催化动力学法检测白酒中乙醇的含量

白静*,朱冰,徐海云

(河南应用技术职业学院化学工程学院,郑州 450042)

摘 要:目的 建立催化动力学法检测白酒中乙醇含量的分析方法。**方法** 优化反应体系,确定最佳实验条件,采用二价铜离子催化过氧化氢氧化罗丹明 B 褪色催化动力学反应体系测定白酒中乙醇含量。**结果** 乙醇 的浓度在 0~1.00 mg/mL 的区间范围内与催化体系与非催化体系吸光度值之差(Δ4)存在着良好的线性关系,相 关系数 *r*²=0.9996。方法的标准偏差为 0.0033,相对标准偏差为 0.57%,检出限为 0.99×10⁻⁷ g/mL, 5 种白酒样 品的加标回收率皆为 90%~94%。**结论** 该方法具有准确快速的特点,可用于白酒中乙醇含量的测定。 关键词:催化动力学法;罗丹明 B;乙醇;硫酸铜;白酒

Determination of ethanol in liquor by catalytic kinetic method

BAI Jing*, ZHU Bing, XU Hai-Yun

(College of Chemical Engineering, Henan Vocational College of Applied Technology, Zhengzhou 450042, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of alcohol content in liquor by catalytic dynamic method. **Methods** The reaction system was optimized and the best experimental conditions were determined. The decolorization catalytic kinetic reaction system of rhodamine B oxidation by hydrogen peroxide catalyzed by divalent copper ion was used to determine the ethanol content in liquor. **Results** There was a good linear relationship between the concentration of ethanol in the range of 0–1.00 mg/mL and the absorbance difference between the catalytic system and the non-catalytic system (ΔA), and the correlation coefficient r^2 was 0.9996. The precision of the method was 0.0033, relative standard deviation was 0.57%, the limit of detection was 0.99×10⁻⁷ g/mL, and the recoveries of 5 kinds of liquor samples were 90%~94%. **Conclusion** This method is accurate and rapid, and can be used for the determination of alcohol content in liquor.

KEY WORDS: catalytic kinetic method; rhodamine B; ethanol; copper sulfate; white wine

0 引 言

白酒在中国历史比较悠久,乙醇是白酒的重要指标。 酒类饮品是国家控制的产品,其中对乙醇含量有严格的规 定^[1]。酒精的摄入速度大于代谢速度,人体的肝脏和大脑 等器官会受到损伤,甚至酒精中度。所以对白酒中乙醇含 量的测定意义重大。

乙醇的测定方法主要有气相色谱法[2-4]、酒精计法[5-7]、

荧光法^[8]、碳同位素法^[9]、化学氧化法^[10-11]、密度瓶法^[12]、 分光光度法^[13]、近红外光谱法^[14]等。气相色谱法具有测 定结果准确、高选择性和高灵敏度的优点,但检测成本 高且检测速度慢^[15]。酒精计法具有速度快和操作简单等 优点^[16],但由于受到酒精计精度和前处理烦琐等因素的 影响,会使结果误差较大。近红外光谱法测乙醇含量需 要首先完成大批量的实验,较费时^[14]。分光光度法具有 速度快、仪器操作简单等特点,但准确度相对较低,难

^{*}通信作者: 白静, 硕士, 主要研究方向为粮油食品分析。E-mail: 1142657756@qq.com

^{*}Corresponding author: BAI Jing, Master, 548 Zhenglu Road, Henan Applied Technology Vocational College, Zhengzhou 450042, China. E-mail: 1142657756@qq.com

以达到实验要求^[17-18]。催化动力学法具有测量准确、干 扰小等优点,可以克服分光光度法缺点,但用此方法 检测乙醇含量的相关报道较少。本研究拟采用 Cu²⁺催 化过氧化氢氧化罗丹明 B 褪色这一反应体系,乙醇对 该反应体系起到灵敏的负催化作用,从而建立催化动 力学法测定乙醇含量,以期为相关部门测定白酒中乙 醇含量提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

BlueStar B 紫外-可见光分光光度计(北京莱伯泰科仪 器股份有限公司); HH-S11-2-S 恒温水浴锅(上海新苗医疗 机械制造有限公司); AE224 电子分析天平(上海舜宇恒平 科学仪器有限公司)。

