

# 以 Al-Ferron 逐时络合比色法研究有机硅铝复合絮凝剂中铝的形态分布

彭建雄<sup>1</sup>, 薛安<sup>1</sup>, 赵华章<sup>1\*</sup>, 杜莲英<sup>2</sup>

(1. 北京大学环境工程系水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 辽宁省朝阳师范高等专科学校, 朝阳 122000)

摘要: 以正硅酸乙酯 (TEOS)、二乙氧基二甲基硅烷 (DEDMS)、 $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基甲基硅烷 (APDES) 这 3 种硅烷偶联剂为硅源, 合成了新型的有机硅铝复合絮凝剂。利用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究了这 3 种絮凝剂的铝形态分布。结果表明, 3 种系列有机硅铝复合絮凝剂中, 硅源、碱化度 ( $B$ )、Si/Al 摩尔比对铝形态分布都有影响。其中, 碱化度对铝形态的影响较大。3 种产品表现出类似的变化趋势。随碱化度的增大,  $Al_n$  含量呈现下降趋势, 而  $Al_b$  和  $Al_c$  含量则明显上升。以 TEOS 为硅源的产品中,  $Al_c$  为主要形态; 以 DEDMS 为硅源的产品中, 硅源对铝形态的影响不明显; 以 APDES 为硅源的产品中,  $Al_b$  则为主要形态, 其含量随 Si/Al 摩尔比的增大而增多。

关键词: 有机硅铝絮凝剂; Al-Ferron 逐时络合比色法; 铝形态; 硅烷偶联剂

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2513-05

## Al Species Distribution of Organic Silicate Aluminum Hybrid Flocculants by Al-Ferron Complexation Timed Spectrophotometric Method

PENG Jian-xiong<sup>1</sup>, XUE An<sup>1</sup>, ZHAO Hua-zhang<sup>1</sup>, DU Lian-ying<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Liaoning Chaoyang Teachers College, Chaoyang 122000, China)

**Abstract:** New types of organic silicate aluminum hybrid flocculants were prepared by employing Tetraethylorthosilicate (TEOS), Diethoxydimethylsilane (DEDMS),  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilane (APDES) as silicon source. The Al species distribution in these new products was investigated by Al-Ferron complexation timed spectrophotometric method. The results show that silicon source, basicity ( $B$ ) and Si/Al molar ratio have effect on the Al species distribution. Among them, basicity has greater effect, three sets of products have similar characteristics. The content of  $Al_n$  declines with the rise of  $B$  value, while the contents of  $Al_b$  and  $Al_c$  increase.  $Al_c$  is the dominant Al species in the products with TEOS as silicon source. DEDMS has little contribution to the distribution of Al species. In the products with APDES as silicon source,  $Al_b$  is the dominant Al species while the content increases with the rise of Si/Al molar ratio.

**Key words:** organic silicate aluminum hybrid flocculant; Al-Ferron complexation timed spectrophotometric method; Al species; silane coupling agent

无机-有机复合高分子絮凝剂是絮凝剂研究的热点之一<sup>[1,2]</sup>。此类絮凝剂兼具无机高分子絮凝剂和有机高分子絮凝剂的优点,可简化投药操作工艺,在提高处理效率的基础上降低设备投资和废水处理成本<sup>[3]</sup>。同时这种絮凝剂适应范围广,对低浓度或高浓度水质、有色废水、多种工业废水都有良好的净水效果<sup>[4]</sup>。目前,无机-有机复合高分子絮凝剂的研究趋势由无机组分(如铝系、铁系、铁铝系等)和有机组分(如聚丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵等)的复配混合向无机有机两组分的有序共价键合发展<sup>[2]</sup>。

硅烷偶联剂同时具有亲无机材料的官能团和亲有机材料的官能团,可将无机材料和有机材料“偶联”起来<sup>[5]</sup>。在材料领域,硅烷偶联剂常用于无机-有机复合材料的制备。在水中,硅烷偶联剂的烷氧基(—OR')易水解成羟基, Si 羟基会与其它 Si 原子上

