中国有色金属工业协会

 中国有色金属学会 发布

202×-××-××实施

202×-××-××发布

废电路板化学分析方法

第4部分：氟、氯和溴含量的测定

氧弹燃烧-离子色谱法

Methods for chemical analysis of waste printed circuit board—

Part 4: Determination of fluorine, chlorine and bromine contents—

Oxygen bomb combustion-ion chromatography

(送审稿)

团体标准

ICS 77.040.30

CCS H 13

T/CNIA XXXX.4—202X

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是T/CNIA 0108《废电路板化学分析方法》的第4部分。T/CNIA 0108已经发布了以下部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法；

——第2部分：金含量和银含量的测定 火试金法；

——第3部分：铅、锌、镍和锡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：氟、氯和溴含量的测定 氧弹燃烧-离子色谱法。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：江西华赣瑞林稀贵金属科技有限公司、瑞士万通中国有限公司、广东中金岭南环保工程有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、中国检验认证集团广东有限公司黄埔分公司、紫金铜业有限公司。

本文件主要起草人：于乐、韩强强、袁鹏程、车轩、邓志辉、肖泽红、伍宝英、李国伟、李文英、谢中科、宋炳信、王彦敏、郭晶、林翠芳、武玉艳、廖彬玲、汪恒。

引 言

我国已成为世界上最大的电子废弃物产业国，但电子废物处理技术落后，处理手段大多采用手工拆卸、焚烧、强酸萃取、填埋以及丢弃等方式，如此处理导致较难回收的宝贵资源大量浪费，同时产生大量的重金属和有毒物质，造成严重的环境污染。企业和企业集中地区缺乏环境监测和系统管理。因此，制定了废电路板化学分析方法标准，此标准建立后，将对废电路板的检验和化验进行规范。

《废电路板化学分析方法 第4部分：氟、氯和溴含量的测定 氧弹燃烧-离子色谱法》的建立，规范了废电路板中氟、氯和溴含量的检测方法，既能为生产企业处理有害元素提供数据支持，又能满足贸易结算的需求，对于废电路板的综合回收利用具有重要指导作用。

 废电路板化学分析方法

第4部分: 氟、氯和溴含量的测定

氧弹燃烧-离子色谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了废电路板中氟、氯和溴含量的测定方法。

本文件适用于废电路板中氟、氯和溴含量的测定。各元素的测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 测定范围/% |
| F | 0.010 ～ 0.050 |
| Cl | 0.050 ～ 1.00  |
| Br | 0.050 ～ 2.50  |

* 1. 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该注日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

 GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

 T/CNIA 0112-2021 废电路板取样、制样方法

* 1. 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 4 原理

试料在氧弹系统中通过燃烧被氧化，含氟、氯、溴的化合物转化为能被吸收的氟化物、氯化物、溴化物。吸收后的溶液用离子色谱仪依据绘制的标准工作曲线进行测定。

5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2 碳酸钠：粉状。

5.3 碳酸氢钠：粉状。

5.4 氢氧化钾：片状。

5.5 氟化钠（PT）。

5.6 氯化钠（PT）。

5.7 溴化钾（PT）。

5.8 硝酸（ρ=1.42 g/mL）。

5.9 硝酸（1+9）。

5.10 碳酸盐混合溶液(c(Na2CO3)= 0.0032 mol/L, c(NaHCO3)= 0. 0010 mol/L) ：称取0.339 g碳酸钠(5.2)和0.084 g碳酸氢钠(5.3)溶于1000mL水中，混匀。

5.11 氢氧化钾溶液（c(KOH)= 0.045 mol/L）：称取2.970 g氢氧化钾（5.4）溶于1000mL水中，混匀。

5.12 氟标准贮存溶液（1000 ug/mL）：准确称取2.2100 g氟化钠（5.5）（预先在100℃~105℃烘干至恒重，置于干燥器冷却至室温）置于烧杯中，加适量水溶解，移入1000mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。贮存于干燥的聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1000 ug 氟。亦可购买市售有证标准物质。

5.13 氯标准贮存溶液（1000 ug/mL）：准确称取在500 °C~600 °C 灼烧至恒重的氯化钠（5.6）1.6480 g置于烧杯中，加适量水溶解，移入1000mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。贮存于干燥的聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1000 ug 氯。亦可购买市售有证标准物质。