1.2 材料与试剂

样品酒为市售。

过氧化氢(分析纯,海峡标准科技有限公司);无水乙醇(分析纯,天津市致远化学有限公司);罗丹明 B(分析纯, 天津市光夏精细化工研究所);四硼酸钠(分析纯,天津市 恒兴化工试剂执照有限公司);无水硫酸铜(分析纯,安徽 三元铜业科技有限公司);氯化钙、氯化锌、氯化钠、氯化 钾、氯化镁、硫酸锰、氯化铁(分析纯,惠州市智成化工科 技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 催化体系的建立

取两支具塞比色管,分别编号为1和2,依次向1、2 号管中加入2.50 mL浓度为3.80 mg/mL硼砂缓冲溶液, 1.50 mL浓度为10.00 mg/L的过氧化氢溶液,1.00 mL浓度 为0.10 mg/mL的罗丹明B溶液,0.6 mL浓度为5.00 mg/mL 的硫酸铜溶液,在1号管中加入乙醇标准溶液,记为催化 体系。

1.3.2 催化体系与非催化体系吸光度值之差(ΔA)

将两支比色管在 90 ℃的恒温水浴中加热 11 min。取 出进行流水冷却 3 min, 在 540 nm 处测得催化体系吸光度 A_1 和非催化体系吸光度 A_2 的吸光度值, 算出 ΔA 的值。

1.3.3 最大吸收波长的确定

在 190~1100 nm 的波长范围进行吸光度扫描, 以蒸馏 水作参比, 绘制扫描所得的吸收曲线。

1.3.4 催化体系和非催化体系的吸收曲线

在 300~700 nm 的波长范围进行吸光度的扫描, 以蒸 馏水作参比, 绘制扫描所得的吸收曲线。

1.3.5 硼砂缓冲溶液用量的优化

选用浓度为 3.80 mg/mL 的硼砂缓冲溶液,只改变加入硼砂缓冲溶液的量(0.60、0.80、1.00、1.20、1.40 mL),其他实验条件不变,计算各用量下 $\Delta 4$ 的值。

1.3.6 罗丹明 B 用量的优化

选用浓度为 0.10 mg/mL 的罗丹明 B 溶液,只改变加 入罗丹明 B 溶液的量(1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL),其 他实验条件不变,计算各用量下 Δ*4* 的值。

1.3.7 硫酸铜溶液用量的优化

选用浓度为 5.00 mg/mL 的硫酸铜溶液,只改变加入 硫酸铜溶液的量(0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL),其他 实验条件不变,计算各用量下 $\Delta 4$ 的值。

1.3.8 实验温度的优化

按照实验方法进行实验,只改变水浴温度(80、85、90、 95、100 ℃),其他实验条件不变,各水浴温度下 Δ*4* 的值。 1.3.9 实验时间的优化

按照实验方法进行实验,只改变加热时间(8、9、10、 11、12 min),其他实验条件不变,各加热时间下 Δ*4* 的值。 1.3.10 千扰离子实验

取相同规格的 25 mL 具塞比色管 6 支,依次进行编 号 1~6,依次向其中加入 2.50 mL 0.10 mg/mL 罗丹明 B 溶 液,1.00 mL 3.80 g/mL 的硼砂缓冲溶液,1.50 mL 10.00 mg/L 的过氧化氢,0.60 mL 5.00 mg/mL 硫酸铜溶液, 然后向各比色管中加入 5.00 mL 0.60 mg/mL 的乙醇溶液 标准溶液,选取编号为 1~3 的比色管,标记为对照体系。 再向 4~6 号的管中加入一定量的干扰离子溶液(0.01 g/mL 氯化钙溶液,0.1 g/mL 氯化锌溶液,0.1 g/mL 氯化钠溶液, 0.1 g/mL 氯化钾溶液,0.001 g/mL 氯化镁溶液,0.1 g/mL 硫 酸锰溶液,0.001 g/mL 氯化锌)。用蒸馏水定容至 25 mL 刻度线处,盖上瓶塞,振荡摇勾。将管置于 90 ℃的恒温 水浴锅中加热 10 min,后立即取出,严格控制时间,之后 进行流水冷却 3 min。以蒸馏水作为参比,在 540 nm 波长 处,测各个管的吸光度值,并记录。该实验允许相对误差 在±5%之内。

