

甲萘酚和甲萘胺在超高交联吸附树脂上的协同吸附行为

张炜铭^{1,2}, 陈金龙^{1,2}, 张全兴^{1,2}, 潘丙才^{1,2}, 鲁俊东^{1,2}

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093; 2. 江苏省有机毒物控制与资源化工程技术研究中心, 南京 210038)

摘要: 研究了水溶液中甲萘酚和甲萘胺在超高交联吸附树脂 NDA103、NDA100 上的协同吸附行为。实验结果表明, 在较高平衡浓度范围内该吸附树脂对双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺双组分(摩尔比分别为 3:1, 1:1, 1:3)的吸附总量大于相同平衡浓度下对单组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺的吸附量, 呈现协同吸附现象, 其主导机制是 2 种吸附质分子之间的氢键作用。单组分甲萘酚或甲萘胺水溶液和双组分共存水溶液中吸附质分子在吸附树脂上的吸附等温线均符合 Langmuir 模型。吸附温度由 293K 升至 313K 时, 甲萘酚和甲萘胺在 NDA103 上的协同吸附效应的变化明显大于 NDA100。NDA103 树脂结构上的氨基既加强了对甲萘酚的吸附亲和力又增加了甲萘酚的协同吸附系数。

关键词: 超高交联吸附树脂; 甲萘酚; 甲萘胺; 协同吸附

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)04-0727-05

Cooperative Adsorption of 1-Naphthol and 1-Naphthylamine onto Hyper-Cross-Linked Polymeric Adsorbents

ZHANG Weiming^{1,2}, CHEN Jirong^{1,2}, ZHANG Quanxing^{1,2}, PAN Bingcai^{1,2}, LU Jundong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Research Center for Engineering Technology of Organic Poison Control and Resources Reuse in Jiangsu Province, Nanjing 210038, China)

Abstract: Cooperative simultaneous adsorptions of 1-naphthol and 1-naphthylamine from aqueous solutions on hyper-cross-linked polymeric adsorbents (NDA103 and NDA100) were investigated. The results indicate that at the higher equilibrium concentrations, the total uptake amounts of 1-naphthol and 1-naphthylamine in binary systems (1-naphthol: 1-naphthylamine = 3:1, 1:1, 1:3) are obviously larger than the pure uptake amounts in single systems, and a large excess was noted on the particle surface at saturation, which is presumably due to the cooperative effect primarily arisen from the hydrogen bonding or weak acid-base interaction between 1-naphthol and 1-naphthylamine. The adsorption isotherms for them in both single and binary systems can be well fitted by Langmuir equation. The increasing temperature from 293K to 313K puts much more effect on the cooperative coefficient of simultaneous adsorption of 1-naphthylamine and 1-naphthol on NDA103 than on NDA100. The amino groups on NDA103 enhance the adsorption affinity as well as the cooperative coefficient of 1-naphthol.

Key words: hyper-cross-linked polymeric adsorbent; 1-Naphthol; 1-Naphthylamine; cooperative adsorption

甲萘酚和甲萘胺是重要的化工原料, 也是水体中常见的污染物。水体中芳香族有机污染物的去除方法主要包括化学氧化法、生化法、萃取法、吸附法、离子交换法等^[1~3]。美国饮用水安全法案中认为吸附是去除水中有机物最有效的技术^[4]。近年来, 各国科学家使用吸附树脂对含有机污染物的工业废水开展了净化研究工作, 取得了重大的进展^[5,6]。与此同时, 对新型吸附树脂的开发及有机物在吸附树脂上的吸附行为的理论研究也更加重视^[7~11]。然而, 在天然水体和工业废水中, 多种有机污染物往往共存, 因此, 研究树脂对水溶液中多组分有机污染物的吸附行为, 在水处理技术研究中更具有现实意义。与

单组分吸附相比, 多组分共存吸附增加了吸附质之间的作用, 从而使其吸附规律更为复杂。相关文献表明竞争吸附行为的机制主要有 2 种^[6]: 吸附位点的直接竞争和孔堵塞效应。关于混合阴-阳离子表面活性剂在液-液或固-液界面的协同吸附行为研究已有一些报道^[12~14], 但是, 有关芳香族有机酸/碱混合组分在吸附树脂上的协同吸附行为研究目前还很少。

收稿日期: 2005-01-15; 修订日期: 2005-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20274017); 江苏省自然科学基金项目(BK2004415)

作者简介: 张炜铭(1976~), 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: zwmnju@sina.com

本文分别选用超高交联吸附树脂 NDA103 和 NDA100 为吸附剂, 深入研究了水溶液中甲萘酚和甲萘胺双组分在超高交联吸附树脂上的协同吸附行为规律.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

超高交联吸附树脂 NDA103 和 NDA100(江苏南大戈德环保科技有限公司); 甲萘酚和甲萘胺(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司).

