

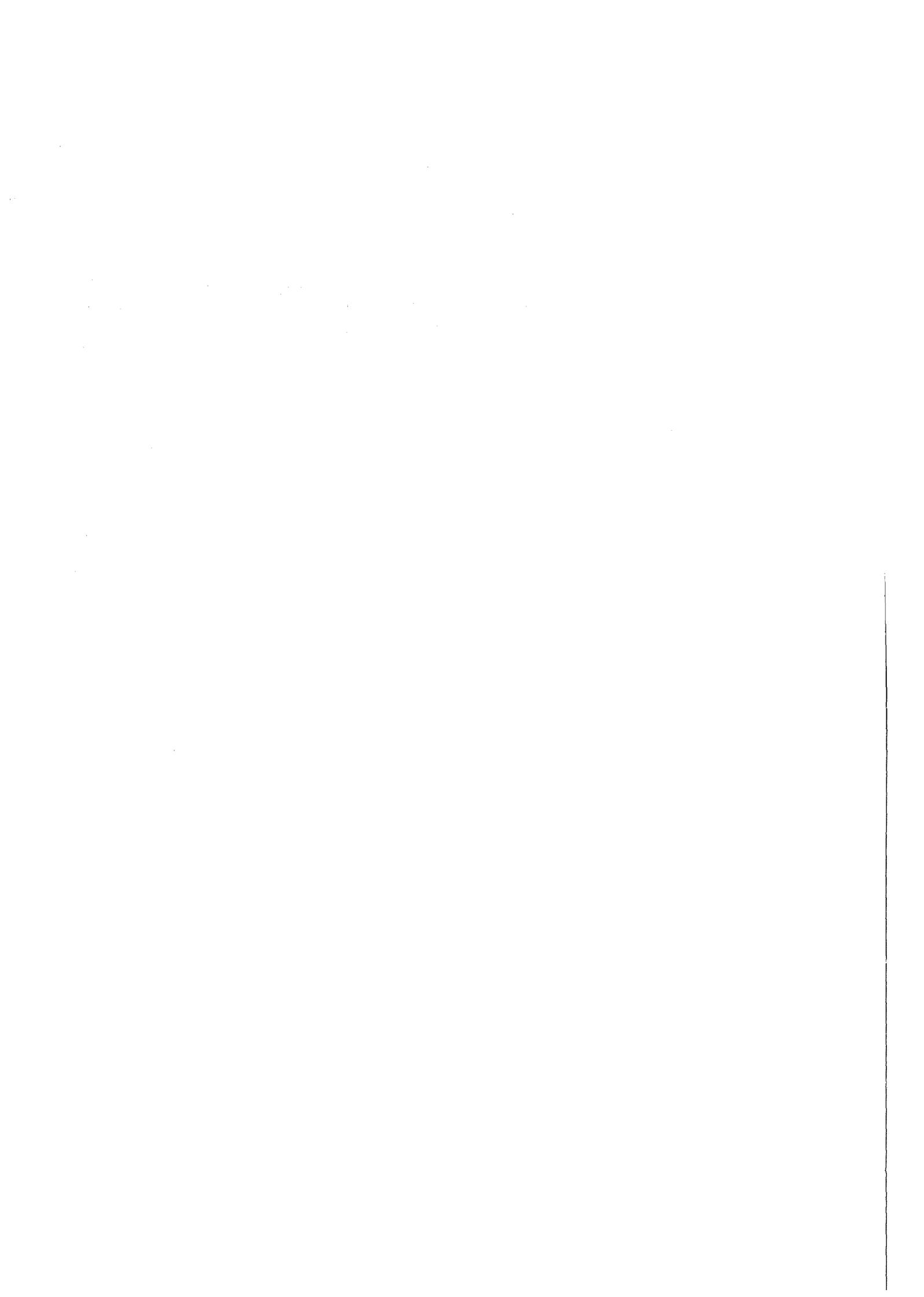
KfK 3679
Januar 1984

Analytische Chemie des Technetiums

**I: Bestimmung von
siebenwertigem Technetium**

**B. Kanellakopulos
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3679

PWA 87/83

ANALYTISCHE CHEMIE DES TECHNETIUMS

I: Bestimmung von siebenwertigem Technetium

Basil Kanellakopulos

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Pertechnetationen können aus schwach sauren wässrigen Lösungen mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform quantitativ extrahiert werden. Selbst aus gesättigten NaCl-Lösungen läßt sich TcO_4^- nach dieser Methode in die organische Phase überführen, so daß die Methode sich zur Bestimmung des Technetiums in Auslauglösungen von Tc-haltigen Materialien eignet.

Die Technetium-99-Messung erfolgt durch Messung seiner β -Aktivität mittels eines Flüssig-Szintillationsspektrometers.

THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF TECHNETIUM

I: Determination of heptavalent technetium

Pertechnetate ions can be quantitatively extracted with tetraphenylarsoniumchloride in chloroform from weakly HNO_3 acid aqueous solutions. The extraction can be also performed when technetium is contained in saturated NaCl-solutions. Further, the method can be easily used for the isolation of technetium from leach solutions of simulated waste glass and other materials doped with technetium.

For the determination of Tc-99 a liquid scintillation system can be used.

EINLEITUNG

Das Element Technetium ($Z=43$ /1,2/) bildet sich als Spaltprodukt während der Spaltung von U-235 bzw. Pu-239 mit thermischen Neutronen in Kernreaktoren.

Das langlebigste Isotop Tc-99 gehört einer isobaren Reihe an, die mit der höchsten Ausbeute (ca. 6.3 % der gesamten Spaltproduktmenge aus dem U-235 bzw. 6.1 % im Fall vom Pu-239) entsteht. Kernreaktoren mit einer Leistung von 100 MW produzieren ca. 2.5 g Tc-99 pro Tag. /3/.

Mit seiner langen Halbwertszeit von $2.1 \cdot 10^5$ Jahren stellt Tc-99 neben den Transuranelementen hinsichtlich der Endlagerung der radioaktiven Abfällen ein Element dar, dem sowohl im Purex-Prozess als auch bei der Konditionierung und der Lagerung der radioaktiven Abfälle besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

In einem hypothetischen Störfall in Endlagern würde das Tc-99 mit seiner Umgebung (festes NaCl, Salzlaugen usw.) in Wechselwirkung treten. Es ist bis heute nur wenig bekannt, inwieweit das im verfestigtem HAW bzw. MAW vorhandene Technetium bei dieser Wechselwirkung zu einer mobilen Form umgewandelt werden kann.

Unter Berücksichtigung des günstigen Redox-Potentials für die Reaktion $\text{Tc(VII)} \rightleftharpoons \text{Tc(IV)}$ von 0.738 V /4/ ist stark anzunehmen, daß selbst im Fall von relativ schwerlöslichem TcO_2 ein erheblicher Teil (wenn nicht überhaupt das gesamte Technetium) des auslaugbaren Technetiums mit fortschreitender Zeit zum Perotechnetat, TcO_4^- , oxidiert wird und damit in eine lösliche, d.h. mobile Form umgewandelt wird.

Geht man davon aus, daß in der näheren Zukunft intensive Untersuchungen über die Auslaugraten von Tc-haltigen Materialien, wie Glas, Zement, Synrocks, Bitumen usw. unter-

nommen werden, ist es erforderlich, analytische Methoden zur Bestimmung von Technetium in kleinen Konzentrationen ($\leq 10^{-6}$ M/L) auszuarbeiten.

In der vorliegenden Arbeit werden analytische Methoden beschrieben, die zur Isolierung und Bestimmung von Technetium aus salzhaltigen Lösungen geeignet sind.

DIE ANALYTISCHE CHEMIE DES TECHNETIUMS

Das Element Technetium tritt in den Oxidationsstufen -1 bis +7 auf^{/4/}. In wässrigen Lösungen ist Tc(VII) als Perotechnetatanion, TcO_4^- und Tc(IV), meistens als Technetylkatation, TcO^{2+} , beständig. Die Zwischenstufen Tc(VI) und Tc(V) können nur in Anwesenheit von speziellen Liganden stabilisiert werden und existieren nur unter sehr beschränkten Bedingungen. Es ist jedoch anzunehmen, daß beide Wertigkeitsstufen als Zwischenstufe bei der Redox-Reaktion $\text{Tc(VII)} \rightleftharpoons \text{Tc(IV)}$ auftreten, vielleicht spielt sogar die eine oder die andere (bzw. beide) eine katalytische Rolle und ist geschwindigkeitbestimmend.

Für Auslauglösungen von Tc-haltigen Materialien ist es erforderlich, nicht nur das gesamte Technetium zu bestimmen, sondern neben dessen Wertigkeit auch seine chemische Form in den verschiedenen Spezies möglichst genau zu ermitteln. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die gesamten Tc-Konzentrationen kleiner als 10^{-6} M/L sind.

Ein speziell für Tc anwendbares analytisches Verfahren muß gewisse Voraussetzungen erfüllen:

- es muß
- a) möglichst einfach
- b) möglichst schnell
- c) zuverlässig, reproduzierbar
und möglichst quantitativ sein.

Solange Tc-99 das einzige Radionuklid ist, wie im Fall der Untersuchungen von simulierten, mit Tc-99 dotierten Gläsern bzw. anderen Materialien, bleibt die analytische Chemie des Technetiums einfach.

Die einfachste Methode zur Bestimmung von Tc-99 ist die Messung seiner β -Aktivität (ca. $37.8 \cdot 10^3$ Zerfälle pro Minute und μg Tc-99 bzw. 3.74 Zerfälle pro Minute und Pico-mol Tc-99). Die niedrige Energie der β -Teilchen ($E_{\text{max}} = 290$ keV) bringt jedoch eine Reihe von Problemen mit sich und erfordert eine saubere Abtrennung des zu bestimmenden Technetiums von den übrigen radioaktiven Nukliden. Diese Abtrennung ist zeitraubend und für Routineanalysen zu kostspielig^{/5/}. Dazu kommt, daß die Effektivität der Messung durch β -Zählung sehr niedrig ist.