1.3.11 样品的测定

(1)样品前处理

取 5 种样品酒,将每个样品进行编号 1~5,取 1.00 mL 样品于 1000 mL 容量瓶中,加蒸馏水定容至刻度,摇匀, 备用。

(2)样品测定

取 18 支规格相同的 10 mL 具塞比色管,并编号 1~18, 将 18 支比色管按从小到大的顺序分为 6 组, 1~3 为第 1 组; 4~6 为第 2 组; 7~9 为第 3 组; 10~12 为第 4 组; 13~15 为第 5 组; 16~18 为第 6 组;按照 1.3 的实验方法进行实验,按照 回归方程计算出每种样品的酒精度。

(3)回收率的测定

取 18 支规格相同的 25 mL 具塞比色管,并编号 1~18, 将 18 支比色管按从小到大的顺序分为 6 组,3 个一组,1~3 为第 1 组;4~6 为第 2 组;7~9 为第 3 组;10~12 为第 4 组; 13~15 为第 5 组; 16~18 为第 6 组; 按照 1.3 的实验方法依 次加入试剂, 然后向第 2、3、4、5、6 组分别加入 5 个样 品, 之后再向第 2、3、4、5、6 组分别加入 7.00 mL 浓度 为 0.60 mg/mL 的乙醇标准溶液, 后第一组为非催化体系, 加蒸馏水至刻度, 每组分别进行加热, 温度和加热时间都 严格控制, 测定每组在波 540 nm 处的吸光度, 求出 3 次吸 光度 *A* 的平均值, 由催化体系的平均值 *A*₁减去非催化体系 的平均值 *A*₂, 计算出 Δ*A* 的值, 按照回归方程计算出每种 样品的酒精度。

2 结果与分析

2.1 最大吸收波长的确定

全波段扫描的吸收曲线见图 1。由图 1 的吸收光谱可 以看出,当波长 λ=540 nm 时,吸光度值 *A* 为最大,由此可 以得知最大吸收波长为 540 nm。



Fig.1 Absorption curve of full-band scanning

2.2 催化体系和非催化体系的吸收曲线

催化体系和非催化体系吸收曲线见图 2。由图 2 中的 吸收光谱曲线可知,反应前后罗丹明 B 的吸收曲线趋势不 变,1和2最大吸收波长均为 540 nm,在硼砂缓冲溶液的条 件下,硫酸铜溶液中的 Cu²⁺可催化过氧化氢氧化罗丹明 B, 使该体系褪色,而乙醇能明显抑制这一褪色反应。

2.3 硼砂缓冲溶液用量的优化

硼砂缓冲溶液用量与 ΔA 的关系见图 3, 随着硼砂缓 冲溶液的用量增加, ΔA 值先增大后减小, 当硼砂缓冲溶液 的用量为 1.00 mL 时, 催化体系和非催化体系反应的 ΔA 值 最大, 根据灵敏度和稳定程度等综合考虑, 该实验选用硼 砂缓冲溶液用量为 1.00 mL。



图 2 催化体系和非催化体系吸收曲线 Fig.2 Absorption curves of catalytic and non-catalytic systems



图 3 硼砂缓冲溶液用量与 ΔA 的关系(n=3) Fig.3 Relationship between the dosage of borax buffer solution and ΔA (n=3)

2.4 过氧化氢用量的优化

过氧化氢用量与 ΔA 的关系为,随着过氧化氢的用量 增加(1~1.5 mL), ΔA 的值逐渐增加(0.1~0.5),当过氧化氢用 量为 1.50 mL 时,吸光度 A_1 和 A_2 的值为最适吸光度值,根 据灵敏度和稳定程度等综合考虑,该实验选用过氧化氢溶 液的用量为 1.50 mL。