5.14 溴标准贮存溶液（1000 ug/mL）：准确称取在100 °C ~105 °C 烘干至恒重的溴化钾（5.7）1.4890 g置于烧杯中，加适量水溶解，移入1000mL容量瓶，用水稀释至刻度，混匀。贮存于干燥的棕色瓶中。此溶液1 mL含1000 ug 溴。亦可购买市售有证标准物质。

5.15 氟标准溶液（50 ug/mL）：准确移取5 mL氟标准贮存溶液（5.12）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50 ug 氟。

5.16 氯、溴混合标准溶液：分别准确移取5 mL氯标准贮存溶液（5.13）、10 mL溴标准贮存溶液（5.14）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL分别含50 ug 氯和100 ug 溴。

5.17 氧气：纯度不低于99.99 %。

6 仪器设备

6.1 分析天平，感量0.0001 g。

6.2 离子色谱仪（配电导检测器）。

6.2.1 离子色谱仪或配置自动进样器的性能相当者；

6.2.2 检测器：电导检测器或性能相当者；

6.2.3 抑制器：阴离子抑制系统或性能相当者；

6.2.4 色谱柱：阴离子分离柱(4×250 mm)和保护柱(4×50 mm)， 或性能相当者；

6.3 氧弹燃烧装置（配套冷却桶和样品坩埚）：容积不少于500 mL，附带充氧装置及材质为镍或铂的燃烧丝、样品坩埚。此氧弹燃烧装置重复使用易腐蚀生锈，影响检测结果**，**在每次测定前需进行除锈处理，除锈全过程不应影响检测结果，测量完成后，应妥善清洁后保存**。**

6.4 一次性水系微孔滤膜滤头：不小于0.45 μm。

6.5 预处理柱：聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的RP柱或硅胶为基质键合C18柱(去除疏水性(化合物)；H型强酸性阳离子交换柱或Na型强酸性阳离子交换柱(去除重金属和过渡金属离子)等类型。

6.6 粉碎机。

7　样品

样品取样、制样方法按T/CNIA 0112-2021的规定进行。选择合适的粉碎机，必要时用液氮冷冻样品，防止在粉碎过程中因温度升高造成卤素损失。

8　试验步骤

8.1　试料

称取0.15 g ~ 0.20 g 样品（7），精确至0.0001 g。

8.2　平行试验

平行做两份试验。

8.3　空白试验

随同试料做空白试验。

8.4　测定

警示——氧弹装置的质量安全和腐蚀程度需测定前检查。

8.4.1 将试料（8.1）放置于样品坩埚中，在氧弹瓶中倒入20 mL氢氧化钾溶液（5.11），将样品坩埚放置于氧弹瓶盖下的电极托盘，燃烧丝固定在两电极成U型且底部与样品坩埚中的试样接触，并置于氧弹瓶中吸收液液面上方，盖上氧弹瓶盖至盖紧，对氧弹瓶进行充氧。充氧压力达到1.5 MPa（不同设备的氧弹燃烧装置(6.3)引燃方式不同，如需要其他引燃物的会额外消耗氧气，可适当提高充氧量），泄气再充氧，重复操作3次。

8.4.2 对氧弹进行点火，再放入装有冷却水的冷却桶中，每隔5 min左右将氧弹瓶取出轻轻摇晃，使氧弹瓶内燃烧后的含卤气体与吸收液反应并充分吸收。

8.4.3 点火成功30 min后，待气体吸收完成，卸气。打开氧弹瓶，收集吸收液，用水清洗样品坩埚及氧弹瓶内吸收液，全部转移至200 mL容量瓶（此试验使用到的玻璃器皿使用前需用硝酸溶液（5.9）浸泡4 h，再用水冲洗4 ~ 6次，晾干备用），用水稀释至刻度，混匀，待测。