的羟基或其它物质(如铝)的羟基通过脱去水分子而聚合<sup>[6,7]</sup>。通过这种缩聚反应,硅烷偶联剂与氯化铝可形成含有机基团的有机硅铝复合絮凝剂。目前,已有报道将正硅酸乙酯(TEOS)这种硅烷偶联剂用于无机-有机复合絮凝剂的制备研究中。结果表明,得到的产品聚合度更大,且具有优良的絮凝性能<sup>[8,9]</sup>。本研究在此基础上,将二乙氧基二甲基硅烷(DEDMS)和  $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基甲基硅烷(APDES)引入,用于制备无机-有机复合絮凝剂。

有机硅铝复合絮凝剂中铝形态分布直接影响到絮凝剂的性能,而铝形态可能与有机组分、碱化度以

收稿日期: 2007-09-15; 修订日期: 2007-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20607001)

作者简介: 彭建雄(1983~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理化学及药剂, E-mail: pengjianxiong@iee.pku.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zhaohuazhang@iee.pku.edu.cn

及有机组分与无机组分的比例等因素有关<sup>[10]</sup>. Al-Ferron 逐时络合比色方法是研究水解铝溶液中铝形态分布的一种普遍且有效的方法<sup>[11-13]</sup>. 利用显色剂 Ferron 与铝水解态络合反应的差异可将水解铝溶液中的各种铝形态划分为 3 类, 即:  $Al_a$  (单体形态)、 $Al_b$  (中等聚合形态)、 $Al_c$  (水解聚合大分子或溶胶聚合物). 本研究分别采用 3 种硅烷偶联剂——正硅酸乙酯 (TEOS)、二乙氧基二甲基硅烷 (DEDMS) 和  $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基甲基硅烷 (APDES) 为有机硅源, 分别合成新型有机硅铝复合絮凝剂, 并利用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究了新产品中的铝形态分布, 以期

为后续新型有机硅铝复合絮凝剂的絮凝机制及性能研究提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要实验仪器与材料

BT01-100 型恒流泵, JJ-1 型精密增力电动搅拌器, SPECORD 200 紫外分光光度计.

正硅酸乙酯 (TEOS)、二乙氧基二甲基硅烷 (DEDMS)、 $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基甲基硅烷 (APDES), 结构式见图 1.  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , NaOH, Ferron 比色液.

### 1.2 实验方法

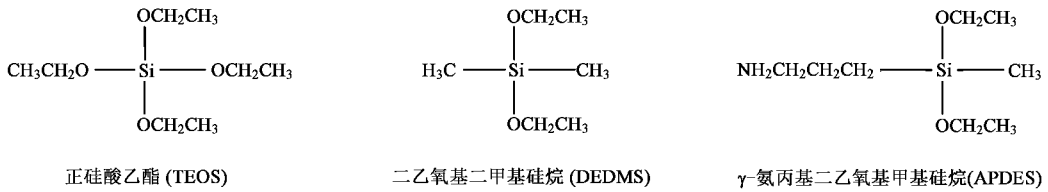


图 1 正硅酸乙酯、二乙氧基二甲基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基甲基硅烷分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of Tetraethylorthosilicat, Diethoxydimethylsilane,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilane

### 1.2.1 合成方法

采用缓慢滴碱法合成有机硅铝复合絮凝剂. 向 500 mL 的三口烧瓶中按预定的 Si/Al 摩尔比分别定量加入 1.0 mol/L 的  $AlCl_3$  溶液、去离子水和硅烷偶联剂 (TEOS、DEDMS、APDES), 加去离子水的目的是控制总铝浓度相同. 然后于室温下快速搅拌, 采用恒流泵缓慢滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液至预定的 B 值. 滴定时间为 3 h. 所得溶液熟化 2 d 后即得到总铝浓度为 0.2 mol/L 的产品. 以 TEOS、DEDMS、APDES 为硅源的有机硅铝复合絮凝剂分别记作 HF (hybrid flocculant)-T、HF-D 和 HF-A.