THZ-82 型恒温水浴振荡器(江苏太仓荣华仪器厂), Water600 高效液相色谱仪(Waters Corp., Milford, USA), ASAP 表面自动分析仪(Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA).

1.2 实验方法

将 NDA103 和 NDA100 分别在索氏提取器中用乙醇抽提 8 h 以上, 以去除残留在树脂孔道中的致孔剂及其它杂质; 然后于 323K 真空烘干至恒重, 放入干燥器中待用. 树脂胺基含量的测定按文献[16]进行. 比表面积用表面自动分析仪测定.

1.3 静态吸附实验

准确称取经预处理的 NDA103 树脂 0.050g 于 100mL 具塞锥形瓶中, 加入 50.0mL 浓度分别为 0.6、1.0、2.0、4.0、6.4、8.0mmol/L 的甲萘酚溶液. 分别于 293K、303K 和 313K 在恒温振荡器中恒速振荡 24h 以上, 以确保达到吸附平衡, 转速 120 r/min. 从中取 0.01mL 溶液, 用 HPLC 分析平衡浓度 c_e . 甲萘酚在树脂上的平衡吸附量 q_e 通过下式计算:

$$q_e = (c_0 - c_e) V / 1000m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为初始溶液和平衡吸附溶液的浓度(mmol/L), V 为溶液的体积(mL), m 为干树脂质量(g).

分别以甲萘胺代替上述实验中的甲萘酚; 或以摩尔比(r')为 3:1、1:1、1:3 的甲萘酚/甲萘胺双组分水溶液代替上述实验中的单组分水溶液; 或以 NDA100 代替上述实验中的 NDA103, 也以同样方法测定平衡浓度, 计算相应的平衡吸附量.

2 结果与讨论

2.1 2种树脂的结构特征

有关 NDA103 和 NDA100 的理化结构特征列于表 1. 表 1 表明, 2 种树脂的理化结构存在一定的差异, NDA100 是以聚苯乙烯为骨架的非极性超高

交联吸附树脂, 具有高比表面积和丰富的微孔. NDA103 为氨基修饰的超高交联吸附树脂, 呈弱极性, 具有吸附树脂和阴离子交换树脂双重功能, 但其比表面积、微孔面积和微孔体积均低于 NDA100.

表 1 超高交联吸附树脂的特征

Table 1 Characteristic properties of hyper-cross-linked polymeric adsorbents

性质	NDA103	NDA100
结构	胺化超高交联聚苯乙烯	超高交联聚苯乙烯
极性	若极性	非极性
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	611	1 225
微孔面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	376	740
微孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.171	0.336
平均孔径/nm	3.4	3
平均脱附孔径/nm	17.6	16.7
粒径/mm	0.4~0.6	0.4~0.6
氨基/mmol $\cdot \text{g}^{-1}$	1.57	0
颜色	褐色	褐色

2.2 单组分水溶液静态吸附等温线

图 1 为 293K、303K 和 313K 时, NDA103 和 NDA100 对甲萘酚、甲萘胺的单组分吸附等温线. 采用 Langmuir 方程拟合图 1 中的平衡吸附数据, 得到的饱和吸附量 Q_m 和结合常数 K_1 见表 2.

表 2 单组分体系 Langmuir 等温吸附参数

Table 2 Langmuir isotherms parameters for adsorption in single component system

吸附剂	吸附质	T/K	K_1	$Q_m/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
NDA103	甲萘酚	293	1.190	3.880	0.999
		303	1.140	3.826	0.997
		313	1.130	3.757	0.999
	甲萘胺	293	1.608	3.404	0.998
		303	1.576	3.186	0.999
		313	1.287	3.164	0.996
NDA100	甲萘酚	293	2.549	4.330	0.999
		303	2.611	4.153	0.999
		313	2.612	3.926	0.999
	甲萘胺	293	2.360	4.876	0.998
		303	2.314	4.738	0.999
		313	2.241	4.505	0.999

从图 1 和表 2 可以看出甲萘酚、甲萘胺在 2 种超高交联吸附树脂上的吸附等温线均符合 Langmuir 方程, 相关系数 R^2 都大于 0.996. 因此, 2 种树脂在单组分水溶液中吸附甲萘酚、甲萘胺属单分子层吸附. 随着吸附量的增加, 树脂内外表面未被占据的吸附位点数量逐渐减少, 吸附质分子间的静电排斥作用随之增强, 2 种树脂与吸附质分子的亲合力都因此而减弱.

