文章编号:0253-9950(2007)03-0129-06

高氯酸、硝酸体系中乙异羟肟酸与 HNO₂的反应动力学

郑卫芳,晏太红,卞晓艳,张 宇

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:分别在 HClO₄ 和 HNO₃ 体系中用分光光度法研究了乙异羟肟酸(AHA)与 HNO₂ 的反应动力学,得到其 反应动力学速率方程式为: $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(AHA)^{0.75} \cdot c(HClO_4)^{0.5} 和 - dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(AHA)^{0.25} \cdot c(HNO_3)^1$ 。在 HClO₄ 体系中,当 $\theta = 5 \ C, I = 0.5 \ mol/kg$ 时,反应速率常数 $k = (2.37 \pm 0.21) \ L^{1.25}/(mol^{1.25} \cdot s)$;在 HNO₃ 体系中,当 $\theta = 10 \ C, I = 0.5 \ mol/kg$ 时,反应速率常数 $k = (0.482 \pm 0.048) \ L^{1.25}/(mol^{1.25} \cdot s)$ 。同时考察了反应温度对反应速率的影响。结果表明,在 HClO₄ 和 HNO₃ 体系中,随 着温度的升高,反应速率均明显加快,反应活化能分别为 99.0 kJ/mol 和 46.9 kJ/mol;随着离子强度的增加,氧 化还原反应的表观速率常数 k'均有所增加,但增幅不明显。

关键词:亚硝酸;乙异羟肟酸;高氯酸;硝酸;反应动力学 中图分类号:O643.12 文献标识码:A

Reaction Kinetics of Nitrous Acid With Acetohydroxamic Acid in HClO₄ and HNO₃ Medium

ZHENG Wei-fang, YAN Tai-hong, BIAN Xiao-yan, ZHANG Yu

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The presence of nitrous acid in feed solution of PUREX process is unavoidable. Owing to its effect on the valence of plutonium and other nuclides, nitrous acid should be scavenged. The kinetics of reaction of AHA with nitrous acid was studied in HClO₄ and HNO₃ medium. The reaction rate equation in HClO₄ and HNO₃ medium is obtained as: $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(AHA)^{0.75} \cdot c(HClO_4)^{0.5}$ and $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(AHA)^{0.25} \cdot c(HNO_3)^1$, respectively. In HClO₄ medium, the reaction rate constant (k) is found to be (2.37±0.21) L^{1.25}/(mol^{1.25} · s) at $\theta=5$ °C , I=0.5 mol/kg. Reaction rate constant is increased slightly with the increased ion strength in the range of 0.5-2.0 mol/kg. In HNO₃ medium, the reaction rate constant (k) is found to be (0.482±0.048) L^{1.25}/(mol^{1.25} · s) at $\theta=10$ °C and I= 0.5 mol/kg. Reaction rate constant is also increased slightly with the increased ion strength in the range of 0.5-3.0 mol/kg. The effect of temperature to the reaction rate is also studied. The results show that with the increase of temperature, the reaction rate increases quickly. And the activation energy is found to be 99.0 kJ/mol and 46.9 kJ/mol respectively in HNO₃

作者简介:郑卫芳(1970—),男,江苏金坛人,研究员,核燃料循环与材料专业。

and HClO₄ medium.

Key words: nitrous acid; acetohydroxamic acid; perchloric acid; nitric acid; kinetic

在核燃料后处理过程中,HNO₃的光解和辐 解以及元件的溶解均会产生 HNO,,有时价态调 节也需要加入亚硝酸盐^[1],因此料液中不可避免 存在一定量的 HNO₂。HNO₂浓度会影响料液中 镎、钚以及裂片元素的价态,从而影响钚的收率、 镎的走向及 U 产品中钚的去污效果^[2],因而有必 要研究料液中无盐试剂与 HNO₂ 的反应。已有 多篇文献报道了肼、羟胺类、醛类、羟基脲等化合 物与 HNO。的反应及其在后处理流程中对 HNO_2 的破坏^[3-6]。其中肼和氨基磺酸与 HNO_2 反应最快,可用于流程中作支持还原剂。短链羟 肟酸作为一类新型无盐试剂,在后处理流程的研 究中已取得了一些成果[7-9],而对于乙异羟肟酸 (AHA)与亚硝酸的反应动力学未见文献报道。 在硝酸体系中二者反应较为复杂,因此本工作拟 研究高氯酸体系和硝酸体系中 AHA 与 HNO。 的反应动力学,为今后的研究提供理论数据。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Lambda20 UV-Vis-Nir 分光光度计,美国 PE 公司产品;CS-501 型超级恒温槽,中国重庆实 验设备厂生产。