2.5 罗丹明 B 用量的优化

罗丹明 B 的用量与 Δ*A* 的关系见图 4,随着罗丹明 B 的用量的增加,罗丹明 B 在 1.00~1.50 mL 用量的范围内, Δ*A* 的值逐渐减少,在 1.50~3.00 mL 范围内 Δ*A* 逐渐增加, 当罗丹明 B 的用量为 2.50 mL 时,吸光度 A_1 和 A_2 的值为 最适吸光度,根据灵敏度和稳定性等综合考虑,本研究选 用罗丹明 B 溶液的用量为 2.50 mL。



Fig.4 Relationship between the amount of rhodamine B and ΔA (n=3)

2.6 硫酸铜溶液用量的优化

硫酸铜用量与 ΔA 的关系为, 催化体系和非催化体系 反应的吸光度差值 ΔA 随着硫酸铜溶液用量的增加(0.2~ 1.0 mL), 逐渐减小, 当硫酸铜溶液的用量为 0.60 mL 时, 催化体系吸光度 A_1 和非催化体系 A_2 的值最适吸光度值, 根据灵敏度和稳定程度等综合考虑, 该实验选用硫酸铜溶 液用量为 0.60 mL。

2.7 实验温度的优化

随着水浴温度的升高, △A 值逐渐增大,温度在 80~90 ℃范围之间的 △A 值变化速率较快,温度在 90~100 ℃范围之间 △A 值增加速率较为平缓,当水浴温度 为90 ℃时,吸光度 A₁和 A₂的值为最适的吸光度值,根据灵 敏度和稳定程度等综合考虑,该实验选用的加热温度为 90 ℃。

2.8 实验时间的优化

反应时间与 ΔA 的关系见图 5, 当体系的加热时间为 8~11 min 范围内时, ΔA 值增大, 加热时间在 11~12 min 范 围之间时, ΔA 值减小, 当加热时间为 11 min 时, ΔA 为最大, 根据灵敏度和稳定程度等综合考虑, 该实验选用的加热时 间为 11 min。



图 5 反应时间与 ΔA 的关系(n=3) Fig.5 Relationship between reaction time and ΔA (n=3)

2.9 干扰离子实验

本研究选取 0.60 mg/mL 的乙醇标准溶液, 测定共存 离子对实验的干扰情况, 见表 1。本研究允许相对误差在 \pm 5%, 可允许存在的离子有: 100 倍的 Ca²⁺、880 倍的 K⁺、 500 倍的 Na⁺、3 倍的 Mn²⁺、280 倍的 Mg²⁺、18 倍的 Zn²⁺。 Fe³⁺对过氧化罗丹明 B 这一过程有催化作用^[15], 故 Fe³⁺对 本研究有干扰,由于本研究中所用到的试剂和样品中 Fe³⁺ 的含量小于 Fe³⁺的干扰离子浓度^[18],所以样品中 Fe³⁺含量 不影响实验的测定。

T 1 1 D		
表	1 干扰离子的测定(<i>n=</i> 3)	

所测共存离子	吸光度A	共存离子溶液加入量/mL	共存倍数关系	相对误差	干扰情况	
对照体系	0.591	_		_	_	
Ca ²⁺	0.587	3.00	100	-0.67%	不干扰	
Zn^{2+}	0.579	2.38	18	-2.03%	不干扰	
Na ⁺	0.576	4.25	500	-2.53%	不干扰	
\mathbf{K}^{+}	0.583	3.5	880	-1.35%	不干扰	
Mg^{2+}	0.571	1.1	280	-3.38	不干扰	
Mn^{2+}	0.569	0.82	3	-3.72%	不干扰	
Fe ³⁺	0.432	0.8	1	_	干扰	

2.10 白酒样品分析

2.10.1 标准曲线的制作

选取规格相同的 10 mL 具塞比色皿 10 个,分别编号 1~10,按照 1.3 实验方法进行实验,其中 1~5 号管为非催化体 系不加乙醇标准溶液, 6~10 号比色管按照从小到大的顺序依 次加入 1.00 mL 浓度分别为 0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mg/mL 的乙醇标准溶液,测定其吸光度以乙醇浓度为横坐标,以催 化体系与非催化体系吸光度值之差 ΔA 为纵坐标,绘制标准 曲线。乙醇在 0~1.00 mg/mL 的浓度范围内呈良好的线性关系,线性方程为 Y=0.528C-0.001,相关系数 r^2 =0.9996。

