

ZIF-8 负载离子交换树脂复合材料对铀酰的 吸附行为研究

盛盼盼 孙富安 陈 乐 张致慧* 何明阳

(常州大学石油化工学院,常州 213164)

摘 要 以沸石咪唑骨架 ZIF-8 与 717 阴离子型交换树脂为原料,通过机械混合法制备了 ZIF-8 负载 717 树脂复合材料。不同条件下 ZIF-8 负载 717 树脂对铀酰离子(UO_2^{2+})的吸附行为研究表明,在 $\text{pH}=5.0$ 时, UO_2^{2+} 在该树脂复合材料上达到最大吸附量 191mg/g 。吸附等温线研究表明, UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂上的吸附是单分子层吸附。吸附前后的 PXRD 谱图分析表明,ZIF-8/717 树脂在 $\text{pH}=3.0$ 的酸性溶液中仍保持结构稳定。

关键词 复合材料,离子交换树脂,吸附,铀酰,选择性

Study on uranyl adsorption behavior over ion-exchange resin-supported ZIF-8 composite material

Sheng Panpan Sun Fuan Chen Le Zhang Zhihui He Mingyang

(School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract A novel adsorbent 717-resin supported ZIF-8 composite was successfully prepared from mechanical mixing of zeolite imidazole framework ZIF-8 and 717-anion exchange resin for the capture of uranyl (UO_2^{2+}) from aqueous solution. The adsorption behavior of ZIF-8/717-resin under different conditions was studied. The results showed that the maximum adsorption capacity of 191mg/g for UO_2^{2+} was achieved at $\text{pH}=5.0$. Adsorption kinetics and isotherm study shown that the adsorption of UO_2^{2+} on ZIF-8/717-resin was a monolayer sorption process. The PXRD patterns before and after adsorption showed that the structure of ZIF-8/717-resin remained stable in acidic solution with $\text{pH}=3.0$.

Key words composite material, ion-exchange resin, adsorption, uranyl, selectivity

核能作为一种“清洁能源”在促进核工业发展的同时也产生了核废液^[1]。从核废液中捕集放射性核素至关重要^[2],这不仅关系到自然环境的问题,同时也关系到人类的生命健康。核燃料后处理技术的需求引发了大量的纳米吸附材料的涌现,其中金属-有机骨架材料(MOFs)具有超高的表面积、可调孔隙率以及多元结构等特点^[3-6],成为理想的放射性核素固相提取材料^[7-10]。研究表明,利用有序结晶孔的 MOFs 材料构筑多功能复合材料有望得到优于单一材料的良好性能^[11-15]。

ZIF-8 是经典的 MOFs 材料之一,含有不饱和 Zn^{2+} 作为 Lewis 酸位点和 2-甲基咪唑中氮碱性位点,具有方钠石型类沸石拓扑结构,并且其独特的 1.16nm 孔径和 0.34nm 的六元环笼口直径,有利于

吸附作用的进行^[16]。另一方面,离子交换树脂除了具有高吸附能力和良好的动力学性能^[17]外,还具有经济性、稳定性和容易与反应混合物分离^[18]等优点,因而被广泛用于吸附剂载体。717 型强碱性阴离子交换树脂是在苯乙烯二乙烯苯交联共聚物基体上引入季铵基 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]$ 的凝胶型树脂,具有优良的吸附性能以及阴离子可交换性能^[19]。但利用此类离子交换树脂与 ZIF-8 的复合材料在重金属离子吸附剂分离方面尚未见报道。

本研究采取机械共混的方法将 ZIF-8 与 717 树脂有效复合制备功能化树脂复合材料,以解决 MOFs 基材料机械强度低、固体呈粉末状等缺陷^[20]。从而使 ZIF-8/717 树脂复合材料既具备 ZIF-8 的特殊孔结构,又可保持吸附后结构的稳定性。

基金项目:国家自然科学基金项目(11775037)

