

 发布

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

××××-××-××实施

××××-××-××发布

钯化合物分析方法

第1部分：钯含量的测定

二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法和重量法

Method for chemical analysis of palladium compounds

Part 1：Determination of palladium content

Complexometric tityation using butanedione dioxime releasing EDTA and

 gravimetric methods

 (送审稿)

GB/T 23276—××××

代替GB/T 23276-2009

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

H 15

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。

本文件代替GB/T 23276-2009《钯化合物分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛肟析出EDTA 络合滴定法》，与GB/T 23276-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 增加了“术语和定义”（见3）；
2. 改善了二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法试样的溶解及处理条件（见4.5.4，2009年版6.2）；
3. 增加了“二甲基乙二醛肟重量法”（见5）；
4. 删除了允许差（见2009年版8.2）；
5. 增加了再现性（见4.7.2）。

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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：贵研铂业股份有限公司、贵研检测科技（云南）有限公司、贵研化学材料(云南)有限公司、 中船重工黄冈贵金属有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有、国标（北京）检验认证有限公司、 国合通用（青岛）测试评价有限公司、成都光明派特贵金属有限公司、江西省君鑫贵金属科技材料有限、浙江微通催化新材料有限公司、黑龙江省东北林业大学、陕西瑞科新材料股份有限公司、 广东省科学院工业分析检测中心。

本文件主要起草人： 陶赛祥 金娅秋 陈国华 王丹 刘桂华 刘朝能 张航波 朱武勋 张圣欢 夏江 左鸿毅 胡璇 李甜 王巍 刘含笑 孙阳 林晶 郁丰善 杨帆 刘斌 王冠 陈立钢 牛娜 杜冰 周爱玲 周世豪 覃永振 孙琦 杨梅英 鲁瑞智 王川。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2009年首次发布；

——本次为第一次修订。

**引 言**

钯化合物种类丰富多样，广泛应用于催化剂、电子材料、石油化工、医药、电镀等领域。化学成分是钯化合物重要的考核指标。GB/T 23276旨在建立一套完整且切实可行的检验钯化合物多项指标的标准分析方法，整合国、行标中单个钯化合物化学分析方法，GB/T 23276.1～3部分整合GB/T 23276-2009《钯化合物分析方法.钯量的测定.二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法》、YS/T 1121.1～2-2016《氯化钯化学分析方法》、YS/T 1200.1～2-2017《1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钯化学分析方法》、YS/T 1208.1～2-2017《双(乙腈)二氯化钯化学分析方法》、YS/T 1316.1～2-2019《1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯化学分析方法》、YS/T 1320.1～2-2019《四氯钯酸钠化学分析方法》、YS/T 1318.1～2-2019《硫酸四氨钯化学分析方法》、YS/T 1395.1～2-2020《二氯二氨钯化学分析方法》；GB/T 23276.4部分整合GB/T 39285-2020《钯化合物分析方法 氯含量的测定 离子色谱法》、YS/T 1496-2021《钯化合物分析方法 杂质阴离子含量测定 离子色谱法》。根据检测对象和检测手段的不同，GB/T 23276 拟由以下部分构成：

——第1部分： 钯含量的测定 二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法和重量法；

——第2部分：金、银、铂、铑、铱、钌、铅、镍、铜、铁、锡、铬、锌、镁、锰、铝、钙、钠、硅、铋、钾、镉含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法;

——第3部分：镁、铝、钛、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、钼、镉、钌、铑、银、锡、钨、铱、铂、金、铅、铋含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

——第4部分：阴离子含量测定 离子色谱法；

——第5部分：氢离子含量的测定 自动电位滴定法。

本文件采用二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法和重量法两种分析方法，该方法具有适用范围宽，分析结果准确可靠等特点，对考察物料平衡，公平、公正交易，维护行业最佳秩序，促进最佳共同效益和推广应用具有重要意义。同时，为检验检测机构和生产企业提供可选择的方法，也为产品质量保证提供有力支撑。