从图 1 和表 2 还可以看出在相同平衡浓度条件

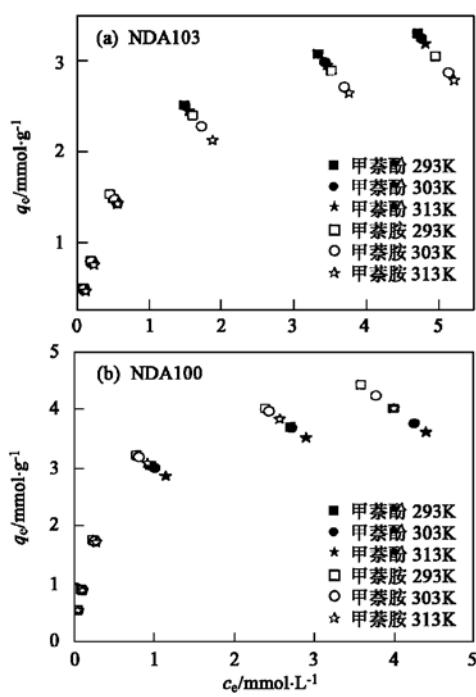


图 1 单组分体系中甲萘酚和甲萘胺的吸附等温线

Fig. 1 Isotherms of 1-naphthol and 1-naphthylamine in single component system

下, NDA100 对甲萘酚和甲萘胺的吸附量均大于 NDA103, 这是由于 2 种超高交联吸附树脂都具有较高的比表面积, 它们对甲萘酚、甲萘胺的吸附均是以吸附质分子上的芳环与树脂骨架苯环之间的 $\pi-\pi$ 作用为主。甲萘酚在 NDA103 上的饱和吸附量远大

于树脂结构上的胺基数量, 进一步说明 NDA103 对甲萘酚的吸附以 $\pi-\pi$ 作用为主。虽然 NDA103 树脂上的叔胺基团能与甲萘酚分子上的酚羟基通过氢键形成电子对给体-受体络合物, 从而会增强对甲萘酚的吸附亲和力。可是氢键作用所导致的对甲萘酚吸附量的增加, 不足以补偿因其比表面积减少所造成的对甲萘酚吸附量的减少, 因此 NDA103 对甲萘酚的吸附量比 NDA100 要小。另一方面, NDA103 树脂结构上的胺基和甲萘胺分子上的胺基之间存在着静电排斥力, 从而削弱了其对甲萘胺的吸附亲和力。因此, 由于比表面积减少和静电排斥力增加的双重作用, NDA103 对甲萘胺的吸附量减少更多。另外, 由于甲萘胺的疏水性大于甲萘酚, 因此非极性的 NDA100 对甲萘胺的吸附量比甲萘酚的大, 但随着树脂比表面积的减少和胺基含量的增加, NDA103 对甲萘酚的吸附量大于甲萘胺。