作者简介:盛盼盼(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为 MOF 基吸附材料。

联系人:张致慧(1980-),女,博士,教授,主要研究方向为 MOF 基功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

717 型阴离子型树脂、 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(DCM)均为分析纯,天津市化学试剂三厂; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),德国 Merck 公司; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;ZIF-8,自制。

氮吸附比表面仪(ASAP2010MC),美国 Micromeritics 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国 Bruker 公司;热重示差扫描量热仪(TA Q500),美国 TA 公司;扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS, Supra 55),德国 ZEISS 公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100),日本 JEOL 公司;X-ray 粉末衍射仪(PXRD, D/max-2500),日本理学;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 3300DV),赛默飞世尔科技有限公司。

1.2 ZIF-8/717 树脂复合材料的制备

将 ZIF-8 和 717 树脂在研钵中混合并以 1:1 的质量比研磨成粉末;在研磨过程中向混合物中加入适量的 DCM 促进均匀混合;将混合的粉末悬浮于 15 mL DCM 中,并在室温下搅拌 7 d;反应完成后,旋转蒸发收集固体;随后将固体在 THF 中回流过夜,过滤出的固体用乙醇洗涤;最后,将所得产物在 80℃ 下真空干燥 4 h。

1.3 金属离子溶液的制备

通过将适量的 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中制备 UO_2^{2+} 的标准储备溶液;将分析纯的 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Yb^{3+} 和 Sr^{2+} 等硝酸盐配制成等摩尔浓度的金属离子储备液,再根据实验需求稀释成一定浓度;所有测试溶液均用去离子水配制。

1.4 吸附实验

称取 5 mg 的 ZIF-8/717 阴离子型树脂复合材料加入 10 mL 一定浓度的 UO_2^{2+} 溶液或者含 UO_2^{2+} 及混合金属离子的溶液中,后将混合物在室温下搅拌一定时间;通过使用可忽略体积的稀 HNO_3 或 NaOH 来调节溶液 pH。实验中铀酰及其他金属离子的浓度检测均在电感耦合等离子体发射光谱仪上进行分析。按照公式(1)计算复合材料的吸附量 q_e 。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 为金属离子的初始浓度,mg/L; c_e 为金属离子的平衡浓度,mg/L; V 为测试溶液的体积,mL; m 为吸附剂的质量,g。

所有的值都平行测定 3 次,相对标准差在 5% 以内。

1.5 性能表征

采用扫描电镜和透射电镜观测复合材料的形貌;氮吸附实验测定复合材料的比表面积及吸附-脱附曲线;傅里叶红外光谱仪分析吸附前后复合材料官能团的变化;X-ray 粉末衍射仪检测吸附前后复合材料的晶体结构变化;电感耦合等离子体发射光谱仪测量吸附前后金属离子的浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 SEM、TEM 和 PXRD 表征

图 1 为 ZIF-8/717 树脂复合材料的 SEM 和 TEM 图。由图 1(a)可看出,生成的 ZIF-8/717 树脂是具有不规则轮廓的颗粒状复合材料,颗粒尺寸在 100~400 nm 范围,并有一定程度的聚集,这与 ZIF-8 规整的立方晶体纳米颗粒明显不同。此外,由图 1(b)的 TEM 图观察到,小的聚集体存在于较大的结晶复合体中,证明 ZIF-8 与 717 树脂成功复合。在图 2 的 PXRD 谱图中,ZIF-8/717 树脂、ZIF-8 的谱图均与 ZIF-8 标准卡上的标准值一致。这证明了 717 树脂与 ZIF-8 的复合没有改变 ZIF-8 的晶体结构。

