温度对萃取量的影响. 萃取时间: 40 min; 搅拌速率: 600 r/min; NaCl 浓度: 0.35 g·mL⁻¹; 解析温度: 250 °C; 解析时间: 3 min; 苯酚衍生物浓度: 0.2 μg·mL⁻¹ 邻氯酚(2-CP)、2-甲酚(2-MP)、2,6-二甲酚(2,6-DMP)、2,4-二甲酚(2,4-DMP)和 0.4 μg·mL⁻¹ 3-甲酚(3-MP)

Figure 3 Influence of extraction temperature on extraction efficiency. Extraction time: 40 min; stirring rate: 600 r/min; NaCl concentration: 0.35 g·mL⁻¹; desorption time: 3 min; desorption temperature: 250 °C. The concentrations of phenols: 0.2 μg·mL⁻¹ for 2-chlorophenol (2-CP), 2-methylphenol (2-MP), 2,6-dimethylphenol (2,6-DMP), 2,4-dimethylphenol (2,4-DMP), and 0.4 μg·mL⁻¹ for 3-methylphenol (3-MP)

2.3.2 萃取时间

当萃取温度为 60 °C 时,这些酚类物质的萃取量随萃取时间的延长而增大,当萃取时间超过 40 min 时,所有组分的萃取量趋于稳定.综合考量分析时间和分析灵敏度,本实验选取的萃取时间为 40 min.

2.3.3 搅拌速度

搅拌溶液可促使分析物在液相中的扩散以及由液相向气相的扩散,从而影响萃取效率.这里随搅拌速率的增大,酚类物质的萃取量逐渐增大.当搅拌速率超过 600 r/min 时,磁子搅拌不稳定,溶液易溅湿萃取涂层,

实验的重现性受到一定影响.因此,本实验选择在搅拌速度为 600 r/min 条件下萃取.

2.3.4 NaCl 浓度对萃取量的影响

通过加 NaCl 来考察溶液离子强度的影响,发现 NaCl 浓度越大,萃取量也越大,因此,选择在近饱和的 0.35 g·mL⁻¹ NaCl 溶液中萃取,以获得较高的萃取效率.

2.3.5 溶液 pH 值对萃取量的影响

酚类物质在水溶液中显弱酸性,在较低 pH 值时,以中性分子形式存在,有利于萃取.从图 4 可知,在 pH 为 1~3 时萃取效果比较好,本实验选取的溶液 pH 值为 1.在酸性条件下萃取时,虽然 HCl 会挥发,但萃取是在密闭的萃取瓶内进行,少量 HCl 挥发对萃取影响很小.

图 4 溶液 pH 值对萃取量的影响

Figure 4 Influence of solution pH on extraction efficiency. Extraction temperature: 60 °C; other conditions as in Figure 3

此外,对解吸温度和解吸时间的影响进行了考察.当解吸温度低时,解吸时间比较长,引起色谱峰变宽;当解吸温度为 250 °C,解吸 3 min 可解析完全.进一步提高解吸温度,解吸速度变化不大,可能与所选分析物的沸点都不高有关.因此选择解吸温度为 250 °C;解吸时间为 3 min.

2.4 PANI 和 IL-PANI 萃取效率的比较

图 5 比较了自制的相同厚度的 PANI 和 IL-PANI 萃取头在相同条件下对水中酚类物质的萃取效果.可见,IL-PANI 萃取头的萃取效率明显优于 PANI 萃取头.这是因为 IL-PANI 萃取头表面积较大,且其中含有具较强萃取作用的离子液体,因此萃取容量较大.

2.5 IL-PANI 萃取头的稳定性

在实际中,萃取头的使用寿命是影响其应用的重要因素.对于多数的商用萃取头而言,其萃取效率受温度、有机溶剂、强酸及强碱的影响较大,因而萃取效率会随着萃取次数的增加而降低.这里我们对 IL-PANI 复合膜萃取头的稳定性进行了考察.结果表明,在经过 152 次萃取/解吸后,该萃取头的萃取率并没有明显的降低(图 6),说明该萃取头具有良好的耐用性.