乙异羟肟酸(AHA),采用文献[10]方法合成,纯度大于 97%;其余试剂均为分析纯。

1.2 反应化学计量比的确定

在 0.5 mol/L 的 HClO₄ 溶液中加入 NaNO₂ 溶液,然后加入不同浓度的 AHA 溶液。HNO₂ 的 pK_a 约为 $3^{[11]}$,因此在 0.5 mol/L 的 HClO₄ 溶 液中约有 99.8% 的 HNO₂ 以分子形式存在。 HNO₂ 在 HClO₄ 中在 371 nm 处有吸收,当逐渐 加入 AHA 时,HNO₂ 在 371 nm 处的吸光度不断 下降。以加入的 AHA 初始浓度对反应平衡后 HNO₂ 的浓度作图,通过线性拟合,由直线斜率即 可得到其反应化学计量比。

1.3 动力学实验方法和原理

反应物 HNO₂ 在 371 nm 有特征吸收峰,本 实验通过考察 HNO₂ 浓度随时间的变化确定各 反应物的反应级数。设反应速率方程式为:

 $-\mathrm{d}c(\mathrm{HNO}_2)/\mathrm{d}t = k \cdot c(\mathrm{HNO}_2)^x \cdot$

 $c(AHA)^{y} \cdot c(H^{+})^{z}$

当 c(AHA)和 $c(H^+)$ 固定不变时,则 $k \cdot c(AHA)^y \cdot c(H^+)^z$ 为一常数。 令 $k' = k \cdot c(AHA)^y \cdot c(H^+)^z$, (1)

则有:

$$\frac{-\mathrm{d}c(\mathrm{HNO}_2)}{\mathrm{d}t} = k' \cdot c(\mathrm{HNO}_2)^x \,. \tag{2}$$

依照式(2)改变 $c(HNO_2)$,可以求得 HNO_2 的反 $c(WNO_2)$,可以求得 HNO_2 的反 $c(WO_2)$,可以求得 r(1)两边取对数得:

 $lnk' = lnk + ylnc(AHA) + zlnc(H^{+})_{\circ} (3)$ 改变 c(AHA)和 c(H^{+})的值,分别以lnc(AHA), lnc(H^{+})对 lnk'作图,可得 y和 z 的值。

2 结果和讨论

2.1 HCIO₄ 体系中 AHA 与 HNO₂ 的反应

2.1.1 化学反应计量比的确定 在 0.5 mol/L 的 HClO₄ 溶液中加入 NaNO₂ 溶液,然后加入不 同浓度的 AHA 溶液,反应达平衡后的 HNO₂ 浓 度(c(HNO₂)_{eq})与加入的 AHA 初始浓度 (c(AHA)₀)之间的关系示于图 1,线性拟合得一 直线,斜率约为一1,r为 0.99。由图 1 可得, AHA 与 HNO₂的化学反应计量比为 1:1。



2.1.2 反应级数的确定 若氧化还原反应对 HNO₂ 为一级反应,则以 ln $[(A_{eq} - A_t)/(A_{eq} - A_0)]$ 对反应时间(t)作图应得一条直线。 其中 A_{eq} 为反应达到平衡时 HNO₂ 的吸光度, A_t 为任一时刻 HNO₂ 的吸光度, A_0 为反应初始时 HNO₂ 的吸光度。不同 AHA 初始浓度下 $\ln[(A_{eq} - A_t) / (A_{eq} - A_0)]$ 与反应时间 *t* 的关系 示于图 2。由图 2 可知,AHA 初始浓度在 8.0~ 40.0 mmol/L, $\ln[(A_{eq} - A_t) / (A_{eq} - A_0)]$ 对反 应时间 *t* 的关系均呈良好线性,说明该反应对于 HNO₂ 为一级反应,即 *x* 为 1。不同直线斜率为 表观反应速率常数 *k*'。以 ln*k*'对 ln*c*(AHA)₀ 作 图并示于图 3,线性拟合得到一条直线,直线斜率 为 0.74, 即 *y* 为 3/4,线性相关系数 *r* 为 0.98。