钯化合物分析方法

第1部分：钯含量的测定

二甲基乙二醛肟析出EDTA 络合滴定法和重量法

警示----使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。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，并保证符合国家相关法规规定的条件。

警示----使用高氯酸需带眼镜、口罩和手套。

1 范围

本文件规定了钯化合物中钯含量的测定方法。

本文件适用于钯化合物中钯含量的测定，包含二甲基乙二醛肟析出EDTA络合滴定法（方法一）和二甲基乙二醛肟重量法（方法二）。测定范围:4.00%～70.00%。

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 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

3 术语和定义

 本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法一：二甲基乙二醛肟析出 EDTA 络合滴定法

4.1 原理

试料用盐酸与硝酸溶解，用高氯酸冒烟分解有机物，加过量EDTA络合钯，加乙酸-乙酸钠缓冲溶液，二甲酚橙作指示剂，在约pH5.8 用锌标准滴定溶液滴定过量EDTA，加二甲基乙二醛肟析出与钯络合的EDTA,用三氯甲烷萃取丁二酮肟-钯沉淀，以锌标准滴定溶液滴定测定钯含量。

4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 水，GB/T 6682，二级。

4.2.2 三氯甲烷。

4.2.3 高氯酸（70 %~72 %）。

4.2.4 盐酸(*ρ*=1.19 g/mL)。

4.2.5 硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

4.2.6 盐酸溶液(1+1)。

4.2.7 硝酸溶液(1+1)。

4.2.8 盐酸与硝酸的混合酸:3单位体积的盐酸(4.2.4)与1单位体积的硝酸(4.2.5)相混合。用时现配。

4.2.9 乙二胺四乙酸二钠[Na2EDTA·2H2O(简写作 EDTA)]溶液0.013 mol/L。

4.2.10乙酸-乙酸钠缓冲溶液(约pH5.8):称取100 g无水乙酸钠置于 600 mL烧杯中，加入10 mL冰乙酸，用水稀释至体积为 500 mL。

4.2.11 二甲基乙二醛污乙醇溶液(10 g/L)。

4.2.12 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

4.2.13 氯化钠溶液(200 g/L)。

4.2.14锌标准滴定溶液

4.2.14.1 配制

锌标准滴定溶液（0.008 mol/L）：称取1.048 g金属锌(质量分数≥99.99%)，置于150 mL烧杯中，加10mL硝酸溶液（4.2.7），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，蒸发至约2 mL，用水冲洗表面皿及烧杯壁，用水转入2000 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

4.2.14.2 标定

标定与试料的滴定平行进行。

移取10.00 mL钯标准溶液，置于300 mL烧杯中。加入2 mL氯化钠溶液(4.2.13)，低温蒸至约1 mL加入100 mL水、10 mL EDTA(4.2.9)，在搅动下加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.2.10)、7滴二甲酚橙溶液(4.2.16)，滴加氢氧化钠溶液(4.2.12)调至约pH 5.8，用锌标准滴定溶液(4.2.14)滴定至溶液由黄色变成红色为终点。不记数。

于溶液中搅动下加入10 mL二甲基乙二醛肟乙醇溶液(4.2.11)，并继续搅动1 min，静置10 min。于搅动下加入10 mL三氯甲烷(4.2.2)，继续搅动至溶液清亮，用锌标准定溶液(4.2.14)滴定至溶液由黄色变成红色为终点。

平行标定三份，所消耗的锌标准滴定溶液体积的极差值不应超过0.05 mL，取其平均值。

锌标准滴定溶液的实际浓度，按公式(1)计算:

$$c=\frac{c\_{0}⋅V\_{1}}{106.42×V\_{2}}…………………………（1）$$

式中：

*c*——锌标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升(mol/L)；

*c0*——钯标准溶液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

*V1*——移取钯标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

106.42——钯的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

*V2*——标定时，所消耗的锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)。

4.2.15 钯标准溶液：称取0.50 g金属钯片(质量分数≥99.99%)，精确至0.000 1g，置于 250 mL 烧杯中，加人10 mL盐酸与硝酸的混合酸(4.2.8)，盖上表面皿，低温加热至完全溶解。用水冲洗表皿及烧杯壁，加入5 mL氯化钠溶液(4.2.13)，低温蒸至湿盐状。加入5 mL盐酸(4.2.6)，低温蒸至湿盐状。重复三次，取下。加入 250 mL盐酸(4.2.4)，转入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度。混匀。此溶液1 mL含1mg钯。