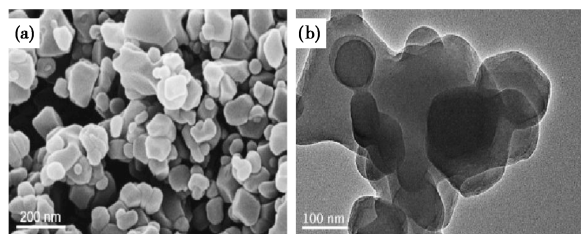


图 1 ZIF-8/717 树脂复合材料的 SEM 图(a)和 TEM(b)图

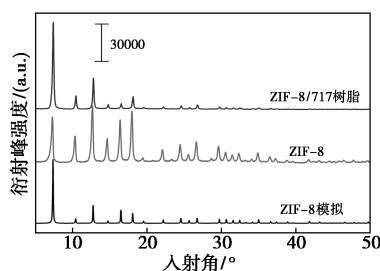


图 2 ZIF-8/717 树脂复合材料的 PXRD 谱图

2.1.2 N₂ 吸脱附

图 3 为 ZIF-8/717 树脂复合材料的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布图。由图可知, ZIF-8 复合 717 树脂为可逆的 I 型等温线, 表明在相对低的压力下 ($P/P_0 < 0.1$), 其属于典型的微孔材料。ZIF-8/717 树脂的 BET 表面积为 728 m²/g, 低于 ZIF-8 纳米颗粒 (1108 m²/g)^[18]。ZIF-8/717 树脂微孔的总孔体积约为 0.358 mL/g, 在这种情况下未检测到堆积的中孔和大孔, 这与 ZIF-8 纳米晶的聚集体不同。说明在复合过程中 ZIF-8 复合材料晶体仍具有形成微孔的趋势。

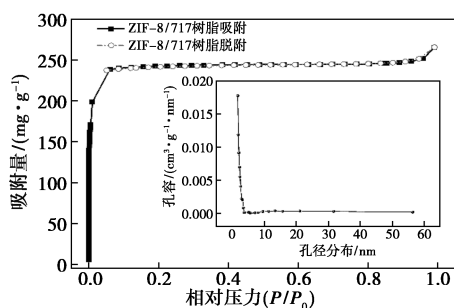


图 3 ZIF-8/717 树脂复合材料的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布图(内)

2.1.3 负载量测定

为进一步确定 ZIF-8 的负载量, 对复合材料进行了 EDS 元素分析, 结果见表 1。由表可知, 717 树脂上成功负载了 ZIF-8; 结合 Zn 和 Cl 的百分含量计算可得 ZIF-8 的负载量约为 50.5%, 证明 ZIF-8 和 717 树脂的复合比与起始反应物比例相当。

表 1 复合材料的 EDS 元素分析表

元素	元素 浓度/%	强度 校正/%	质量 百分比/%	质量百分比 误差/%	原子 百分比/%
C	33.87	0.3113	46.21	0.86	56.81
N	4.44	0.0553	34.10	1.05	35.95
O	1.64	0.1865	3.73	0.38	3.45
Cl	1.63	0.7038	0.99	0.04	0.41
Zn	15.10	0.4284	14.97	0.32	3.38
总量			100.00		

2.2 吸附行为研究

2.2.1 pH 的影响分析

图 4 是在室温条件下, pH 对 ZIF-8/717 树脂复合材料吸附 UO₂²⁺ 的影响曲线。实验过程中, UO₂²⁺ 浓度为 100 mg/L, 吸附剂的用量为 5 mg, 溶剂体积为 10 mL, 溶液 pH 在 3.0~5.5 的范围。由

图 4 可知, 当溶液 pH 由 3.0 增至 5.0 时, 吸附量呈现明显的增加趋势; 但之后, 随着溶液 pH 的进一步升高, 吸附量逐渐减小。该趋势主要由于在低 pH 时溶液中存在大量的竞争离子 H⁺ 不利于 UO₂²⁺ 占据复合材料的有效活性位点, 从而导致吸附量少; 此外, H⁺ 易使复合材料表面的官能团质子化, 从而降低材料吸附活性。而在高 pH 下, H⁺ 减少, 一方面降低了离子竞争性, 另一方面降低了质子化, 从而有利于 UO₂²⁺ 的吸附。可见 ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO₂²⁺ 的吸附具有明显的 pH 依赖性, 在 pH = 5.0 时, 达到最大吸附容量约为 178 mg/g。有效活性位点的存在说明 UO₂²⁺ 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附是一种化学吸附过程。而在 pH > 5.0 之后, 可能由于 ZIF-8/717 树脂复合材料中的 Zn²⁺ 更倾向与水中的 OH⁻ 配位, 而导致吸附量呈下降趋势。

