

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ И УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВОД. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 52.24.495-2005

Дата введения 2005-07-01

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН ГУ "Гидрохимический институт"
- 2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук, А.А. Назарова, канд хим. наук
- 3 УТВЕРЖДЕН Заместителем руководителя Росгидромета 15.06.2005 г.
- 4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано метрологической службой ГУ "Гидрохимический институт 30.12.2004 г. № 150.24-2004.
- 5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.495-2005 от 30.06.2005 г.
- 6 ВЗАМЕН РД 52.24.495-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений рН и удельной электропроводности вод"

Введение

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при температуре 25 °С. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием водородных и гидроксильных ионов. В чистой воде концентрации водородных и гидроксильных ионов равны 10^{-7} моль/дм³, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/дм³, а в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/дм³.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов в воде используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентрации. Эта величина называется **водородным показателем** и обозначается **рН** ($pH = -\lg [H^+]$).

Величина рН является одним из важнейших показателей качества вод и характеризует состояние кислотно-основного равновесия воды. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон.

На величину рН поверхностных вод влияет состояние карбонатного равновесия, интенсивность процессов фотосинтеза и распада органических веществ, содержание гумусовых веществ.

В большинстве водных объектов рН воды обычно колеблется в пределах от 6,3 до 8,5. В речных и озерных водах зимой отмечаются более низкие по сравнению с летним периодом значения рН.

Величина рН поверхностных вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами или влиянию подземных вод, может изменяться в более широких пределах из-за наличия в их составе сильных кислот или оснований.

Удельная электрическая проводимость (удельная электропроводность) - количественная характеристика способности воды проводить электрический ток. В чисто физическом смысле это величина, обратная электрическому сопротивлению воды при температуре 25 °С, находящейся между двумя электродами с площадью 1 см², расстояние между которыми равно 1 см. Единица удельной электрической проводимости - Сименс на 1 м (См/м). Для воды в качестве единицы измерения используют производные величины - миллиСименс на 1 м (мСм/м) или микроСименс на 1 см (мкСм/см).

В большинстве случаев удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши является приблизительной характеристикой концентрации в воде неорганических электролитов - катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Присутствие других ионов, например Fe(II) , Fe(III) , Mn(II) , NO_3^- , HPO_4^{2-} обычно мало сказывается на величине удельной электрической проводимости, так как эти ионы редко встречаются в воде в значительных количествах. Водородные и гидроксильные ионы в диапазоне их обычных концентраций в поверхностных водах суши на удельную электрическую проводимость практически не влияют. Столь же мало и влияние растворенных газов.

Таким образом, удельная электрическая проводимость поверхностных вод суши зависит в основном от их минерализации и обычно колеблется в пределах от 50 до 10000 мкСм/см.

Измерение рН воды осуществляют потенциометрическим, а удельной электрической проводимости - кондуктометрическим методом с помощью соответствующих приборов - рН-метров (иономеров) и кондуктометров. Современные приборы (иономер-солемеры) комплектуются датчиками на оба показателя и позволяют проводить их измерение практически одновременно.

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методики выполнения измерений (далее - методика) водородного показателя в диапазоне от 4 до 10 ед. рН и удельной электрической проводимости в диапазоне от 5 до 10000 мкС/см в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод электрометрическим методом.

2 Характеристики погрешности измерения

2.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерения	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \Delta$
Водородный показатель, ед. рН:			
от 4 до 10 включ.	0,02	0,05	0,1
Удельная электрическая проводимость ν , мкСм/см:			
От 5 до 200 включ.	$0,02 \cdot \nu$	$0,05 \cdot \nu$	$0,10 \cdot \nu$
Св. 200 до 10000 включ.	$0,01 \cdot \nu$	$0,02 \cdot \nu$	$0,05 \cdot \nu$

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства

3.1.1 Иономер-солемер со стеклянным и вспомогательным электродами и датчиком удельной электрической проводимости любого типа или рН-метр-милливольтметр любого типа со стеклянным и вспомогательным электродами с погрешностью измерения рН, не превышающей $\pm 0,1$ ед. рН и кондуктометр электрического сопротивления с минимально определяемой величиной удельной электрической проводимостью не более 5 мкСм/см и погрешностью не более $\pm 5\%$