4.2.16 二甲酚橙溶液(2 g/L)。

4.3 仪器设备

天平：感量0.01mg。

4.4 样品

样品储存于密闭容器内，用时现称。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表1称取试样，精确至0.0001g。

表1 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| Pd的质量分数/% | 试料/g |
| >4.00～20.00 | 0.50 |
| >20.00～50.00 | 0.40 |
| >50.00～70.00 | 0.30 |

4.5.2 平行试验

平行做两份试验。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 溶解

4.5.4.1.1 将试料置于300 mL 烧杯中，加10 mL硝酸(4.2.5)，盖上表面皿，低温加热约1 min,加 30 mL盐酸(4.2.4)，继续加热至完全溶解，用水冲洗表面皿及烧杯壁。

4.5.4.1.2 将含有机配合物的试料置于300 mL烧杯中，加10 mL硝酸（4.2.5），盖上表面皿，低温加热 10 min，取下稍冷。加10 mL高氯酸（4.2.3）蒸至5mL，打开表面皿蒸至近干，加20 mL盐酸与硝酸的混合酸（4.2.8）盖上表面皿，低温加热至完全溶解，取下，冷却。用水冲洗表面皿及烧杯壁。

4.5.4.2 试液的处理

将试液（4.5.4.1.1)、（4.5.4.1.2)转入200 mL容量瓶中（钯含量在4%～20%的样品转入100 mL容量瓶），用水稀释至刻度，混匀。移取10.00 mL试液置于 300 mL 烧杯中。加 2 mL氯化钠溶液(4.2.13)，低温蒸至湿盐状，加入5 mL盐酸溶液(4.2.6) 蒸至湿盐状，重复2次。

4.5.4.2 滴定

于试液中加入100 mL水、10 mL EDTA(4.2.9)，在搅动下加入20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(4.2.10)、7滴二甲酚橙溶液(4.2.16)，滴加氢氧化钠溶液(4.2.12)调至约pH 5.8，用锌标准滴定溶液(4.2.14)滴定至溶液由黄色变成红色为终点。不记数。

于溶液中搅动下加入10 mL二甲基乙二醛肟乙醇溶液(4.2.11)，并继续搅动1 min，静置10 min。于搅动下加入10 mL三氯甲烷(4.2.2)，继续搅动至溶液清亮，用锌标准定溶液(4.2.14)滴定至溶液由黄色变成红色为终点。

4.6 试验数据处理

钯含量以钯的质量分数*w*Pd计，按公式（2）计算：

$$w\_{Pd}=\frac{c⋅V\_{3}∙V\_{4}×106.42×10^{-3}}{m∙V\_{5}}×100\%…………………………（2）$$

式中：

*c*——锌标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升(mol/L)；

*V3*——滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

*V4*——试液的总体积，单位为毫升(mL)；

106.42——钯的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)

m——试料的质量，单位为克(g)；

*V5*——分取试液的体积，单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后两位。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限(r)的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计见附录A。

表2 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*Pd/% | 3.98 | 39.23 | 59.56 |
| *r* /% | 0.062 | 0.139 | 0.166 |

4.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表3给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过重复性限(r)的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计见附录A。

表3 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*Pd/% | 3.98 | 39.23 | 59.56 |
| *R* /% | 0.087 | 0.171 | 0.179 |