### 1.2.2 形态测定方法

采用 Al-Ferron 逐时络合比色法研究铝形态分布. Ferron 比色液的配制方法及实验方法参照文献 [14, 15], 其中在 1 min 内与 Ferron 试剂反应的铝的质量分数为  $Al_a$ , 1 ~ 120 min 与 Ferron 试剂反应的铝的质量分数为  $Al_b$ , 剩余的铝质量分数为  $Al_c$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅源和 Si/Al 摩尔比对铝形态分布的影响

图 2 是在 B 值为 2 的条件下, 分别以 TEOS、DEDMS、APDES 为硅源制得的絮凝剂的铝形态分布结果. 可以看出, HF-T 中  $Al_a$  的含量基本保持不变;  $Al_b$  的含量随 Si/Al 摩尔比的升高而降低;  $Al_c$  为优势

形态, 其含量随 Si/Al 摩尔比的升高而升高. HF-D 中  $Al_a$ 、 $Al_b$ 、 $Al_c$  含量与相同条件下制备的聚合氯化铝 PAC 中  $Al_a$ 、 $Al_b$ 、 $Al_c$  的含量 (20%、55%、25%) 基本相同, 并且 3 种形态的含量随着 Si/Al 摩尔比的变化基本保持不变. HF-A 中  $Al_a$  的含量随 Si/Al 摩尔比的升高而降低;  $Al_b$  为优势形态, 其含量在 Si/Al 摩尔比 < 0.5 时, 随 Si/Al 摩尔比的升高而升高;  $Al_c$  含量随 Si/Al 摩尔比的变化基本保持不变. 在 Si/Al 摩尔比为 0.5 时,  $Al_b$  含量大幅度降低, 而  $Al_c$  含量大幅度升高. 这是由于 Si/Al 摩尔比为 0.5 的产品在制备过程中产生了凝胶状沉淀, 因而出现与低 Si/Al 摩尔比的产品不同的铝形态变化趋势.

相同 Si/Al 摩尔比条件下, HF-T 的  $Al_a$  含量最高, HF-D 次之, HF-A 最少;  $Al_b$  含量对比中, HF-A 最高, HF-D 次之, HF-T 最少;  $Al_c$  含量对比中, HF-T 含量最高, HF-D 和 HF-A 基本相同.

在絮凝剂制备过程中, 硅烷偶联剂与  $Al^{3+}$  混合比较均匀. TEOS 含有 4 个可水解的烷氧基 (图 1) 较 DEDMS 和 APDES 更易水解. 烷氧基水解产生的羟基会与其周围铝形态中的羟基进行缩合反应从而形成硅铝共聚物, 并随着 TEOS 含量的增加而增多, 在铝形态分布中即表现为  $Al_c$  含量增加. 研究表明<sup>[16]</sup>, TEOS 的水解产物正硅酸与聚合铝 (中聚体) 反应生

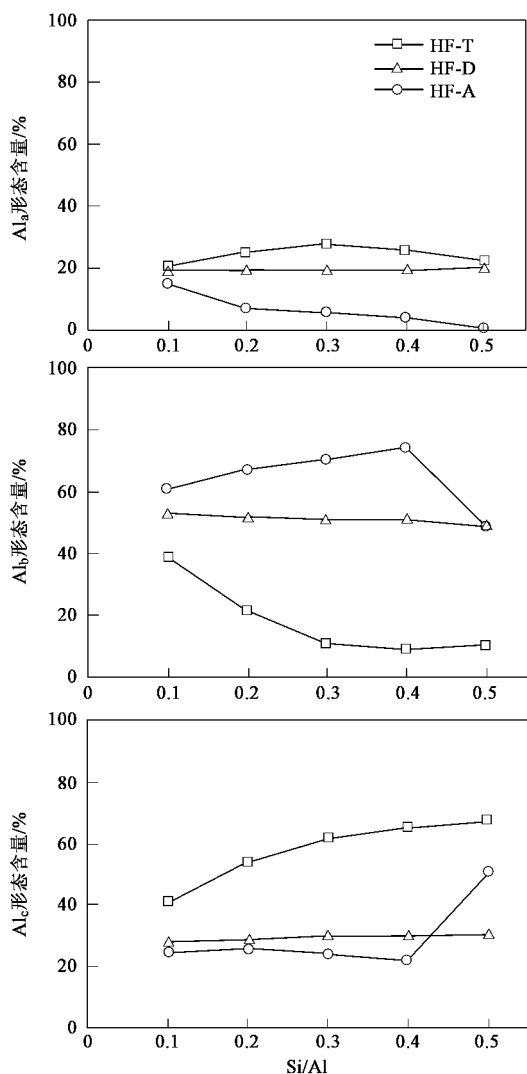


图2  $B=2$  不同Si/Al摩尔比条件下 HF-T、HF-D、HF-A 的 Al 形态分布

Fig.2 Al species distribution of HF-T, HF-D and HF-A with  $B=2$  and different Si/Al molar ratio