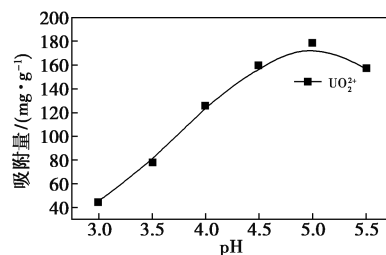


图 4 pH 对 ZIF-8/717 树脂复合材料吸附 UO₂²⁺ 的影响曲线

2.2.2 吸附动力学分析

图 5 为 UO₂²⁺ 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附速率曲线。从图 5 可知, pH = 5.0 时, 在开始的 2 h 内, UO₂²⁺ 的吸附能力逐渐增加, 且增加较快; 之后趋缓, 在 2.5 h 左右达到吸附动态平衡。这种吸附趋势主要由于开始阶段的吸附是发生在复合材料的表面上, 吸附过程较快; 随着吸附的进行, 复合材料表面裸露的活性位点逐渐减少。因此整个吸附过程是缓慢的增加, 最后达到吸附平衡的状态。

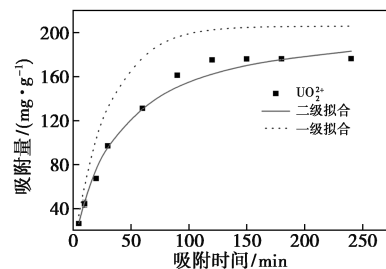


图 5 UO₂²⁺ 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附速率曲线

为了研究 UO₂²⁺ 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附动力学特征及吸附机理, 使用准一级动力学

方程(2)和准二级动力学方程(3)来拟合实验数据。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为反应达到平衡时的 UO_2^{2+} 吸附量, mg/g ; q_t 为吸附时间 t 时的 UO_2^{2+} 吸附量, mg/g ; k_1 为拟一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 和 t/q_t 对 t 的曲线为直线, k_1 和 k_2 可以由直线斜率计算而得。

表 2 是 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的动力学拟合参数。由表可见, ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO_2^{2+} 的吸附动力学过程更符合准二级动力学模型, 其相关系数 R^2 达到 99% 以上。这一结果表明了 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附过程包括了外部扩散、表面吸附和孔内扩散。

表 2 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂上的动力学拟合参数

动力学模型	相关参数	UO_2^{2+}
一级动力学	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	205.76
	K_1/min^{-1}	0.0359
	R^2	0.9549
二级动力学	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	207.21
	$K_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	1.4×10^{-4}
	R^2	0.9924

2.2.3 吸附等温线分析

图 6 是 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附等温线。吸附等温曲线是决定达到平衡时饱和和吸附容量的重要因素。在 $\text{pH}=5.0$ 时, UO_2^{2+} 初始浓度为 $5 \sim 120 \text{mg/L}$, 反应温度控制在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 反应时间 240min 的条件下进行等温吸附反应。由图 6 可知, 当 UO_2^{2+} 的吸附平衡浓度(c_e) $< 1 \text{mg/L}$ 时, ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO_2^{2+} 的吸附容量(q_e)呈现直线增加的趋势, 能够去除几乎所有的 UO_2^{2+} , 这是由于该材料具有相对充裕的吸附位点,