2.3 双组分水溶液静态吸附等温线

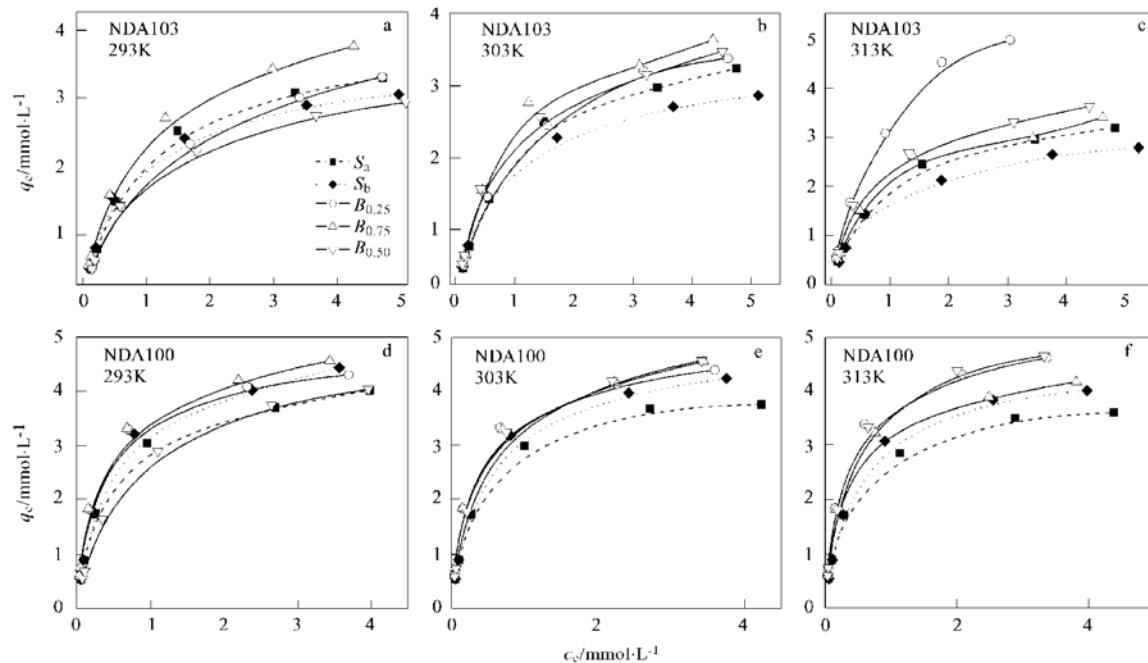
所谓固-液界面的协同吸附行为可以定义为: 在相同平衡浓度下, 多组分水溶液中固-液界面各组分的吸附总量大于单组分水溶液中各组分的吸附量。

采用甲萘酚与甲萘胺摩尔比分别为 3:1、1:1 和 1:3 的双组分水溶液, 在吸附温度为 293K、303K 和 313K 时分别绘制 NDA103 和 NDA100 对甲萘酚、甲萘胺的共吸附等温线, 并同样应用 Langmuir 方程对平衡吸附结果进行回归分析, 结果如图 2 和表 3 所示, 其相关系数 R^2 均大于 0.988。

表 3 双组分体系 Langmuir 等温吸附参数

Table 3 Langmuir isotherms parameters for adsorption in binary components system

吸附剂	吸附质	T/K	甲萘酚: 甲萘胺 = 3:1			甲萘酚: 甲萘胺 = 1:1			甲萘酚: 甲萘胺 = 1:3		
			K_1	$Q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_1	$Q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_1	$Q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
NDA103	甲萘酚	293	1.289	3.389	0.999	0.882	2.181	0.998	0.998	1.094	0.999
		303	1.334	3.303	0.997	1.227	2.366	0.996	1.127	1.122	0.999
		313	1.328	3.069	0.992	1.286	2.438	0.996	1.192	1.522	0.997
	甲萘胺	293	1.396	0.967	0.998	1.599	1.263	0.998	0.791	2.989	0.996
		303	1.575	0.884	0.988	1.852	1.557	0.997	0.967	3.013	0.998
		313	4.285	0.768	0.995	1.946	1.654	0.996	0.963	5.144	0.997
	甲萘酚	293	1.312	4.355	0.999	1.138	3.402	0.998	0.849	4.071	0.998
		303	1.382	4.186	0.996	1.469	3.902	0.997	1.011	4.130	0.999
		313	1.380	3.808	0.993	1.550	4.067	0.996	1.015	6.655	0.997
NDA100	甲萘酚	293	4.109	3.364	0.998	1.946	2.152	1.000	3.401	1.189	0.999
		303	4.086	3.354	0.998	2.877	2.365	1.000	3.696	1.211	0.999
		313	4.246	3.077	0.998	3.304	2.371	1.000	3.678	1.250	0.999
	甲萘胺	293	2.667	1.457	0.993	1.246	2.547	0.998	3.894	3.397	0.999
		303	2.681	1.438	0.991	2.174	2.684	0.998	4.045	3.445	0.999
		313	2.825	1.325	0.997	2.465	2.794	0.999	3.792	3.680	0.999
	甲萘酚	293	3.673	4.800	0.997	1.566	4.662	1.000	3.766	4.583	0.999
		303	3.666	4.772	0.996	2.503	5.036	0.999	3.953	4.655	0.999
		313	3.812	4.387	0.999	2.845	5.152	1.000	3.763	4.930	0.999



S_a 或 S_b 为单组分体系中甲萘酚或甲萘胺各自的吸附量, B_y 为双组分体系中甲萘酚和甲萘胺的吸附量之和,
 y 为初始溶液中甲萘酚的摩尔分率

S_a or S_b : 1-naphthol or 1-naphthylamine adsorbed in single component system, B_y : both 1-naphthol or 1-naphthylamine adsorbed in binary-components system, y : molar fraction of 1-naphthol at initial solutions