成羟基铝硅酸离子(HAS),这一反应既阻碍  $Al_{13}$  的形成,也减缓  $Al_b$  与 Ferron 试剂络合反应速度,即表现为 HF-T 中  $Al_b$  含量随着 Si/Al 摩尔比的增加而逐渐下降.同时,正硅酸只与铝聚合体反应,而与铝单体不反应<sup>[17]</sup>,因此, HF-T 中  $Al_a$  含量随 Si/Al 摩尔比的变化基本保持不变.

DEDMS 含有 2 个可水解的烷氧基和 2 个甲基. 2 个甲基为疏水基团,以 C—Si 键与 Si 相连,因而其水解能力相对较弱.并且,DEDMS 中甲基支链产生的位阻作用可能会阻碍其与水合铝离子或羟基铝络离子的聚合作用,使硅铝共聚物难以形成大分子的网状凝胶结构.从  $Al_a$ 、 $Al_b$ 、 $Al_c$  三者含量随 Si/Al 摩尔

比的变化基本保持不变的现象推测,DEDMS 的水解产物与铝水解聚合产物相互作用生成的硅铝聚合物可能与 Ferron 反应速度较慢或不反应,因而本实验中 HF-D 的铝形态变化趋势不明显.

APDES 为二烷氧基型硅烷偶联剂,其结构与 DEDMS 相比,可以看作是 1 个氨基取代了 1 个甲基.由于氨基为亲水基团,APDES 更易与水中的水合铝离子或羟基铝络离子充分混合而发生反应.对于硅铝羟基缩合反应,其反应速率取决于硅羟基上的氧对铝原子上的羟基进行亲核进攻过程.当硅原子上有推电子基团时,会增加硅羟基氧原子上的电子云密度,从而增大其亲核进攻的能力,加快羟基缩合反应<sup>[18]</sup>.氨基为推电子基团,因而加快了硅铝之间的羟基缩合反应.同时由于氨基和甲基的存在会阻碍硅铝羟基作用形成大分子量的网状凝胶结构,而趋向于形成线性聚合物.另外,由于氨基可结合一个质子从而带正电,水合铝离子或羟基铝络离子亦带正电,二者间的电荷斥力阻碍体系中铝形态由中聚态向高聚态转化.空间位阻和静电排斥 2 种作用的共同影响,使  $Al_b$  成为 HF-A 中的优势形态.在反应过程中,APDES 的氨基吸引质子可加速铝盐的水解脱质子过程,促进羟基桥联聚合反应,使  $Al_a$  向  $Al_b$  转化. APDES 含量越多,这种现象越明显,从而使 HF-A 中  $Al_a$  的含量随 APDES 含量的增大而减小.

## 2.2 B 值对铝形态分布的影响

Si/Al 摩尔比为 0.1 和 0.4 时 3 个系列絮凝剂中  $Al_a$ 、 $Al_b$ 、 $Al_c$  随  $B$  值的变化规律分别如图 3 和 4 所示.图中铝形态变化曲线的线性回归结果列于表 1~表 3,其中斜率反映了各铝形态随  $B$  值的变化程度.

表 1  $Al_a$  形态曲线的线性回归结果

Si/Al	硅源	斜率	截距	相关系数
0.1	TEOS	-44.50	111.94	0.968
0.1	DEDMS	-44.99	111.21	0.979
0.1	APDES	-42.71	99.21	0.997
0.4	TEOS	-35.65	94.88	0.984
0.4	DEDMS	-45.69	112.16	0.993
0.4	APDES	-42.67	89.09	0.999

图 3 和图 4 表明,随着  $B$  值的增大,以 3 种硅烷偶联剂为硅源制得的絮凝剂产品中  $Al_a$  含量出现明显的下降趋势, $Al_b$  和  $Al_c$  含量则明显上升.这个现象表明这 3 种絮凝剂的铝形态对  $B$  值有很强的依