图5 PANI与IL-PANI萃取头对酚类的萃取效率比较

Figure 5 Comparison of IL-PANI with PANI coating for the extraction of phenols. Other conditions as in Figure 4

图6 萃取率随萃取次数的变化

Figure 6 Variation of extraction efficiency with extraction times. Extraction time: 40 min; extraction temperature: 60 °C; stirring rate: 600 r/min; NaCl concentration: 0.35 g·mL⁻¹; desorption time: 3 min; desorption temperature: 250 °C

2.6 方法的评价

在优化实验条件下,以五种酚类化合物为例,对有关分析参数进行了测试,结果如表1所示.这些酚类物质的最低检测限为6.1~98 ng·L⁻¹ (S/N=3),线性范围为0.048~400 µg·L⁻¹.用同一萃取头平行萃取5次,得各组分色谱峰面积的相对标准偏差(RSD)均低于5.5%.在相同实验条件下制备3根IL-PANI萃取头进行平行测定,得各组分色谱峰面积的相对标准偏差为3.7%~12%.这表明该萃取头具有较好的重现性.与文献报道的用于检测酚类化合物的萃取头相比^[21,22],IL-PANI萃取头的灵敏度和重现性都较高.

2.7 实际样品分析

利用本方法对某工厂焦化车间废水进行了测定.图7所示为酚类标样及实际废水样经IL-PANI萃取头萃取后的GC图.由图可知,废水样中可能含有其中的四种酚类物质,它们的浓度为10.9~60.8 ng·mL⁻¹(见表2).在废水中加入酚类化合物标液,测得各化合物的加标回收率为85%~119%.

图7 标样(A)和实际废水样(B)的色谱图

Figure 7 Gas chromatograms of standard solution (A) (containing 200 ng·mL⁻¹ 2-CP, 2-MP, 2,6-DMP, 2,4-DMP and 400 ng·mL⁻¹ 3-MP) and wastewater sample (B) obtained by HS-SPME-GC-FID using IL-PANI fiber. Other conditions as in Figure 5

3 结论

通过在不锈钢丝表面涂离子液体后再进行电聚合,可方便地将疏水性离子液体用于电化学制备IL-PANI复合涂层.该涂层具有较细的网状结构,较高的比表面积,且固载有具萃取功能的离子液体,因此其萃取效率得到提高.由其对酚类化合物的萃取可见,它比PANI的萃取能力明显提高.这为将不同离子液体用于固相微萃取头的制备及电聚合膜的改性提供了一种新的方法,具有良好的应用前景.

4 实验部分

4.1 萃取操作方法

取10 mL去离子水于15 mL萃取瓶中,加入适量NaCl和搅拌磁子,调节溶液pH,再加入适量的标准溶液,用橡胶塞和铝盖将萃取瓶密封好,再置于恒温水浴磁力搅拌器上.待温度达到所需值时,将固相微萃取头暴露在萃取瓶顶空部位进行顶空萃取,萃取结束后,将萃取头收回保护针筒内,并迅速插入气相色谱气室解

表1 IL-PANI 固相微萃取头顶空固相微萃取-气相色谱分析酚类化合物的分析参数

Table 1 Analytical parameters for HS-SPME-GC determination of phenols with IL-PANI fiber

Analyte	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Correlation coefficient	LOD/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	
				One fiber $n=5$	Fiber to fiber $n=3$
2-CP	0.048~12.5	0.991	12	3.8	4.7
2-MP	0.78~400	0.995	49	5.5	8.6
3-MP	3.1~200	0.991	98	4.0	12
2,6-DMP	0.39~200	0.994	6.1	4.8	3.7
2,4-DMP	1.6~200	0.995	24	3.3	9.9

表2 IL-PANI 顶空固相微萃取-气相色谱测定废水中酚类物质的结果($n=3$)Table 2 Analytical results of waste water sample with HS-SPME-GC-FID using IL-PANI fiber ($n=3$)

Analyte	Found in waste water/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Added/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Found/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery/%
2-CP	10.9	50.0	70.8	119
2-MP	28.5	50.0	71.2	85
3-MP	60.8	100	172	111
2,6-DMP	nd ^a	50.0	46.5	93
2,4-DMP	14.1	50.0	57.2	86

^a nd: not detected.