8.5 工作曲线的绘制

8.5.1　系列标准溶液的制备

分别准确移取0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL氟标准溶液（5.15）以及分别准确移取0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL氯、溴混合标准溶液（5.16）依次对应于同一组100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。选择不同的色谱分析条件，给出附录A色谱分析条件供参考。在仪器最佳工作条件下，依次测定氟、氯和溴标准系列溶液的峰面积（或峰高），以峰面积（或峰高）为纵坐标，以离子浓度为横坐标，制作工作曲线。

典型色谱图见附录B。

8.5.2 移取适量待测试液（8.4.3），依次经过滤头（6.4）、RP柱（6.5）、钠柱（6.5）和滤头（6.4），在仪器工作条件下，依次注入离子色谱仪中，记录试液及空白溶液的数据。

8.5.3 根据氟、氯、溴保留时间定性，根据色谱峰面积（或峰高）用标准工作曲线法定量。

8.5.4 如果氟、氯、溴的浓度超出工作曲线的线性范围，则应对待测试液（8.4）进行稀释，具体如表2所示。

表2 质量分数范围、试液总体积和稀释倍数

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量分数范围% | 试液总体积mL | 稀释倍数 |
| F | 0.010 ～ 0.050 | 200 | — |
| Cl | 0.050 ～ 1.00 | 200 | — |
| Br | 0.050 ～ 1.00 | 200 | — |
| Br | >1.00 ～ 2.50 | 200 | 5 |

9 试验数据处理

 9.1 非金属物料氟、氯和溴的含量以质量分数ω(B)计，以%表示，按公式（1）计算：

 

 式中：

 ρ——试样中氟、氯、溴的实际浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

 ρ0——空白溶液中氟、氯、溴的实际浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

 V——试料溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

 f——稀释倍数；

 m——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后二位；若含量小于0.10 %时，结果表示至小数点后三位。

9.2 试料中氟、氯和溴的含量以质量分数ω(x)计，数值以%表示，按公式（2）计算：

 

式中：

m非金属——试样中非金属物料的质量，单位为千克（㎏）；

m金属——试样中金属物料的质量，单位为千克（㎏）；

mF——分拣出铝、铁等废料（含损耗）的质量，单位为千克（㎏）。

计算结果表示至小数点后二位；若含量小于0.10 % 时，结果表示至小数点后三位。

注：m金属、m非金属及mF的质量由送样单位提供。

10 精密度和回收率

10.1 重复性

精密度数据是在2021年由7家实验室对氟、氯和溴含量4个水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氟、氯和溴含量在重复性条件下独立测定7次。测量的原始数据见附录C。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差之值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过5 %，重复性限（r）按表3数据采用

线性内插法或外延法求得：

表3 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ω(F) /% | 0.0033 | 0.029 | 0.023 | 0.031 |
| r/% | 0.005 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ω(Cl) /% | 0.029 | 0.056 | 0.47 | 0.79 |
| r/% | 0.005 | 0.01 | 0.08 | 0.10 |
| ω(Br) /% | 0.77 | 1.42 | 1.90 | 2.44 |
| r/% | 0.05 | 0.12 | 0.15 | 0.18 |

10.2 再现性

 在再现性条件下获得的两次独立测试结果测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过5 %，再现性限（R）按表4数据据采用线性内插法或外延法求得：

表4 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ω(F)/% | 0.0033 | 0.029 | 0.023 | 0.031 |
| R/% | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| ω(Cl)/% | 0.029 | 0.056 | 0.47 | 0.79 |
| R/% | 0.01 | 0.02 | 0.15 | 0.25 |
| ω(Br)/% | 0.77 | 1.42 | 1.90 | 2.44 |
| R/% | 0.10 | 0.25 | 0.30 | 0.35 |

附 录 A

（资料性）

离子色谱分析参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数（设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能得到有效分离），可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。以下给出的离子色谱分析条件供参考。

参考条件1

阴离子分离柱（6.2.4）。淋洗液：碳酸盐混合溶液（5.10），流速：0.70 ml/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：20 µl。

参考条件2

阴离子分离柱（6.2.4）。柱温箱温度30 ℃，在线淋洗系统（Dionex EGC Ш KOH RFICTM，含淋洗液所需试剂储备罐）或性能相当者，淋洗液：氢氧化钾溶液（5.11），抑制器电流：112 mA，流速：1.0 ml/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器。进样量：25 µl。