表 2  $Al_b$  形态曲线的线性回归结果Table 2 Results of linear regression for  $Al_b$  curves

Si/Al	硅源	斜率	截距	相关系数
0.1	TEOS	19.86	-6.45	0.797
0.1	DEDMS	30.80	-11.45	0.938
0.1	APDES	32.99	-8.60	0.975
0.4	TEOS	2.30	4.92	0.767
0.4	DEDMS	28.26	-9.07	0.983
0.4	APDES	45.56	-16.11	0.999

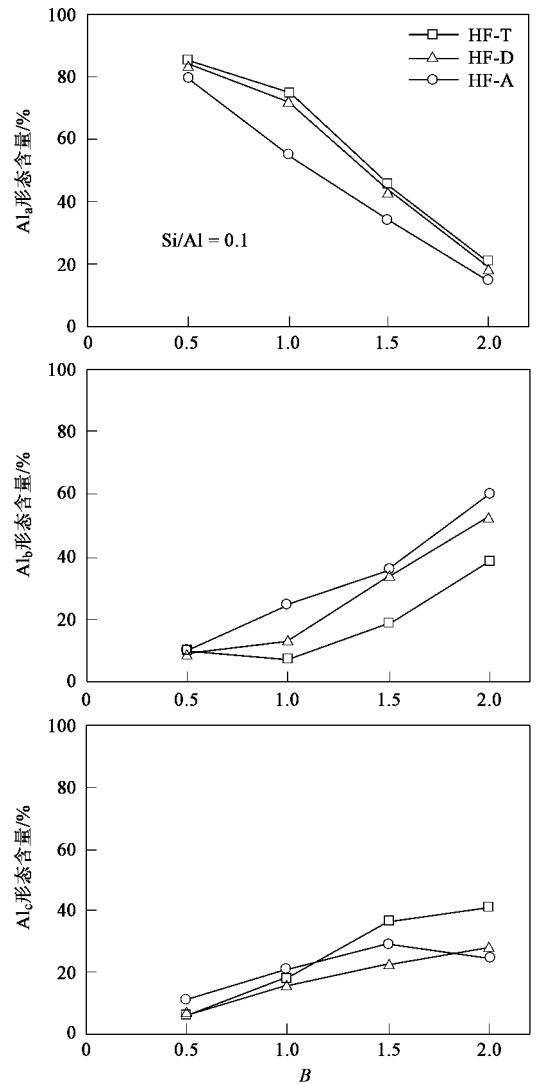
表 3  $Al_c$  形态曲线的线性回归结果Table 3 Results of linear regression for  $Al_c$  curves

Si/Al	硅源	斜率	截距	相关系数
0.1	TEOS	24.64	-5.49	0.960
0.1	DEDMS	14.19	0.24	0.986
0.1	APDES	7.91	9.38	0.654
0.4	TEOS	33.35	0.20	0.990
0.4	DEDMS	17.43	-3.09	0.969
0.4	APDES	-2.89	27.02	0.804

赖性,并且  $B$  值直接控制了上述  $Al_b$  和  $Al_c$  含量的变化程度, $B$  值越大这种变化越明显.溶液中不同铝形态与 Ferron 试剂间的络合反应主要是 Ferron 试剂的磷酸基官能团与聚铝中羟基基团竞争铝离子的解离-络合反应<sup>[19]</sup>.当聚(硅)铝碱化度增大时,结构单元相应增大,由低聚态向中、高聚态发展,阻碍 Ferron 试剂对羟基聚(硅)铝分子中的铝的解离-络合反应,从而出现  $Al_a$  的含量随  $B$  值减少,而  $Al_b$  和  $Al_c$  含量增多的趋势.