2.10.2 精密度与检出限

在优化条件下,对浓度为 0.6000 mg/mL 的乙醇标准 溶液进行 5 次平行测定,测定结果如表 2 所示。

对实验体系进行5次平行测定的平均值为0.5751,标

准偏差 S=0.0033%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)为 0.57%, 记 3S, 检出限为 0.99× 10⁻⁷ g/mL。

2.10.3 样品测定

样品的测定结果见表 3。回收率测定结果见表 3,5 种样品的平均回收率均在 90%~94%范围内,实验测定的结 果均符合要求。因此,本方法可用于测定乙醇含量,结果 具有较高的准确性。

3 结 论

本研究建立了二价铜离子催化过氧化氢氧化罗丹明 B 褪色催化动力学反应体系测定白酒中乙醇含量,该方法 具有操作简单、检出限低、灵敏度高等优点,5种白酒样品 的加标回收率在90%~94%之间,准确度良好。

表 2 乙醇标准溶液的实验结果(n=5) Table 2 Experimental results of ethanol standard solution (n=5)

乙醇标准溶液的浓度/(mg/mL)	ΔA	测定值/ (mg/mL)	平均值/ (mg/mL)	标准偏差/%	相对标准偏差/%
	0.30823	0.5732			
	0.31463	0.31463 0.5796			
0.6000	0.30637	0.5713	0.5751	0.0033	0.57
	0.31159	0.5766			
	0.30988	0.5749			

_	Ta	ble 3 Determination	results of tagged samples		
加标样品名称	加样乙醇含量/mg	加标乙醇含量/mg	加标样品乙醇含量/mg	回收率/%	平均回收率/%
			7.687	93.97	
样 1	3.740	4.200	7.648	93.04	93.93
			7.721	94.78	
			6.004	93.30	
样 2	2.085	4.200	5.837	89.33	91.24
			5.912	91.11	
			7.140	95.83	
样 3	3.115	4.200	6.945	91.19	93.19
			7.003	92.57	
			5.747	91.23	
样 4	1.915	4.200	5.589	87.47	90.65
			5.832	93.26	
			7.642	88.14	
样 5	3.940	4.200	7.903	94.35	91.42
			7.795	91.78	

表 3 加标样品测定结果

参考文献

[1] 余丽娟,郑建明,朱文雷.傅里叶变换红外光谱法测定白酒中乙醇含量[J].广州化工,2011,39(4):112-113,128.

YU LJ, ZHENG JM, ZHU WL. Determination of ethanol in alcohol by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Guangzhou Chem Ind, 2011, 39(4): 112–113, 128.

- [2] 袁彩霞, 钱滢文, 柴宗龙, 等. 气相色谱法对啤酒中甲醛和乙醇的同时 测定[J]. 酿酒科技, 2018, (5): 117–121. YUAN CX, QIAN YW, CHAI ZL, *et al.* Simultaneous determination of formaldehyde and ethanol in beer by gas chromatography [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2018, (5): 117–121.
- [3] 林琳, 赵雅敏. HS-GC-MS 快速测定白酒酒醅中乙醇含量[J]. 酿酒科技, 2015, (7): 87-89.
 LIN L, ZHAO YM. Rapid determination of ethanol in fermented grains of

liquor by HS-GC-MS [J]. Brew Technol, 2015, (7): 87-89.

[4] 王琳, 刘睿. 乙醇国标检测方法间差异及适用范围的讨论[J]. 酿酒科 技, 2020, (5): 87–90.

WANG L, LIU R. Discussion on difference and applicable range of national standard test methods for ethanol [J]. Brew Technol, 2020, (5): 87–90.

- [5] 李惠民, 冯锁民, 张博, 等. 气相色谱法测定桑葚酒中甲醇限度及乙醇 含量[J]. 中国食品添加剂, 2019, (7): 204–208.
 LI HM, FENG SM, ZHANG B, *et al.* Research for determination of the limit of methanol and the content of ethanol by gas chromatography [J]. China Food Addit, 2019, (7): 204–208.
- [6] 易晓敏. 酒精计测量白酒酒精度的不确定度评定[J]. 食品研究与开发, 2008, (10): 100–102.