- 3.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104-2001.
- 3.1.3 Весы технические лабораторные любого типа 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.
- 3.1.4 Термометр с ценой деления 0,2 °С.
- 3.1.5 Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 вместимостью:
- | |
|------------------------------|
| 250 см ³ - 1 шт. |
| 500 см ³ - 1 шт. |
| 1000 см ³ - 1 шт. |
- 3.1.6 Пипетка с одной меткой по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 25 см³ - 1 шт.
- 3.1.7 Цилиндр мерный по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ - 1 шт.
- 3.1.7 Стаканы химические по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
- | |
|-----------------------------|
| 50 см ³ - 6 шт. |
| 500 см ³ - 1 шт. |
- 3.1.8 Термостат водяной с точностью поддержания температуры ±0,2 °С - 1 шт.
- 3.1.9 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 - 3 шт.
- 3.1.10 Колбы коническая или плоскодонная по ГОСТ 25336-82 вместимостью не менее 1,5 дм³ - 2 шт.
- 3.1.11 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 5-6 см - 1 шт.
- 3.1.12 Промывалка.
- 3.1.13 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.
- 3.1.14 Шкаф сушильный общелабораторный.
- 3.1.15 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- 3.1.16 Сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды вместимостью 0,5-1,0 дм³ и 50-100 см³.
- Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 3.1.

3.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы

- 3.2.1 Стандарт-титры "для рН-метрии" для приготовления образцовых буферных растворов по ТУ 6-09-2541-72 или гидрофталат (бифталат) калия КООС-С₆H₄-СООН по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а.; калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия КН₂РО₄) по ГОСТ 4198-75, ч.д.а.; натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия Na₂НРО₄) по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.; натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.; бромид натрия, ч.
- 3.2.2 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.
- 3.2.3 Ацетон по ГОСТ 2603-79, ч.д.а.
- 3.2.4 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.
- 3.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- 3.2.6 Вода бидистиллированная.
- 3.2.7 Фильтровальная бумага.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 3.2.

4 Метод измерений

При измерении рН воды электрометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды развивает э.д.с, линейно зависящую от активности ионов водорода.

Измерение удельной электрической проводимости основано на измерении электрического сопротивления раствора, находящегося между двумя платиновыми (платинированными) электродами с поверхностью 1 см², расстояние между которыми равно 1 см.

При изменении температуры на 1 °С величина удельной электрической проводимости изменяется (возрастает с ростом температуры) примерно на 2%. Поэтому для исключения данной погрешности измерение проводят в термостатируемой пробе или с использованием автоматического термокомпенсатора. В противном случае в результаты вносят соответствующие поправки.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений рН и удельной электрической проводимости в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

5.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

5.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

5.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

6 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес., освоившие методику.

7 Условия выполнения измерений

7.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80% при 25 °С;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 и ГОСТ Р 51592-2000. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04-81 и ГОСТ Р 51592-2000. Для измерения рН пробу воды из пробоотборного устройства отбирают после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода. Если измерение рН нельзя провести немедленно, пробу воды сифоном переливают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50-100 см³, заполняя его до краев, и герметично закрывают. Определение рН должно быть выполнено не позднее 2 ч после отбора пробы. Пробы, отобранные в зимний период на малозагрязненных участках водных объектов, допускается хранить в течение суток в холодном месте. Перед тем, как открывать пробку флакона для измерения рН следует довести температуру пробы до того значения, которое она имела в момент отбора.

Пробу воды для измерения удельной электрической проводимости отбирают аналогичным образом. Срок хранения пробы до анализа не должен превышать 24 ч.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Приготовление растворов и реактивов для градуировки рН-метра

9.1.1 Дистиллированная вода, свободная от СО₂

1,5 дм³ дистиллированной воды кипятят 20 мин, быстро охлаждают и закрывают колбу пробкой. Используют в день приготовления.

9.1.2 Насыщенный раствор хлорида калия

60 г хлорида калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при 50-60 °С и охлаждают раствор до комнатной температуры.

Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

9.1.3 Образцовые буферные растворы из стандарт-титров

Образцовые буферные растворы, имеющие значения рН 3,56; 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25 °С готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров.

При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят в соответствии с 9.1.4-9.1.6.