当 $\theta = 5$ °C, c (AHA)₀ = 10.0 mmol/L, c(NaNO₂)₀ =1.0 mmol/L 及相同离子强度条件 下,改变反应中 HClO₄ 的初始浓度 (c(HClO₄)₀=0.05~0.50 mol/L),式(3)中 yln c(AHA)为一常数, ln k'与 ln c(HClO₄)₀ 的 关系示于图4。由图4看出,以ln k'对 ln c(HClO₄)₀线性拟合得一条直线,直线斜率约 为 0.5, 即 z为 0.5。线性相关系数 r为 0.99。



图 2 ln [(A_{eq}-A_t)/(A_{eq}-A₀)] 和反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln [(A_{eq} - A_t)/(A_{eq} - A_0)]$ and t $\theta = 5$ °C, $c(\text{HClO}_4)_0 = 0.5 \text{ mol/L},$ $c(\text{NaNO}_2)_0 = 1.0 \text{ mmol/L};$

c(AHA)₀,mmol/L: 1----8.0, 2----10.0, 3----20.0, 4----30.0, 5----35.0, 6----40.0









图 4 ln k'与 ln $c(HClO_4)_0$ 的关系 Fig. 4 Relationship between ln k' and ln $c(HClO_4)_0$ $\theta=5$ °C, $c(AHA)_0=10$ mmol/L, $c(NaNO_2)_0=1.0$ mmol/L

不同初始浓度的 HClO₄ 体系中,由式(3)可 计算得到 AHA 与 HNO₂ 反应的速率常数 k'及 k,结果列入表 1。从表 1 可知,在 θ 为 5 °C, I 为 0.5 mol/kg 时, HClO₄ 初始浓度在 0.05~0.50 mol/L 时,反应速率常数 k 为(2.37 ± 0.21) L^{1.25}/(mol^{1.25} • s)。

表 1 不同初始浓度的 HClO₄ 体系中 AHA 与 HNO₂ 反应的速率常数

Table 1 Rate constant of the reaction in HClO4 medium

$c(\text{HClO}_4)_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(AHA)_0/(mmol \cdot L^{-1})$	k'/s^{-1}	k/ (L ^{1.25} • mol ^{-1.25} • s ⁻¹)
0.05	10.0	1.82×10^{-2}	2.57
0.10	10.0	2.66×10 ⁻²	2.66
0.25	10.0	3.73×10^{-2}	2.36
0.50	8.0	4.06×10^{-2}	2.15
0.50	10.0	5.54×10 ⁻²	2.48
0.50	20.0	8.38×10 ⁻²	2.23
0.50	30.0	9.86×10 ⁻²	1.93
0.50	35.0	0.140	2.44
0.50	40.0	0.150	2.37
			(2.37±0.21)

2.1.3 温度对反应速率的影响 实验中维持其 它条件不变,改变溶液的反应温度,在 $5 \sim 20$ °C 研究温度对 AHA 与 HNO₂ 的反应动力学速率 常数的影响。以 $\ln k'$ 对 1/T 作图并示于图 5,得 到一条直线,r 为 0.99。由图 5 可看出,随着温度 的升高,反应速率明显加快。根据 Arrhenius 公 式 $\ln k = -E_a/RT + B$,求得实验条件下的反应活 化能(E_a)为 99.0 kJ/mol。 E_a 大于 0,说明升高 温度可使反应速率加快。



Fig. 5 Relationship between $\ln k'$ and 1/T $c(\text{HClO}_4)_0 = 0.5 \text{ mol/L}, c(\text{AHA})_0 = 10 \text{ mmol/L},$ $c(\text{NaNO}_2)_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$