附 录 B

（资料性）

氟、氯、溴标准溶液典型色谱图

B.1 碳酸盐体系



B.2 氢氧根体系



附 录 C

（资料性）

精密度试验原始数据

精密度数据是在2022年由7家实验室对4个不同水平样品氟含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氟含量在重复性条件下独立测定7次。测试的原始数据见表C.1。

表C.1 精密度试验原始数据

质量分数，%

| 实验室 | n | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| F | F | F | F |
| 1 | 1 | 0.0034 | 0.030 | 0.023 | 0.029 |
| 2 | 0.0030 | 0.028 | 0.021 | 0.030 |
| 3 | 0.0036 | 0.027 | 0.026 | 0.032 |
| 4 | 0.0030 | 0.028 | 0.025 | 0.032 |
| 5 | 0.0036 | 0.029 | 0.021 | 0.030 |
| 6 | 0.0034 | 0.027 | 0.022 | 0.031 |
| 7 | 0.0028 | 0.031 | 0.020 | 0.034 |
| 2 | 1 | 0.012 | 0.022 | 0.014 | 0.047 |
| 2 | 0.012 | 0.021 | 0.014 | 0.047 |
| 3 | 0.012 | 0.021 | 0.014 | 0.047 |
| 4 | 0.011 | 0.018 | 0.017 | 0.044 |
| 5 | 0.012 | 0.018 | 0.018 | 0.048 |
| 6 | 0.011 | 0.017 | 0.018 | 0.048 |
| 7 | 0.011 | 0.019 | 0.018 | 0.048 |
| 3 | 1 | 0.025 | 0.035 | 0.079 | 0.085 |
| 2 | 0.024 | 0.038 | 0.078 | 0.085 |
| 3 | 0.025 | 0.034 | 0.077 | 0.090 |
| 4 | 0.022 | 0.034 | 0.075 | 0.082 |
| 5 | 0.022 | 0.035 | 0.074 | 0.081 |
| 6 | 0.023 | 0.037 | 0.073 | 0.085 |
| 7 | 0.023 | 0.034 | 0.076 | 0.080 |
| 4 | 1 | 0.010 | 0.059 | 0.057 | 0.078 |
| 2 | 0.019 | 0.063 | 0.037 | 0.062 |
| 3 | 0.027 | 0.080 | 0.015 | 0.018 |
| 4 | 0.036 | 0.033 | 0.014 | 0.019 |
| 5 | 0.020 | 0.046 | 0.052 | 0.024 |
| 6 | 0.019 | 0.039 | 0.069 | 0.045 |
| 7 | 0.012 | 0.054 | 0.022 | 0.041 |
| 5 | 1 | 0.0038 | 0.035 | 0.032 | 0.031 |
| 2 | 0.0037 | 0.032 | 0.033 | 0.031 |
| 3 | 0.0039 | 0.032 | 0.027 | 0.036 |
| 4 | 0.0048 | 0.026 | 0.028 | 0.035 |
| 5 | 0.0039 | 0.023 | 0.026 | 0.033 |
| 6 | 0.0042 | 0.031 | 0.021 | 0.031 |
| 7 | 0.0031 | 0.029 | 0.026 | 0.028 |

表C.1 精密度试验原始数据（续）

质量分数，%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 6 | 1 | 0.0032 | 0.031 | 0.031 | 0.032 |
| 2 | 0.0034 | 0.033 | 0.028 | 0.032 |
| 3 | 0.0032 | 0.032 | 0.025 | 0.032 |
| 4 | 0.0031 | 0.032 | 0.027 | 0.031 |
| 5 | 0.0033 | 0.031 | 0.029 | 0.031 |
| 6 | 0.0030 | 0.033 | 0.030 | 0.032 |
| 7 | 0.0035 | 0.031 | 0.028 | 0.032 |
| 7 | 1 | 0.0033 | 0.029 | 0.021 | 0.033 |
| 2 | 0.0034 | 0.028 | 0.025 | 0.031 |
| 3 | 0.0032 | 0.027 | 0.026 | 0.029 |
| 4 | 0.0034 | 0.030 | 0.022 | 0.030 |
| 5 | 0.0036 | 0.029 | 0.024 | 0.033 |
| 6 | 0.0030 | 0.031 | 0.024 | 0.029 |
| 7 | 0.0029 | 0.029 | 0.020 | 0.031 |