9.1.4 Буферный раствор с рН 4,01

5,1055 г предварительно высушенного при 110 °С до постоянной массы гидрофталата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 4,01.

9.1.5 Буферный раствор с рН 6,86

0,6805 г дигидрофосфата калия и 0,710 г гидрофосфата натрия, предварительно высушенных до постоянной массы при 110 °С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде (9.1.1) и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 6,86.

9.1.6 Буферный раствор с рН 9,18

1,907 г тетрабората натрия, предварительно выдержанного в течение нескольких суток в эксикаторе над бромидом натрия, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 9,18.

Все буферные растворы хранят в герметично закрытых полиэтиленовых сосудах в холодильнике не более 3 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов для градуировки кондуктометра

9.2.1 Градуировочный раствор хлорида калия, 0,1 моль/дм³

3,7280 г хлорида калия, предварительно высушенного до постоянной массы при 105 °С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой.

9.2.2 Градуировочный раствор хлорида калия, 0,01 моль/дм³

Отбирают 25 см³ раствора хлорида калия с концентрацией 0,1 моль/дм³, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят объем раствора до метки свежеприготовленной бидистиллированной водой.

Градуировочный раствор хлорида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 6 мес.; раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ - не более 3 мес.

Удельные электрические проводимости градуировочных растворов хлорида калия с концентрацией 0,1 и 0,01 моль/дм³ при (25±5) °С составляют соответственно 12890 и 1412 мкСм/см.

9.3 Подготовка приборов, измерительного и вспомогательного электродов и ячейки к работе, градуировка

Подготовку рН-метра (иономера), измерительного стеклянного и вспомогательного электродов, кондуктометра, ячейки (датчика) к работе и их градуировку осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов и паспортами на электроды.

Для измерения удельной электрической проводимости поверхностных вод суши в большинстве случаев пригодны ячейки, константы которых находятся в пределах 0,8-1,5. Для измерения удельной электрической проводимости вод с очень низкой минерализацией следует использовать ячейки с константой от 0,1 до 0,5, с высокой минерализацией - до 10.

10 Выполнение измерений

10.1 Измерение рН

Электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды промокая их фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу, и через 1-3 мин (после установления постоянного значения) записывают показания прибора. Повторяют измерения через 1 мин. За величину рН принимают среднюю величину из двух измерений, отличающихся не более, чем на 0,05 ед. рН.

Если рН-метр не снабжен термокомпенсатором, одновременно следует измерить температуру пробы воды. При выполнении измерений при температуре, отличающейся от 25 °С более чем на ±5 °С, следует проводить ручную компенсацию температуры в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

10.2 Измерение удельной электрической проводимости

Измерительную ячейку (датчик) ополаскивают дистиллированной водой, затем дважды анализируемой пробой воды и выполняют измерение удельной электрической проводимости в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого кондуктометра и ячейки. Если в приборе нет термокомпенсатора, ячейку с пробой воды выдерживают 10 мин в термостате при 25 °С или измеряют действительную температуру пробы и вводят температурную поправку в результат измерения удельной электрической проводимости. Для каждой пробы проводят не менее двух параллельных измерений.

При измерении удельной электрической проводимости вод, загрязненных склонными к адсорбции органическими соединениями (жиры, масла, синтетические поверхностно-активные вещества и т.п.), после каждого измерения электроды должны быть промыты органическим растворителем (ацетоном, хлороформом, спиртом) и дистиллированной водой.

Если проводят измерение удельной электрической проводимости окрашенных вод, содержащих значительные количества гумусовых веществ, целесообразно использовать гладкие платиновые (а не платинированные) электроды.

11 Вычисление и оформление результатов измерений

11.1 За величину рН принимают показания, считываемые с индикатора прибора.

11.2 Если измерение удельной электрической проводимости проведено при температуре $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, ее величину ν , мкСм/см, считывают с индикатора прибора. Если в приборе нет температурной компенсации или нет возможности термостатировать пробу, величину удельной электрической проводимости рассчитывают по формуле

$$\nu = \nu_t \cdot f, \quad (1)$$

где ν_t - величина удельной электрической проводимости при температуре измерения, мкСм/см;

f - температурная поправка (Приложение А).

Если прибор градуирован в других единицах, результат измерения необходимо перевести в микросименс на сантиметр.