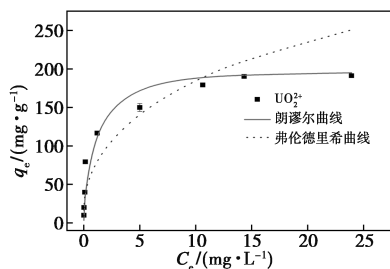


图 6 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的吸附等温线

对 UO_2^{2+} 离子具有很强的亲和力; 当 UO_2^{2+} 初始浓度大于 60mg/L 时, 对应 $c_e > 1 \text{mg/L}$ 时, q_e 增加相对较缓慢, 在最终平衡时达到 191mg/g 的饱和吸附容量。

为了评估 UO_2^{2+} 的吸附活性, 应用 Langmuir (公式 4) 和 Freundlich (公式 5) 等温线模型来拟合实验数据。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

式中, q_m 为对应于完全单层覆盖的最大吸附容量, mg/g ; k_L 是与吸附容量和吸附能间接相关的常数, 其表示吸附质与吸附剂的亲和力大小; k_F 为与吸附能力有关的 Freundlich 常数; n 为与吸附强度有关的 Freundlich 常数。

表 3 是 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的等温线拟合参数, 结合图 7 的拟合数据结果显示, 实验数据与 Langmuir 等温线模型拟合数据非常吻合, 其线性相关系数 R^2 达 98% 以上, 表明 ZIF-8/717 树脂对 UO_2^{2+} 的吸附过程是单分子层吸附。

表 3 UO_2^{2+} 在 ZIF-8/717 树脂复合材料上的等温线拟合参数

等温线模型	相关参数	UO_2^{2+}
Langmuir	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	200.00
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	1.7241
	R^2	0.9959
Freundlich	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	82.95
	n	2.8424
	R^2	0.9011

2.3 PXRD 和 FT-IR 分析

图 7 是 ZIF-8/717 树脂吸附前后的 PXRD 和 FT-IR 谱图。从图 7(a) 的 PXRD 谱图可以看出, 在不同的 pH 下, 吸附 UO_2^{2+} 前后的 ZIF-8/717 树脂 PXRD 一致, 说明吸附后该复合材料具有良好的耐酸性和稳定性。此外, 由图 7(b) 吸附 UO_2^{2+} 后 ZIF-8/717 树脂复合材料的 FT-IR 谱图可见, 在 906cm^{-1} 处出现强烈的 $\text{U}=\text{O}=\text{U}$ 的伸缩振动特征峰, 证实了复合材料与 UO_2^{2+} 发生了化学作用。

2.4 离子选择性

在一系列竞争金属离子 (包括 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Yb^{3+} 和 Sr^{2+}) 存下, 在 $\text{pH}=5.0$ 条件下进行 ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO_2^{2+} 的离子选择性实验。所有金属离子的初始浓度均为

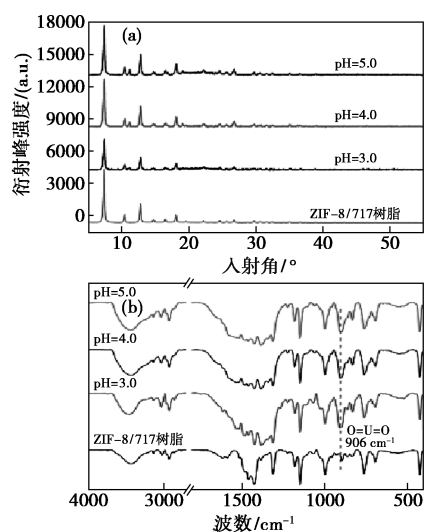


图 7 ZIF-8/717 树脂吸附前后的 PXRD 谱图(a)和 FT-IR 谱图(b)

0.5mmol,通过 ICP-OES 测定上清液中被测离子的残留浓度。发现 ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO_2^{2+} 的吸附量为 123mg/g,而对其他离子的吸附量均小于 35mg/g。可见,ZIF-8/717 树脂对 UO_2^{2+} 的吸附量远远高于其他竞争离子,这充分说明了其对 UO_2^{2+} 具有优异的选择性吸附能力。