YI XM. Uncertainty evaluation for the determination of alcohol content in liquor by alcoholmeter [J]. Food Res Dev, 2008, (10): 100–102.

[7] 中国合格评定国家认可委员会.化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2006.

China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidelines for the evaluation of uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: Chinese Metrology Press, 2006.

 [8] 乔华,张生万.基于荧光光谱研究清香型白酒中乙醇-水缔合行为[J]. 食品科学, 2014, 35(15): 82-88.
 QIAO H, ZHANG SW. Study on alcohol-water Association behavior in

fen-flavor Liquor by fluorescence spectroscopy [J]. Food Sci, 2014, 35(15): 82–88.

[9] 程铁辕, 尹希杰, 夏于林, 等. 五粮浓香型白酒掺杂食用酒精的鉴别研究—基于碳稳定同位素技术[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5294-5302.

CHENG TY, YIN XJ, XIA YL, *et al.* Identification of five-grain Luzhou-flavor liquor adulterated with edible alcohol by carbon stable isotope [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(15): 5294–5302.

[10] 陈华癸, 蔡泽民. 生物资源再利用原理与技术[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1999.

CHEN HK, CAI ZM. Principle and technology of biological resources reuse [M]. Wuhan: Hubei Science and Technology Press, 1999.

[11] 马美范,张印贞.化学氧化法测定白酒中乙醇含量的研究[J].酿酒科 技,2007,(2):93-94.

MA MF, ZHANG YZ. Study on the measurement of alcohol content in liquor by chemical oxidation [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2007, (2): 93–94.

- [12] 诸镇祺. 啤酒酵母的开发利用[J]. 酿酒, 1996, 11(6): 7-10.
 ZHU ZQ. Development and utilization of beer yeast [J]. Wine Mak, 1996, 11(6): 7-10.
- [13] 张建夫,任凯,周华伟,等.分光光度法测定白酒中乙醇的含量[J].酿酒科技,2013,(5):102-104.

ZHANG JF, REN K, ZHOU HW, et al. Determination of ethanol content in liquor by spectrophotometry [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2013, (5): 102–104.

[14] 韩四海, 郭玉姗. 基于近红外光谱技术检测白酒基酒中乙醇含量的研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(9): 158-161.

HAN SH, GUO YS. Study on the determination of alcohol content in liquor based on near-infrared spectroscopy [J]. Chin Brew, 2018, 37(9): 158–161.

- [15] 于岚, 孟森森. 基于绝对拉曼差谱技术的白酒乙醇浓度测量[J]. 光谱 学与光谱分析, 2020, 40(7): 2143-2147.
 YU L, MENG SS. Determination of alcohol concentration in liquor based on absolute Raman difference spectroscopy [J]. Spectrose Spec Anal, 2020,
- 40(7): 2143-2147. [16] 王琳,刘睿,孙嵛林,等.乙醇国标检测方法间差异及适用范围的讨论 [J]. 酿酒科技, 2020, (5): 87-90.

WANG L, LIU R, SUN YL, *et al.* Discussion on the differences and application scope of ethanol concentration test methods in national standards [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2020, (5): 87–90.

[17] 徐茂荣. 过氧化氢-铁(III)-罗丹明 B 催化体系测定痕量铁[J]. 盐城工学 院学报(自然科学版), 2003, 16(2): 34–35.
XU MR. Determination of trace iron (III) by catalytic kinetic spectrophotometry of H₂O₂-Fe (III)-RhB system [J]. J Yancheng Inst Technol (Nat Sci Ed), 2003, 16(2): 34–35.

[18] 刘德全. 浅谈白酒中铁含量的测定[J]. 酿酒, 2002, 29(4): 45-45.

LIU DQ. Determination of iron content in liquor [J]. Wine Mak, 2002, 29(4): 45-45.

(责任编辑: 王 欣)





白 静,硕士,主要研究方向为粮油 食品分析。 E-mail: 1142657756@qq.com