5 方法二：二甲基乙二醛肟重量法

5.1 原理

试料用盐酸与硝酸溶解，在稀盐酸介质中，以二甲基乙二醛肟沉淀钯，重量法测定钯含量。

5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2.1 水，GB/T 6682,二级。

5.2.2盐酸(*ρ*=1.19 g/mL)。

5.2.3 硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

5.2.4 高氯酸（70 %~72 %）。

5.2.5 无水乙醇（ρ=0.79 g/mL）。

5.2.6 盐酸溶液(1+1)。

5.2.7 盐酸与硝酸的混合酸:3单位体积的盐酸(4.2.2)与1单位体积的硝酸(4.2.3)相混合。用时现配。

5.2.8 二甲基乙二醛污乙醇溶液(10 g/L)。

5.2.9 氯化钠溶液(200 g/L)。

5.3 仪器设备

5.3.1 天平：感量0.01 mg。

5.3.2 玻璃砂芯坩埚：G4号，容积30ml。

5.4 样品

样品储存于密闭容器内，用时现称。

5.5 试验步骤

5.5.1 试料

按表4称取试样，精确至0.0001g。

表4 试料量

|  |  |
| --- | --- |
| Pd的质量分数/% | 试料/g |
| >4.00～20.00 | 0.30 |
| >20.00～30.00 | 0.20 |
| >30.00～40.00 | 0.15 |
| >40.00～70.00 | 0.10 |

5.5.2 平行试验

平行做两份试验。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 溶解

5.5.4.1.1 将试料置于300 mL 烧杯中，加10 mL硝酸(5.2.3)，盖上表面皿，低温加热约1 min,加 30 mL盐酸(5.2.2)，继续加热至完全溶解，用水冲洗表面皿及烧杯壁。

5.5.4.1.2 将含有机配合物的试料置于300 mL烧杯中，加10 mL硝酸（5.2.3），盖上表面皿，低温加热 10 min，取下稍冷。加10 mL高氯酸（5.2.4）蒸至5mL，打开表面皿蒸至近干，加20 mL盐酸与硝酸的混合酸（5.2.7）盖上表面皿，低温加热至完全溶解，取下，冷却。用水冲洗表面皿及烧杯壁。

5.5.4.2 试液的处理

于试液（5.5.4.1.1)中加 2 mL氯化钠溶液（5.2.9)，低温蒸至湿盐状，加入5 mL盐酸溶液(5.2.6) 蒸至湿盐状，重复2次。加5 mL盐酸(5.2.2)、200 mL水，于搅动下滴加50 mL二甲基乙二醛肟乙醇溶液(5.2.8)，并继续搅动3 min.，静置2 h。

5.5.4.3 过滤

将二甲基乙二醛肟钯沉淀抽滤于110 ℃已烘干恒重的玻璃砂芯坩埚中，用带橡皮头的玻璃棒将沾附在烧杯壁上的沉淀檫下，用水将烧杯中的沉淀完全洗入玻璃砂芯坩埚中，用水再洗沉淀5次，用无水乙醇（5.2.7）洗3次。

5.5.4.4 测定

将玻璃砂芯坩埚于110 ℃烘干1 h。取出，置于干燥器中30 min.，称重。如此反复，直至恒重。

5.6 试验数据处理

钯含量以钯的质量分数*w*Pd计，按公式（3）计算：

$$w\_{Pd}=\frac{\left(m\_{2}-m\_{1}-m\_{0}\right)×0.3161}{m}×100………………………………（3）$$

式中：

*m*2——二甲基乙二醛肟钯沉淀和坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*1——玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*0——空白值，单位为克（g）；

0.3161——二甲基乙二醛肟钯换算成钯的因数；

*m*——试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限(r)的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计见附录B。

表5 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*Pd/% | 3.98 | 39.23 | 59.56 |
| *r* /% | 0.058 | 0.173 | 0.232 |

5.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表3给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过重复性限(r)的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。精密度数据统计见附录B。

表6 再现性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *W*Pd/% | 3.98 | 39.23 | 59.56 |
| *R* /% | 0.072 | 0.289 | 0.233 |