从表 1 可以看出,各条曲线斜率基本相同,说明 3 种系列的产品中  $Al_a$  的含量随  $B$  值的变化程度在 Si/Al 摩尔比为 0.1 和 0.4 时基本相同.表 2 结果显示,在 HF-T 中, $Al_b$  的含量随  $B$  值升高的程度在 Si/Al 摩尔比为 0.1 时较 0.4 时更加明显.这主要是由于高 Si/Al 摩尔比条件下,有更多的 TEOS 水解成硅酸,促使更多  $Al_b$  向  $Al_c$  转化.而对于 HF-A, $Al_b$  的含量随  $B$  值升高的程度在 Si/Al 摩尔比为 0.4 时较 0.1 时更加明显. APDES 的氨基吸引质子加速铝盐的水解脱质子过程在高 Si/Al 摩尔比条件下将使更多的  $Al_a$  向  $Al_b$  转化, APDES 含量越高,这种作用越强.对于 HF-D,由 Si/Al 摩尔比为 0.1 和 0.4 时, $Al_b$  含量变化曲线的斜率基本相同可以推断, Si/Al 摩尔比对 HF-D 中  $Al_b$  的含量随  $B$  值的变化程度影响不大.

从表 3 可以看出, HF-T 的  $Al_c$  的含量随  $B$  值的变化程度在 Si/Al 摩尔比为 0.1 和 0.4 时基本相同,但 Si/Al 摩尔比为 0.1 时  $Al_c$  含量变化曲线的截距小

图 3 不同  $B$  条件下 HF-T、HF-D、HF-A 的 Al 形态分布Fig. 3 Al species distribution of HF-T, HF-D and HF-A with different  $B$ 

于 Si/Al 摩尔比为 0.4 时曲线的截距,这是因为 TEOS 的含量越高,反应体系就越倾向于生成高聚合度的铝形态.在 HF-D 中,不同 Si/Al 摩尔比条件下的  $Al_c$  含量变化曲线的斜率和截距都基本相同. DEDMS 水解产物与铝羟基聚合反应较难生成高聚合度的铝形态,因此 DEDMS 含量对  $Al_c$  含量随  $B$  的变化程度影响不大.而 HF-A 在 Si/Al 摩尔比为 0.4 时,其  $Al_c$  含量在不同  $B$  值下基本保持不变的现象说明:在高 Si/Al 摩尔比条件下, APDES 的氨基和甲基对硅铝聚合物由中聚态到高聚态转化过程的阻碍作用弱化了碱化度对该过程的影响.

### 3 结论

(1) TEOS 和 APDES 硅烷偶联剂对产品中铝形态分布有较大的影响.在 HF-T 中, $Al_c$  为优势形态,

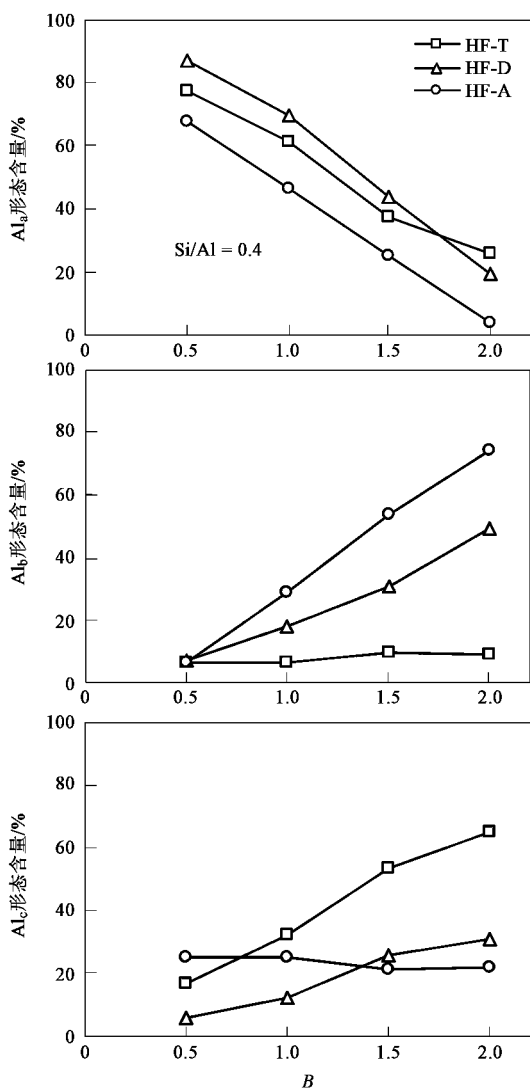


图4 不同  $B$  条件下 HF-T、HF-D、HF-A 的 Al 形态分布

Fig.4 Al species distribution of HF-T, HF-D and HF-A with different  $B$

其含量随 Si/Al 摩尔比的增大而增大; 在 HF-A 中,  $Al_b$  为优势形态, 其含量也随 Si/Al 摩尔比的增大而增大。

(2)  $B$  种有机硅铝复合絮凝剂的铝形态都很大程度上受  $B$  值的控制, 3 种有机硅铝复合絮凝剂表现出近似的规律。随  $B$  值的增大,  $Al_a$  含量呈现下降趋势, 而  $Al_b$  和  $Al_c$  含量则上升。