吸 3 min, 进行色谱分离检测。废水样的测定方法与此相同。

4.2 聚苯胺-离子液体固相微萃取涂层的制备

切取 2 cm 长不锈钢丝(280 μm O.D.), 超声清洗后浸入疏水性 1-辛基-3-甲基咪唑-六氟磷酸盐中, 取出用红外灯烘烤使其表面形成均匀的 IL 薄层。以涂了 IL 的钢丝作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝为对电极, $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺+ $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 为电解液, 以 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率在 $-0.2\sim 1.2\text{ V}$ 电位范围内进行循环伏安扫描。扫描 70 圈后取出工作电极, 分别用甲醇和蒸馏水清洗, 晾干后置于管式电炉内老化: $90\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 30 min, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 老化 2.5 h。然后将此萃取头(即 PANI-IL)用高温环氧树脂粘在自制的固相微萃取手柄上。用类似方法制得聚苯胺萃取头。通过显微镜测得涂层厚约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

References

- [1] Tran, D. C.; Lacerda, S. H. D. *Anal. Chem.* **2002**, 74(20), 5337.
- [2] Zhou, F. R.; Li, X. J.; Zeng, Z. R. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 538(1-2), 63.
- [3] Sun, A. L.; Li, J.; Liu, R. M. *J. Sep. Sci.* **2006**, 29(7), 995.
- [4] Lu, X.; Zhao, X. J.; Ye, F.; Xu, G. W. *Chin. J. Chromatogr.* **1999**, 17(2), 131. (路鑫, 赵欣捷, 叶芬, 许国旺, 色谱, **1999**, 17(2), 131.)
- [5] Meijias, R. C.; Marin, R. N.; Moreno, M. D. G.; Barroso, C. G. *J. Chromatogr. A* **2003**, 995, 11.
- [6] Serot, T.; Lafficher, C. *Food Chem.* **2003**, 82, 513.
- [7] Llompart, M.; Lourido, M.; Landin, P.; Garcia-Jares, C.; Cela, R. *J. Chromatogr. A* **2002**, 963, 137.
- [8] Mousavi, M.; Noroozian, E.; Jalali-Heravi, M.; Mollahosseini, A. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 581, 71.
- [9] Xu, L.; Basheer, C.; Lee, H. K. *J. Chromatogr. A* **2007**, 1152(1-2), 184.
- [10] Jeannot, M. A.; Przyjazny, A.; Kokosa, J. M. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217(16), 2326.
- [11] Liu, J. F.; Chi, Y. G.; Jiang, G. B.; Chao, T.; Peng, J. F.; Hu, J. T. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1026(1-2), 143.
- [12] Liu, J. F.; Li, N.; Jiang, G. B.; Liu, J. M.; Jonsson, J. A.; Wen, M. J. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1066, 27.
- [13] Hsieh, Y. N.; Huang, P. C.; Sun, I. W.; Whang, T. J.; Hsu, C. Y.; Huang, H. H.; Kuei, C. H. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 557(1-2), 321.
- [14] Zhao, F.; Meng, Y. J.; Anderson, J. L. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1208(1-2), 1.
- [15] Zhao, Q. C.; Wajert, J. C.; Anderson, J. L. *Anal. Chem.* **2010**, 82(2), 707.
- [16] Pang, L.; Liu, J. F. *J. Chromatogr. A* **2012**, 1230, 8.
- [17] Zhao, F. Q.; Wang, M. L.; Ma, Y. Y.; Zeng, B. Z. *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218(3), 387.
- [18] Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 12496.
- [19] Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y. *Macromolecules* **1988**, 21, 1297.
- [20] Wang, Y. H.; Li, Y. Q.; Zhang, J.; Xu, S. F.; Yang, S. G.; Sun, C. *Anal. Chim. Acta* **2009**, 646, 78.
- [21] Alizadeh, N.; Zarabadipour, H.; Mohammadi, A. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 605, 159.
- [22] Djozan, D.; Bahar, S. *Chromatographia* **2003**, 58, 637.

(Cheng, B.; Lu, Z.)