6 试验报告

——试样；

——使用的标准（包括发布和出版年号）；

——使用的方法；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

附录A

（资料性）

精密度试验原始数据

精密度数据是由XX家实验室对3个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个钯含量在重复性条件下独立测定7次。测量的原始数据见表A.1。

表A.1 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 实验数 | 水平数 |  n %  |
| Pd | 1 | 1 | 3.97 | 3.98 | 3.99 | 3.98 | 3.98 | 3.97 | 3.97 |
| 2 | 39.17 | 39.26 | 39.24 | 39.31 | 39.19 | 39.21 | 39.28 |
| 3 | 59.61 | 59.58 | 59.57 | 59.59 | 59.59 | 59.67 | 59.53 |
| 2 | 1 | 3.93 | 3.93 | 3.96 | 3.99 | 3.96 | 3.92 | 3.93 |
| 2 | 39.3 | 39.17 | 39.3 | 39.32 | 39.25 | 39.24 | 39.39 |
| 3 | 59.47 | 59.55 | 59.62 | 59.46 | 59.62 | 59.65 | 59.55 |
| 3 | 1 | 3.98 | 3.94 | 3.99 | 3.97 | 3.97 | 4 | 4.02 |
| 2 | 39.14 | 39.15 | 39.18 | 39.29 | 39.24 | 39.21 | 39.25 |
| 3 | 59.56 | 59.58 | 59.5 | 59.64 | 59.66 | 59.46 | 59.43 |
| 4 | 1 | 3.92 | 3.93 | 3.95 | 3.87 | 3.89 | 3.96 | 3.99 |
| 2 | 39.32 | 39.29 | 39.38 | 39.24 | 39.21 | 39.42 | 39.35 |
| 3 | 59.66 | 59.51 | 59.61 | 59.46 | 59.59 | 59.49 | 59.69 |
| 5 | 1 | 3.997 | 4.013 | 3.985 | 3.991 | 4.005 | 3.999 | 3.993 |
| 2 | 39.276 | 39.201 | 39.197 | 39.223 | 39.19 | 39.174 | 39.17 |
| 3 | 59.517 | 59.518 | 59.429 | 59.518 | 59.44 | 59.429 | 59.479 |
| 6 | 1 | 3.96 | 3.98 | 3.96 | 3.99 | 3.96 | 3.95 | 3.99 |
| 2 | 39.23 | 39.21 | 39.28 | 39.21 | 39.29 | 39.18 | 39.26 |
| 3 | 59.53 | 59.55 | 59.51 | 59.53 | 59.56 | 59.52 | 59.52 |
| 7 | 1 | 3.95 | 3.98 | 3.96 | 3.97 | 3.98 | 3.99 | 3.97 |
| 2 | 39.15 | 39.20  | 39.18 | 39.23 | 39.25 | 39.28 | 39.22 |
| 3 | 59.43 | 59.51 | 59.54 | 59.58 | 59.55 | 59.68 | 59.61 |
| 8 | 1 | 3.94 | 3.96 | 3.99 | 3.95 | 3.93 | 3.97 | 3.91 |
| 2 | 39.19 | 39.20  | 39.17 | 39.21 | 39.2 | 39.24 | 39.25 |
| 3 | 59.57 | 59.55 | 59.53 | 59.54 | 59.52 | 59.53 | 59.56 |
| 9 | 1 | 4.01 | 4 | 3.98 | 3.99 | 4.01 | 4.01 | 4 |
| 2 | 39.3 | 39.28 | 39.26 | 39.32 | 39.26 | 39.28 | 39.28 |
| 3 | 59.53 | 59.52 | 59.54 | 59.53 | 59.56 | 59.52 | 59.54 |

附录B

（资料性）

精密度试验原始数据

精密度数据是由XX家实验室对3个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个钯含量在重复性条件下独立测定X次。测量的原始数据见表B.1。