11.3 Результаты измерений рН в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$\text{pH} \pm \Delta, (P = 0,95), \quad (2)$$

где рН - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (0,06 ед. рН).

11.4 Результаты измерений удельной электрической проводимости ν в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$\nu \pm \Delta, \text{ мкСм/см}, (P = 0,95), \quad (3)$$

где: ν - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \sigma_r$);

$\pm \Delta$ - границы погрешности измерений (таблица 1).

При этом указывают действительную температуру измерения, если проводилась автоматическая или математическая коррекция результата.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

12.2 Контроль повторяемости осуществляется для каждого из результатов параллельных измерений. Сравнивают абсолютное расхождение между двумя результатами измерений r_k с пределом повторяемости r равным $2,77 \sigma_r$.

12.3 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$r_k \leq r. \quad (4)$$

12.4 При невыполнении условия (4) процедуру контроля повторяют с использованием второй контрольной пробы. При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

12.5 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А
(справочное)

Температурная поправка f результата измерения удельной электрической проводимости

Температура, °C	Десятые доли °C									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,918	1,912	1,906	1,899	1,893	1,887	1,881	1,875	1,869	1,863
1	1,857	1,851	1,845	1,840	1,834	1,828	1,822	1,817	1,811	1,805
2	1,800	1,794	1,788	1,783	1,777	1,772	1,766	1,761	1,756	1,750
3	1,745	1,740	1,734	1,729	1,724	1,719	1,713	1,708	1,703	1,698
4	1,693	1,688	1,683	1,678	1,673	1,666	1,663	1,658	1,653	1,648
5	1,643	1,638	1,634	1,629	1,624	1,619	1,615	1,610	1,605	1,601
6	1,596	1,590	1,587	1,582	1,578	1,573	1,569	1,564	1,560	1,555
7	1,551	1,547	1,542	1,538	1,534	1,529	1,525	1,521	1,516	1,512
8	1,508	1,504	1,500	1,496	1,491	1,487	1,483	1,479	1,475	1,471
9	1,467	1,463	1,459	1,455	1,451	1,447	1,443	1,439	1,436	1,432
10	1,428	1,424	1,420	1,416	1,413	1,409	1,405	1,401	1,398	1,394
11	1,390	1,387	1,383	1,379	1,376	1,372	1,369	1,365	1,362	1,358
12	1,354	1,351	1,347	1,344	1,341	1,337	1,334	1,330	1,327	1,323
13	1,320	1,317	1,313	1,310	1,307	1,303	1,300	1,297	1,294	1,290
14	1,287	1,284	1,281	1,278	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,259
15	1,256	1,253	1,249	1,246	1,243	1,240	1,237	1,234	1,231	1,228
16	1,225	1,222	1,219	1,216	1,214	1,211	1,208	1,205	1,202	1,199
17	1,196	1,193	1,191	1,188	1,185	1,182	1,179	1,177	1,174	1,171
18	1,168	1,166	1,163	1,160	1,157	1,155	1,152	1,149	1,147	1,144
19	1,141	1,139	1,136	1,134	1,131	1,128	1,126	1,123	1,121	1,118
20	1,116	1,113	1,111	1,108	1,105	1,103	1,101	1,098	1,096	1,093
21	1,091	1,088	1,086	1,083	1,081	1,079	1,076	1,074	1,071	1,069
22	1,067	1,064	1,062	1,060	1,057	1,055	1,053	1,051	1,048	1,046
23	1,044	1,041	1,039	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
24	1,021	1,019	1,017	1,015	1,013	1,011	1,008	1,006	1,004	1,002
25	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
26	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,961
27	0,959	0,957	0,955	0,953	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942
28	0,940	0,938	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923
29	0,921	0,920	0,918	0,916	0,914	0,912	0,911	0,909	0,907	0,905
30	0,903	0,902	0,900	0,898	0,896	0,895	0,893	0,891	0,889	0,888
31	0,886	0,884	0,883	0,881	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,871
32	0,869	0,867	0,865	0,864	0,863	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854
33	0,853	0,851	0,850	0,848	0,846	0,845	0,843	0,842	0,840	0,839
34	0,837	0,835	0,834	0,832	0,831	0,829	0,828	0,826	0,825	0,823
35	0,822	0,820	0,819	0,817	0,816	0,814	0,813	0,811	0,810	0,806