2.1.4 离子强度对反应速率的影响 在维持 $c(HClO_4)_0 = 0.5 mol/L, c(AHA)_0 = 10 mmol/L$ 不变的情况下,通过加入 NaNO₃ 来改变反应体 系的离子强度(*I*),考察 *I* 对氧化还原反应表观 速率常数(k')的影响,结果列入表 2。由表 2 可 知,在给定实验条件下,*I* 在 0.5~2.0 mol/kg,随 着离子强度的增加,k'有所增大,但增幅不大。

表 2 不同离子强度下的表观反应速率常数

Table 2Apparent rate constant of reaction ofHNO2-AHA system at various ionic strength

$I / (mol \cdot kg^{-1})$	k'/s^{-1}	$I / (mol \cdot kg^{-1})$	k'/s^{-1}
0.5	4.60×10 ⁻²	1.5	5.68×10^{-2}
1.0	5.07 $\times 10^{-2}$	2.0	6.07×10^{-2}

2.2 HNO₃体系中AHA与HNO₂的反应

2.2.1 化学计量比的确定 同样以 HNO₂ 浓度 对 *c*(AHA)₀ 浓度作图并示于图 6。图 6 中直线 斜率约为-1,说明 AHA 与 HNO₂的化学反应计 量比为 1:1,*r* 为 0.99。

2.2.2 反应级数的确定 不同 AHA 初始浓度 下, $\ln[(A_{eq} - A_t)/(A_{eq} - A_0)]$ 与反应时间(*t*)的 关系示于图 7。由图 7 可以看出,当 AHA 初始浓 度为 2.03×10⁻²~0.30 mol/L 时, $\ln[(A_{eq} - A_t)/(A_{eq} - A_0)]$ 对时间 *t* 作图均为直线,说明反 应对于 HNO₂ 来说为一级,即 *x*=1.0。再以不同 直线斜率的对数与相应 AHA 浓度的对数作图,



即以 ln *k* 对 ln *c*(AHA)。作图,结果示于图 8。 用最小二乘法拟合得到图 8 中直线的斜率为 0.25,*r* 为 0.99。因此,式(2)中 *y*=0.25,即反应 对于 AHA 来说为 0.25 级。

改变 HNO₃ 浓度,按 ln $k' = \ln k + y \ln c (AHA)_0 + z \ln c (HNO_3)_0$,以 ln k'对 ln $c (HNO_3)_0$ 作图,示于图 9。线性拟合得到直线的斜率为 1, r 为 0.99。由式(3)可知,z=1.0,即反应对于 HNO₃ 来说为 1.0 级。

AHA 和 HNO₃ 的初始浓度不同时,AHA 与 HNO₂ 反应的速率常数 k'及 k 列入表 3。由表 3 可知,在 10 °C,I = 0.5 mol/kg,硝酸浓度为 $0.2 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ 时,反应速率常数 $k = (0.482 \pm 0.048) \text{ L}^{1.25}/(\text{mol}^{1.25} \cdot \text{s})$ 。





图 8 ln k'与 ln c(AHA)₀ 的关系

Fig. 8 Relationship between $\ln k'$ and $\ln c(AHA)_0$



图 9 $\ln k'$ 与 $\ln c(HNO_3)_0$ 的关系

Fig. 9 Relationship between $\ln k'$ and $\ln c(\text{HNO}_3)_0$ $\theta = 10$ °C, $c(\text{NaNO}_2)_0 = 5.0 \text{ mmol/L}$, $c(\text{AHA})_0 = 0.1 \text{ mol/L}$

表 3 HNO₃ 体系中 AHA 与 HNO₂ 反应的速率常数 Table 3 Rate constant of the reaction in HNO₃ medium

$c(\text{HNO}_3)_0/$ (mol • L ⁻¹)	$c(AHA)_0/(mol \cdot L^{-1})$	k'/s^{-1}	$k/(L^{1.25} \cdot mol^{-1.25} \cdot s^{-1})$
0.2	8.13×10^{-2}	0.049	0.460
0.5	2.03×10^{-2}	0.095	0.504
0.5	4.06×10^{-2}	0.122	0.548
0.5	8.13×10 ⁻²	0.137	0.514
0.5	0.20	0.177	0.529
0.5	0.30	0.173	0.467
1.0	8.13×10 ⁻²	0.212	0.400
2.0	8.13×10 ⁻²	0.468	0.438
3.0	8.13×10 ⁻²	0.766	0.478
			(0.482±0.048)