(3) 有机硅铝复合絮凝剂中各铝形态含量随  $B$  值的变化程度受 Si/Al 摩尔比的影响。对于 HF-T,  $Al_b$  含量在低 Si/Al 摩尔比条件下随  $B$  值的变化程度比高 Si/Al 摩尔比条件下要大; 对于 HF-A,  $Al_b$  含量随  $B$  值升高的程度在高 Si/Al 摩尔比条件下较低 Si/Al 摩尔比条件下更加明显。  $Al_c$  含量在低 Si/Al 摩尔比条件下随  $B$  值的升高而升高, 在高 Si/Al 摩尔比条件下随  $B$  值的升高基本保持不变。

#### 参考文献:

- [1] Gao B Y, Wang Y, Yue Q Y. The chemical species distribution of aluminum in composite flocculants prepared from polyaluminum chloride (PAC) and polydimethyl-diallylammonium chloride (PDMDAAC)[J]. Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica, 2005, 33:365-371.
- [2] 李善仁, 李凤亭. 无机和有机复合高分子絮凝剂的发展和方向[J]. 煤矿环境保护, 2002, 16(2):15-19.
- [3] Choi J H, Shin W S, Lee S H, et al. Application of synthetic poly (DADM) flocculants for dye wastewater treatment[J]. Environmental Technology, 2001, 22:1025-1033.
- [4] 周春琼, 邓先和, 刘海敏. 无机-有机高分子絮凝剂研究与应用[J]. 化工进展, 2004, 23(12):1277-1284.
- [5] 普鲁特曼著, 梁发思, 谢世杰译. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987.
- [6] Okada K, Tomita T, Kameshima Y, et al. Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 37:355-364.
- [7] Méndez-Vivar J, Mendoza-Bandala A. Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR)3 sols[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 261:127-136.
- [8] 赵华章, 王红宇, 左华, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝絮凝剂的制备及其物化特征[J]. 环境科学, 2004, 25(2):67-72.
- [9] 赵华章, 朱志慧, 李久义, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝的絮凝性能及残留铝研究[J]. 给水排水, 2005, 31(4):46-48.
- [10] 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 等. PAC 与 PDMDAAC 复合絮凝剂中铝的形态分布[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5):472-476.
- [11] Smith R W. Reactions among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes[J]. Advances in Chemistry Series, 1971, 106:250-279.
- [12] Tsai P P, Hsu P H. Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitator[J]. Soil Science Society of America Journal, 1984, 48:59-65.
- [13] 王趁义, 张彩华, 毕树平, 等. Al-Ferron 逐时络合比色光度法测定聚合铝溶液中  $Al_a$ ,  $Al_b$  和  $Al_c$  三种铝形态的时间界限研究[J]. 光谱学和光谱分析, 2006, 25(2):252-256.
- [14] Burrows W D. Aquatic aluminum chemistry, toxicology and environmental prevalence[J]. CRC Critical Reviews in Environmental Controls, 1977, 7:167-216.
- [15] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生, 等. 聚硅氯化铝(PASC)的形态分布及转化规律[J]. Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PASC 溶液中铝的形态分布及转化规律[J]. 环境化学, 2000, 19(1):1-7.
- [16] 赵奎霞, 赵华章, 栗兆坤. Ferron 逐时络合比色法研究 TEOS-PAC 中 Al 的形态[J]. 上海环境科学, 2003, 22(8):529-531.
- [17] Wada S I, Wada K. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions[J]. Journal of Soil Science, 1980, 31:457-467.
- [18] 顾哲明, 谷晓昱, 张军营.  $\gamma$ -氨基丙倍半硅氧烷的水解聚合机理研究及产物结构表征[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(3):107-109.
- [19] 赵华章, 彭凤仙, 栗兆坤, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝中铝及硅形态分布[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2):215-219.