精密度数据是在2022年由7家实验室对4个不同水平样品氯含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的氯含量在重复性条件下独立测定7次。测试的原始数据见表C.2。

表C.2 精密度试验原始数据

质量分数，%

| 实验室 | n | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cl | Cl | Cl | Cl |
| 1 | 1 | 0.45 | 0.80 | 0.054 | 0.028 |
| 2 | 0.47 | 0.86 | 0.059 | 0.031 |
| 3 | 0.44 | 0.76 | 0.054 | 0.026 |
| 4 | 0.48 | 0.76 | 0.057 | 0.028 |
| 5 | 0.47 | 0.78 | 0.053 | 0.033 |
| 6 | 0.53 | 0.80 | 0.060 | 0.028 |
| 7 | 0.46 | 0.74 | 0.054 | 0.027 |
| 2 | 1 | 0.44 | 0.55 | 0.074 | 0.024 |
| 2 | 0.40 | 0.55 | 0.075 | 0.024 |
| 3 | 0.40 | 0.55 | 0.075 | 0.024 |
| 4 | 0.40 | 0.55 | 0.075 | 0.021 |
| 5 | 0.39 | 0.57 | 0.073 | 0.021 |
| 6 | 0.39 | 0.57 | 0.075 | 0.019 |
| 7 | 0.39 | 0.57 | 0.074 | 0.018 |
| 3 | 1 | 0.51 | 0.97 | 0.073 | 0.040 |
| 2 | 0.51 | 0.92 | 0.075 | 0.039 |
| 3 | 0.54 | 0.92 | 0.071 | 0.038 |
| 4 | 0.55 | 0.97 | 0.070 | 0.040 |
| 5 | 0.55 | 0.96 | 0.068 | 0.041 |
| 6 | 0.54 | 0.93 | 0.068 | 0.039 |
| 7 | 0.53 | 0.94 | 0.072 | 0.042 |

表C.2 精密度试验原始数据（续）

质量分数，%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | 1 | 0.60 | 0.43 | 0.170 | 0.079 |
| 2 | 0.68 | 0.56 | 0.137 | 0.070 |
| 3 | 0.58 | 0.52 | 0.308 | 0.074 |
| 4 | 0.60 | 0.35 | 0.181 | 0.064 |
| 5 | 0.35 | 0.58 | 0.054 | 0.036 |
| 6 | 0.45 | 0.60 | 0.124 | 0.038 |
| 7 | 0.61 | 0.62 | 0.053 | 0.039 |
| 5 | 1 | 0.56 | 0.77 | 0.051 | 0.033 |
| 2 | 0.51 | 0.80 | 0.045 | 0.030 |
| 3 | 0.53 | 0.83 | 0.048 | 0.033 |
| 4 | 0.45 | 0.74 | 0.046 | 0.031 |
| 5 | 0.50 | 0.71 | 0.052 | 0.029 |
| 6 | 0.46 | 0.77 | 0.052 | 0.028 |
| 7 | 0.51 | 0.79 | 0.051 | 0.036 |
| 6 | 1 | 0.51 | 0.79 | 0.053 | 0.029 |
| 2 | 0.49 | 0.75 | 0.054 | 0.030 |
| 3 | 0.52 | 0.73 | 0.052 | 0.032 |
| 4 | 0.48 | 0.77 | 0.052 | 0.032 |
| 5 | 0.53 | 0.78 | 0.050 | 0.031 |
| 6 | 0.48 | 0.80 | 0.051 | 0.032 |
| 7 | 0.48 | 0.78 | 0.051 | 0.031 |
| 7 | 1 | 0.46 | 0.84 | 0.055 | 0.029 |
| 2 | 0.46 | 0.85 | 0.058 | 0.032 |
| 3 | 0.44 | 0.75 | 0.059 | 0.028 |
| 4 | 0.45 | 0.79 | 0.058 | 0.027 |
| 5 | 0.47 | 0.79 | 0.056 | 0.031 |
| 6 | 0.52 | 0.84 | 0.06 | 0.033 |
| 7 | 0.49 | 0.78 | 0.053 | 0.029 |