2.2.3 温度对反应速率的影响 改变溶液的反应温度,在 $10 \sim 25$ °C 研究温度对 AHA 与 HNO₂ 的反应动力学的影响。以 $\ln k'$ 对 1/T 作 图并示于图 10。图 10 中, $\ln k'$ 与 1/T 呈线性关系, r为 0.99, 且随着反应温度的升高,反应速率 明显加快。根据 Arrhenius 公式 $\ln k = -E_a/RT+B$, 求得实验条件下的反应活化能 E_a = 46.9 kJ/mol。 E_a >0, 说明升高温度反应速度加快。



Fig. 10 Plot of $\ln k' vs 1/T$ $c(\text{NaNO}_2)_0 = 5.0 \text{ mmol/L},$ $c(\text{AHA})_0 = 0.1 \text{ mol/L}, c(\text{HNO}_3)_0 = 0.5 \text{ mol/L}$

2.2.4 离子强度对反应速率的影响 在维持 $c(HNO_3)_0 = 0.5 \text{ mol/L}, c(AHA)_0 = 0.08 \text{ mol/L}$ 不变的情况下,加入 NaNO₃调节反应体系的离 子强度(*I*),研究离子强度对氧化还原反应表观 速率常数的影响,结果列入表 4。表 4 结果表明, 在实验条件下离子强度为 $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/kg}$ 时, 随着离子强度的增加,表观一级反应速率常数 k'有所增大,但增幅不大。

表 4 不同离子强度下的表观反应速率常数

Table 4 Apparent rate constant of reaction of HNO₂-AHA system at various ionic strength

$I / (mol \cdot kg^{-1})$	k'/s^{-1}	$I / (mol \cdot kg^{-1})$	k'/s^{-1}
0.5	0.113	2.0	0.128
1.0	0.119	3.0	0.142

2.3 讨论

从以上实验结果可知,在高氯酸和硝酸体系 中氧化还原反应的总级数一样,且对 HNO₂ 的反 应均为一级。高氯酸体系中,对于 AHA 和高氯 酸反应级数分别为 0.75 和 0.50;而在硝酸体系 中,对于 AHA 和硝酸反应级数分别为 0.25 和 1.00。可能因为同时存在 HNO₃ 与 HNO₂ 之间 的平衡反应,反应受 HNO₃ 浓度影响更大。与羟 胺类化合物不同,即使硝酸浓度达到 3 mol/L 时, 也未见反应再生成 HNO₂。从 HNO₂ 与其它羟 胺类化合物的反应^[12-13] 以及羟肟酸的氧化机 理^[14]可知,其反应中间产物有自由基 CH₃CO• 产生,最终产物有 CH₃COOH,H₂O 等产生,具体 反应机理有待进一步研究。

在硝酸体系中,与其它有机化合物与 HNO₂ 的反应速率相比,AHA 与 HNO₂ 的反应要快于 羟基脲(NH,CONHOH)^[15],这可能是由于 NH, 基团吸电子诱导效应 (I_s) 大于 CH_3 基团,同时电 移共轭效应(E)更占主要地位, $CH_3CONHOH$ 中 C—O上电子云密度更大一些,更易于失去电子 形成自由基 CH₃CO·,然后再与 HNO₂ 形成中 间活化配合物,从而其反应速度要快于 NH₂CONHOH 与 HNO₂的反应;AHA 与 HNO₂ 的反应速度慢于乙醛肟($CH_3C = NOH$),这可能 是由于 CH₃CONHOH 在溶液中存在羟肟结构互 $\mathfrak{E}[CH_3C = ONHOH \cdots CH_3C(OH) = NOH],$ OH 有吸电子诱导效应 (I_s) ,乙醛肟分子中C—N 基团上电子云密度要比 CH₃CONHOH 中的更 大,因此其反应速度要快于 CH₃ CONHOH 与 HNO2的反应。

3 结 论

研究了 HClO₄ 和 HNO₃ 体系中 AHA 与 HNO₂ 的反应动力学,得到其反应动力学速率方 程式分别为:

 $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot c(AHA)^{0.75} \cdot c(HClO_4)^{0.5};$

 $-dc(HNO_2)/dt = k \cdot c(HNO_2)^1 \cdot$

 $c(AHA)^{0.25} \cdot c(HNO_3)^1$.