3 结论

本课题组首次利用 ZIF-8/717 树脂复合材料作为快速吸附和分离 UO_2^{2+} 的吸附剂。在 $\text{pH}=5.0$ 的条件下,测得 ZIF-8/717 树脂复合材料对 UO_2^{2+} 的吸附量达 191mg/g。与单一树脂相比,ZIF-8 的引入大大增强了该复合材料的耐酸性和稳定性。实验表明,ZIF-8/717-树脂复合材料在放射性核素分离领域具有可观的应用前景。

参考文献

- [1] Burns P C, Ewing R C, Navrotsky A. Nuclear fuel in a reactor accident[J]. Science, 2012, 335(6073): 1184-1188.
- [2] Veliscek-Carolan J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 266-281.
- [3] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF Topologies, morphologies, and composites[J]. Cheminform, 2012, 43(16): 933-969.
- [4] 宋宇. MOFs 材料的结构与合成概述[J]. 化工管理, 2013(10): 119-119.
- [5] 李贵贤, 张小莉, 李红伟, 等. MOFs 材料吸附存储与分离 CO_2 的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014(12): 10-12.
- [6] 张贺, 李国良, 张可刚, 等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J]. 化学学报, 2017, 75(9): 841-859.
- [7] Banerjee D, Cairns A J, Liu J, et al. Potential of metal-organic frameworks for separation of xenon and krypton[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(2): 211-219.
- [8] Zhang N, Yuan L Y, Guo W L, et al. Extending the used of highly porous and functionalized MOFs to $\text{Th}(\text{IV})$ capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(30): 25216-25224.
- [9] Guo X G, Qiu S, Chen X T, et al. Postsynthesis modification of a metallosalen-containing metal-organic framework for selective $\text{Th}(\text{IV})/\text{Ln}(\text{III})$ separation[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(20): 12357-12361.
- [10] Yang W, Bai Z Q, Shi W Q, et al. MOF-76: from a luminescent probe to highly efficient $\text{U}(\text{VI})$ sorption material[J]. Chem Commun, 2013, 49(88): 10415-10417.
- [11] Yao J, Wang H. Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4470-4493.
- [12] Bai Z Q, Yuan L Y, Zhu L, et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced $\text{U}(\text{III})$ sorption[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(2): 525-534.
- [13] Luo B C, Yuan L Y, Chai Z F, et al. $\text{U}(\text{VI})$ capture from aqueous solution by highly porous and stable MOFs: UiO-66 and its amine derivative[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 307(1): 269-276.
- [14] Jayaramulu K, Rösler C, Petr M, et al. Biomimetic superhydrophobic/superoleophilic highly fluorinated graphene oxide and ZIF-8 composites for oil-water separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(3): 1178-1182.
- [15] Min X, Yang W T, Hui Y F, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZIF-8$: a magnetic nanocomposite for highly efficient UO_2^{2+} adsorption and selective $\text{UO}_2^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ separation[J]. Chem Commun, 2017, 53(30): 4199-4202.
- [16] Chen L, Yuan S, Qian J F, et al. Effective adsorption separation of *n*-hexane/2-methylpentane in facily synthesized zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-69[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40): 10751-10757.
- [17] Monguchi Y, Ichikawa T, Nozaki K, et al. Development of chelate resin-supported palladium catalysts for chemoselective hydrogenation[J]. Tetrahedron, 2015, 71(37): 6499-6505.
- [18] Kuzminska M, Backov R, Gagneaux E M. Behavior of cation-exchange resins employed as heterogeneous catalysts for esterification of oleic acid with trimethylolpropane[J]. Applied Catalysis A General, 2015, 504(6): 11-16.
- [19] 周艳, 施文健, 杨琴琳. 717 型阴离子交换树脂吸附水溶性芳香族有机污染物研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(4): 289-298.
- [20] 付艳艳, 严秀平. 金属-有机骨架复合材料[J]. 化学进展, 2013, 25(0203): 221-232.

收稿日期: 2018-04-28