精密度数据是在2022年由7家实验室对4个不同水平样品溴含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的溴含量在重复性条件下独立测定7次。测试的原始数据见表C.3。

表C.3 精密度试验原始数据

质量分数，%

| 实验室 | n | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Br | Br | Br | Br |
| 1 | 1 | 0.71 | 1.45 | 1.80 | 2.40 |
| 2 | 0.84 | 1.33 | 1.94 | 2.49 |
| 3 | 0.68 | 1.40 | 1.87 | 2.37 |
| 4 | 0.82 | 1.44 | 1.87 | 2.40 |
| 5 | 0.80 | 1.48 | 1.93 | 2.41 |
| 6 | 0.79 | 1.49 | 1.92 | 2.46 |
| 7 | 0.72 | 1.36 | 1.98 | 2.52 |

表C.3 精密度试验原始数据（续）

质量分数，%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 1 | 0.85 | 1.87 | 1.41 | 2.20 |
| 2 | 0.84 | 1.88 | 1.41 | 2.16 |
| 3 | 0.85 | 1.80 | 1.41 | 2.13 |
| 4 | 0.82 | 1.81 | 1.36 | 2.33 |
| 5 | 0.84 | 1.80 | 1.37 | 2.31 |
| 6 | 0.79 | 1.86 | 1.36 | 2.31 |
| 7 | 0.81 | 1.82 | 1.36 | 2.31 |
| 3 | 1 | 0.69 | 1.49 | 2.42 | 2.25 |
| 2 | 0.68 | 1.50 | 2.44 | 2.25 |
| 3 | 0.69 | 1.50 | 2.49 | 2.40 |
| 4 | 0.70 | 1.56 | 2.49 | 2.41 |
| 5 | 0.68 | 1.59 | 2.44 | 2.30 |
| 6 | 0.69 | 1.59 | 2.43 | 2.31 |
| 7 | 0.68 | 1.50 | 2.29 | 2.43 |
| 4 | 1 | 0.98 | 1.79 | 1.76 | 2.48 |
| 2 | 0.96 | 1.24 | 1.88 | 2.21 |
| 3 | 0.86 | 1.34 | 1.23 | 2.40 |
| 4 | 0.88 | 1.45 | 1.53 | 2.47 |
| 5 | 0.85 | 1.58 | 1.80 | 2.13 |
| 6 | 0.69 | 1.90 | 1.87 | 2.16 |
| 7 | 0.87 | 1.68 | 1.56 | 2.58 |
| 5 | 1 | 0.77 | 1.45 | 1.79 | 2.16 |
| 2 | 0.82 | 1.44 | 1.71 | 2.21 |
| 3 | 0.80 | 1.58 | 1.73 | 2.22 |
| 4 | 0.84 | 1.50 | 1.67 | 2.17 |
| 5 | 0.78 | 1.57 | 1.73 | 2.21 |
| 6 | 0.67 | 1.44 | 1.89 | 2.08 |
| 7 | 0.87 | 1.40 | 1.68 | 2.13 |
| 6 | 1 | 0.79 | 1.50 | 1.85 | 2.34 |
| 2 | 0.80 | 1.49 | 1.83 | 2.35 |
| 3 | 0.81 | 1.53 | 1.84 | 2.32 |
| 4 | 0.78 | 1.48 | 1.85 | 2.36 |
| 5 | 0.80 | 1.48 | 1.82 | 2.35 |
| 6 | 0.79 | 1.49 | 1.84 | 2.37 |
| 7 | 0.77 | 1.52 | 1.83 | 2.39 |
| 7 | 1 | 0.72 | 1.33 | 1.88 | 2.38 |
| 2 | 0.83 | 1.39 | 1.84 | 2.48 |
| 3 | 0.68 | 1.48 | 1.87 | 2.38 |
| 4 | 0.78 | 1.48 | 1.97 | 2.49 |
| 5 | 0.80 | 1.34 | 1.93 | 2.41 |
| 6 | 0.81 | 1.49 | 1.86 | 2.46 |
| 7 | 0.76 | 1.38 | 1.97 | 2.50 |