表B.1 精密度试验原始数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 实验数 | 水平数 |  n %  |
| Pd | 1 | 1 | 3.97 | 3.98 | 3.99 | 3.98 | 3.98 | 3.97 | 3.97 |
| 2 | 39.26 | 39.31 | 39.25 | 39.24 | 39.21 | 39.24 | 39.25 |
| 3 | 59.67 | 59.52 | 59.5 | 59.46 | 59.55 | 59.64 | 59.55 |
| 2 | 1 | 3.91 | 3.98 | 3.95 | 3.91 | 3.98 | 3.91 | 3.98 |
| 2 | 39.43 | 39.22 | 39.39 | 39.68 | 39.48 | 39.41 | 39.52 |
| 3 | 59.3 | 59.5 | 59.48 | 59.55 | 59.33 | 59.38 | 59.89 |
| 3 | 1 | 3.97 | 3.95 | 4.02 | 3.98 | 3.98 | 3.99 | 3.98 |
| 2 | 39.14 | 39.12 | 39.18 | 39.19 | 39.16 | 39.18 | 39.17 |
| 3 | 59.51 | 59.57 | 59.48 | 59.5 | 59.53 | 59.58 | 59.49 |
| 4 | 1 | 3.98 | 3.98 | 3.95 | 3.96 | 3.96 | 3.99 | 3.97 |
| 2 | 39.24 | 39.38 | 39.34 | 39.43 | 39.39 | 39.33 | 39.41 |
| 3 | 59.59 | 59.4 | 59.45 | 59.48 | 59.51 | 59.55 | 59.57 |
| 5 | 1 | 3.975 | 4.03 | 3.98 | 4.002 | 4.005 | 3.991 | 4.004 |
| 2 | 39.276 | 39.183 | 39.193 | 39.147 | 39.229 | 39.152 | 39.19 |
| 3 | 59.522 | 59.515 | 59.508 | 59.465 | 59.455 | 59.469 | 59.424 |
| 6 | 1 | 4.01 | 4.00  | 3.96 | 3.94 | 3.98 | 3.96 | 3.95 |
| 2 | 39.38 | 39.39 | 39.24 | 39.21 | 39.26 | 39.32 | 39.38 |
| 7 | 1 | 3.95 | 3.96 | 3.96 | 3.95 | 3.96 | 3.92 | 3.92 |
| 2 | 39.24 | 39.26 | 39.22 | 39.21 | 39.29 | 39.22 | 39.21 |
| 3 | 59.57 | 59.57 | 59.52 | 59.52 | 59.53 | 59.51 | 59.52 |
| 8 | 1 | 3.98 | 3.98 | 3.97 | 3.97 | 3.96 | 3.98 | 3.98 |
| 2 | 39.13 | 39.22 | 39.14 | 39.27 | 39.17 | 39.21 | 39.24 |
| 3 | 59.59 | 59.7 | 59.44 | 59.5 | 59.56 | 59.62 | 59.65 |
| 9 | 1 | 3.93 | 3.97 | 3.95 | 3.95 | 3.93 | 3.96 | 3.95 |
| 2 | 39.24 | 39.27 | 39.24 | 39.21 | 39.23 | 39.25 | 39.21 |
| 3 | 59.52 | 59.51 | 59.51 | 59.54 | 59.57 | 59.55 | 59.56 |
| 10 | 1 | 3.95 | 4.02 | 3.98 | 3.99 | 3.96 | 3.94 | 3.96 |
| 2 | 39.28 | 39.32 | 39.27 | 39.27 | 39.33 | 39.24 | 39.23 |
| 3 | 59.55 | 59.54 | 59.54 | 59.57 | 59.52 | 59.56 | 59.56 |
| 11 | 1 | 3.91 | 3.95 | 3.93 | 3.98 | 4.01 | 3.89 | 3.98 |
| 2 | 39.35 | 39.57 | 39.39 | 39.30  | 39.08 | 39.34 | 39.45 |
| 3 | 59.62 | 60.05 | 59.78 | 59.41 | 59.88 | 60.01 | 59.56 |