在 HClO₄ 体系中, θ =5 °C, *I*=0.5 mol/kg 时,反应速率常数 k=(2.37±0.21) L^{1.25}/ (mol^{1.25}•s);在 HNO₃ 体系中, θ =10 °C,*I*=0.5 mol/kg 时,反应速率常数 k=(0.482±0.048) L^{1.25}/(mol^{1.25}•s)。同时考察了反应温度对反应 速率的影响,结果表明在 HClO₄ 和 HNO₃ 体系 中,随着温度的升高,反应速率均明显加快,反应 活化能分别为 99.0 kJ/mol 和 46.9 kJ/mol;随 着离子强度的增加,氧化还原反应的表观速率常 数均有所增加,但增幅不大。 参考文献:

- [1] 姜圣阶,任风仪,马瑞华,等. 核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1995.
- [2] Biddle P, Mckay H A C, Miles J H. The Role of Nitrous Acid in the Reduction of Plutonium(N) by U(N) in TBP System[M]// Mckay H A C. Solvent Extraction Chemistry of Metals. Macmillan, London:[s. n]. 1965: 133.
- [3] Hughes M N, Stedman G. Kinetic and Mechanism of the Reaction Between Nitrous Acid and Hydroxylamine. Part I[J]. J Chem Soc, 1963: 2 824-2 830.
- [4] 吴宇平,林漳基,陈耀中.亚硝酸与正丁醛和 Np(VI)的反应动力学研究[J].核化学与放射化 学,1995,17(4):216-222.
- [5] Milles J H. Stabilization of an Element Against Oxidation During a Solvent Extraction Process: UK, 2216886[P]. 1989-10-18.
- [6] Koltunov V S, Taylor R J, Baranov S M, et al. Acetaldoxime: a Prompsing Reducing Agent for Pu and Np Ions in the PUREX Process[C]// Anon. Proceedings of ATALANTE, France Avignon, 2000.
- [7] Taylor R J , May I, Wallwork A L, et al. The Applications of Formo- and Aceto-Hydroxamic Acids in Nuclear Fuel Reprocessing [J]. J Alloys Compd, 1998, 271-273: 534-537.
- [8] 郑卫芳,刘黎明. 乙羟肟酸改善 PUREX 流程铀产 品中 U/Pu 的分离[J]. 原子能科学技术,2000,34 (2):110-115.
- [9] 郑卫芳,章泽甫,林漳基,等.乙羟肟酸用于 PUREX 流程中 Np/ U 的分离[J].核科学与工程,2001, 21(4):369-374.
- [10] 郑卫芳,常志远.乙异羟肟酸的合成及其与 Pu(Ⅳ),Np(Ⅳ)配合物稳定常数的测定[J].核 化学与放射化学,2001,23(1):1-6.
- [11] Smith R M, Martell A E. Critical Stability Constants[M]. New York : Plenum Press, 1976.
- [12] Dikshitulu L S A, Chandrasekharam G V, Hanumantha R, et al. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Nitrous Acid by Vanadium(V)[J]. J Inorg Nucl Chem, 1981, 43(11): 2 859-2 862.
- [13] Gowland R J, Stedman G. Kinetic and Product Studies on the Decomposition of Hydroxylamine in Nitric Acid[J]. J Electroanal Chem, 1973, 44(1): 9-20.
- [14] Gutch C J W, Waters W A. The Electron Spin Resonance Spectra of Some Hydroxylamine Free Radicals[J]. J Chem Soc, 1965: 751-754.
- [15] 朱兆武. 羟基脲: 新型无盐试剂在 PUREX 流程中 的应用[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2003.