图 2 双/单组分体系中甲萘酚和甲萘胺的吸附等温线

Fig. 2 Isotherms of 1-naphthol and 1-naphthylamine in binary/single components system

图 2 和表 3 表明, 在较高平衡浓度范围内, NDA103 和 NDA100 对双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺双组分的吸附总量大于相同平衡浓度下对单组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺的吸附量, 呈现协同吸附现象。

假设甲萘酚和甲萘胺在树脂上为单分子层吸附, 且吸附质分子之间没有相互作用, 则在双组分水溶液中树脂对甲萘酚和甲萘胺的饱和吸附量理论值可通过以下关系式进行计算:

$$Q_{\text{am}}^{\text{the}} \alpha_{\text{am}} L + Q_{\text{bm}}^{\text{the}} \alpha_{\text{bm}} L = S \times 10^{21} \quad (2)$$

式中, α_{am} 、 α_{bm} 分别为单组分水溶液中单个甲萘酚、甲萘胺分子所占的表观吸附面积 (m^2/mmol)。 $Q_{\text{am}}^{\text{exp'}}$ 、 $Q_{\text{bm}}^{\text{exp'}}$ 分别为单组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺的饱和吸附量实验值 (mmol/g), 它们由单组分吸附实验的 Langmuir 参数获得; $Q_{\text{am}}^{\text{the}}$ 、 $Q_{\text{bm}}^{\text{the}}$ 和 $Q_{\text{am}}^{\text{exp}}$ 、 $Q_{\text{bm}}^{\text{exp}}$ 分别为双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺的饱和吸附量理论值和实验值 (mmol/g); S 为树脂的比表面积 (m^2/g); L 为阿伏加德罗常数 (6.022×10^{23})。

进一步假设吸附达到饱和时, 双组分实验中吸附在树脂内外表面上的甲萘酚与甲萘胺的摩尔比理

论值(r)等于水溶液中两者的初始浓度摩尔比(r')与单组分实验中两者的吸附摩尔比实验值之积:

$$r = \frac{Q_{\text{am}}^{\text{the}}}{Q_{\text{bm}}^{\text{the}}} = r' \frac{Q_{\text{am}}^{\text{exp}'}}{Q_{\text{bm}}^{\text{exp}'}} \quad (3)$$

联立方程(2)和(3), 得:

$$Q_{\text{am}}^{\text{the}} = \frac{S \times 10^{21}/L}{\alpha_{\text{am}} + \alpha_{\text{bm}}/r} \quad (4)$$

$$Q_{\text{bm}}^{\text{the}} = \frac{Q_{\text{am}}^{\text{the}}}{r} \quad (5)$$

协同吸附系数(e) 定义为:

$$e_{\text{a}} = \frac{Q_{\text{am}}^{\text{exp}}}{Q_{\text{am}}^{\text{the}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$e_{\text{b}} = \frac{Q_{\text{bm}}^{\text{exp}}}{Q_{\text{bm}}^{\text{the}}} \times 100\% \quad (7)$$

将双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺在树脂上的协同吸附系数列于表 4。由表 4 可见, 双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺在 NDA103、NDA100 上基本都具有较大的协同饱和吸附量; 对于吸附温度对协同吸附效应的影响, NDA103 明显大于 NDA100; 同时 NDA103 树脂结构上的胺基既增加了对甲萘酚的吸

附又加强了甲萘酚的协同吸附系数。甲萘酚和甲萘胺在超高交联吸附树脂上呈现协同吸附行为的原因可能是：①吸附在树脂内外表面上的甲萘酚和甲萘胺分子间的氢键作用会降低树脂对吸附质分子的吸附自由能，增强吸附作用力。②树脂内外表面上甲萘酚和甲萘胺分子间的静电亲和效应，使得树脂内外表面上吸附质分子排列得更加紧密，使吸附量明显增加。③随着吸附量的增加，吸附质分子在树脂内外表面上的取向状态可能发生了改变，即平衡浓度较低时，被吸附的吸附质分子的状态为平伏取向，而当平衡浓度较高时，由于树脂内外表面上吸附质分子数量增加，分子间拥挤现象变得明显，吸附质分子的非极性芳环只能部分接触树脂的非极性表面，吸附质分子的状态呈垂直取向，而吸附质分子的极性基团羟基或氨基部分则伸向水溶液，它们又可以分别与水溶液中的甲萘胺、甲萘酚分子发生氢键作用，因而可以认为垂直吸附在树脂内外表面π-π作用吸附位点上的吸附质分子，又向水溶液中的吸附质分子提供了新的氢键作用吸附位点，从而形成部分双分子层吸附，呈现出协同吸附现象。因此，吸附质分子间的氢键作用是甲萘酚和甲萘胺在超高交联吸附树脂上协同吸附的主导机制。此外，除了π-π吸附作用外，树脂结构上的氨基与甲萘酚分子的羟基或甲萘胺分子的氨基之间的作用导致在温度对协同吸附效应影响方面，NDA103 比 NDA100 大。

表 4 双组分体系中甲萘酚和甲萘胺的协同吸附系数

Table 4 Cooperative efficiency of 1-naphthol and 1-naphthylamine in the binary adsorption experiments

甲萘酚/ 甲萘胺	协同系数 /%	NDA103			NDA100		
		293K	303K	313K	293K	303K	313K
3/1	e_a	116	115	109	104	108	104
	e_b	114	111	97	120	121	118
1/1	e_a	112	124	130	99	114	121
	e_b	74	98	105	104	113	124
1/3	e_a	113	117	162	110	117	127
	e_b	117	126	217	93	97	109

3 结论

在实验温度范围内(293~313K)，单组分甲萘酚或甲萘胺水溶液和双组分共存水溶液中吸附质分子在吸附树脂上的吸附等温线均符合 Langmuir 模型。由于吸附质分子之间的氢键作用，超高交联吸附树脂 NDA103 和 NDA100 对双组分水溶液中甲萘酚和甲萘胺(摩尔比分别为 3:1、1:1、1:3)的吸附总量大于相同平衡浓度下对单组分水溶液中甲萘酚和

甲萘胺各自的吸附量。NDA103 树脂结构上的氨基既加强了对甲萘酚的吸附亲和力又增加了甲萘酚的协同吸附系数。

参考文献:

- [1] 许月卿, 彭应登, 赵仁兴. 树脂吸附法处理磺胺脒生产废水的工艺[J]. 环境科学, 2003, 24(6): 139~ 143.
- [2] Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y. Sorption of phenol, p-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 468~ 475.
- [3] Karan L T, Kildu J E. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. I. Priority pollutants [J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(18): 3217~ 3224.
- [4] Ram N M, Christman R F, Cantor K P. Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies [M]. USA: Lewis Publishers, 1990. 229~ 240.
- [5] Pan B C, Xiong Y, Su Q, et al. Adsorption of aromatic acids on an aminated hypercrosslinked macroporous polymer [J]. React. Funct. Polym., 2002, 53: 63~ 72.
- [6] Liu F Q, Chen J L, Chen X M, et al. Binary competitive adsorption of naphthalene compounds onto an aminated hypercrosslinked macroporous polymeric adsorbent [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(3): 471~ 475.
- [7] Li A M, Zhang Q X, Chen J L, et al. Thermodynamic study of adsorption of phenolic compounds onto Amberlite XAD-4 polymeric adsorbents and its acetylated derivative MX-4 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2002, 14(4): 457~ 463.
- [8] Gusler G M, Browne T E, Yoram C. Sorption of organic from aqueous solution onto polymeric resins [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 2727~ 2735.
- [9] 陈宝梁, 陶澍, 等. 溴化十四烷基吡啶对膨润土吸附茶的增强效应及机理[J]. 环境科学, 2003, 24(2): 92~ 96.
- [10] Anastas H M, Gaikar V G. Adsorption of acetic acid on ion exchange resins in non-aqueous conditions [J]. React. Funct. Polym., 2001, 47: 23~ 35.
- [11] 范顺利, 孙寿家. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究[J]. 化学学报, 1995, 53: 526~ 531.
- [12] Kazuhiko K, Megumi M, Akemi Y, et al. Competitive and Cooperative Adsorptions of Bovine Serum Albumin and Lysozyme to Synthetic Calcium Hydroxyapatites [J]. Langmuir, 2000, 16: 2301~ 2305.
- [13] Faisal A S, Elias I F. Surface tension and adsorption synergism for solutions of binary surfactants [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 3223~ 3232.
- [14] Damien C, Katharina L, David E S, et al. Competitive adsorption of the anionic surfactant SLS and the nonionic surfactant Triton X-405 on polystyrene latex particles [J]. Langmuir, 2000, 16: 7905~ 7913.
- [15] Nevskaia D M, Santianes A N, Munoz V, et al. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetics studies [J]. Carbon, 1999, 37: 1065~ 1074.