Die spektroskopische Bestimmung des TcO_4^- Ions in wässrigen Lösungen nach Trennung des Technetiums von störenden Spezies, die über Ionenaustauscher schnell und reproduzierbar durchgeführt werden kann, eignet sich hervorragend zur Bestimmung des Technetiums. Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten des Perotechnetats ($5690 \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 244 nm und $2170 \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 287 nm)^{/6,7,8/} sind jedoch starke Verdünnungen erforderlich.

Elektrochemische u.ä. Methoden sind für Routineanalysen nicht geeignet. Nicht nur die erforderliche Zeit, sondern die dazu benötigten Spezialapparaturen erfordern großen Aufwand.

DIE BESTIMMUNG VON TcO_4^-

Kann man das siebenwertige Technetium, TcO_4^- , weitgehend von anderen störenden Ionen bzw. Nukliden abtrennen, so ist seine quantitative Bestimmung einfach. Am besten eignet sich die flüssige β -Szintillationsmethode zur Messung der β -Aktivität (Effektivität : $> 99 \%$).

Pertechnetationen lassen sich aus HNO_3 -sauren Lösungen mit Tetraphenylarsoniumchlorid als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ in Chloroform quantitativ extrahieren^{/9/}. Tetraphenylarsonium-Kation wurde als Komplexbildner für Anionen früh angewandt^{/10/}. Die Extrahierbarkeit einer großen Anzahl von Anionen mit Tetraphenylarsoniumchlorid wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes der wässrigen Phase weitgehend untersucht^{/11,12/}. Speziell die Extrahierbarkeit des TcO_4^- mit Tetraphenylarsoniumchlorid ist in früheren Jahren untersucht worden^{/13,14/}. Neuere Arbeiten befassen sich ebenfalls mit dieser Methode^{/15,16/}.

Obwohl das Tetraphenylarsoniumpertechnetat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$, eine im Wasser schwerlösliche Verbindung ist (Löslichkeitsprodukt bei 22°C : $\text{ca. } 8.6 \cdot 10^{-10}$ ^{/17/}) löst es sich in Chloroform auf, so daß TcO_4^- sich aus schwach sauren wässrigen Lösungen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ in Chloroform quantitativ extrahieren läßt.

EXPERIMENTELLES

1. Der Einfluß der HNO_3 -Konzentration

Der Verteilungskoeffizient des Tc(VII) zwischen Chloroform und 3M- HNO_3 -Lösung wurde für verschiedene $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ Konzentrationen in Chloroform von LIESER und Mitarbeitern untersucht^{/16/}. Eigene Untersuchungen zeigten Verteilungskoeffizienten, die mit denen von Ref. 16 übereinstimmen.

Um kleine Tc-Konzentrationen erfassen zu können, wurden die verwendeten TcO_4^- -Lösungen mit dem Isotop Tc-96 ($t_{1/2} = 4.2$ Tage) markiert. Tc-96 wurde aus Mo-96 durch (d-2n)-Reaktion im Zyklotron/KfK erzeugt /18/.

In der Tabelle 1 sind die experimentellen Daten zusammengefasst. Die Extrahierbarkeit des TcO_4^- steigt mit abnehmender HNO_3 Konzentration an. Bei $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 1\text{M/L}$ erreicht der Verteilungskoeffizient des siebenwertigen Technetiums einen Wert von ca. 20, d.h. bei dieser Säurekonzentration gehen ca. 95.2 % des gesamten siebenwertigen Technetiums in die organische Phase über. Bei kleineren HNO_3 -Konzentrationen der wässrigen Phase (0.4 bis 0.6 M/L) beträgt die Extrahierbarkeit des Tc(VII) mehr als 99.5% /19/.

Abb. 1 zeigt die Daten der Tabelle 1. Zwischen 2 und 8 M/L HNO_3 fällt der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Säurekonzentration linear ab. Der entsprechende Verteilungskoeffizient der Salpetersäure im untersuchten Bereich ist niedrig (ca. $3 \cdot 10^{-2}$). Die Reproduzierbarkeit der Messdaten ist sehr gut, so daß man für kleine Säurekonzentrationen die Tc(VII)-Konzentration in der organischen Phase errechnen kann und damit das Verhältnis Tc(VII) zu dem nicht extrahierbaren niederwertigen Technetium ermitteln kann.

Im alkalischen Bereich bilden sich Niederschläge, bzw. eine dritte Phase aufgrund der Schwerlöslichkeit des Tetraphenylarsoniumpertechnetats. Demnach ist eine genaue Einstellung der HNO_3 -Konzentration vor der Extraktion von großer Bedeutung.

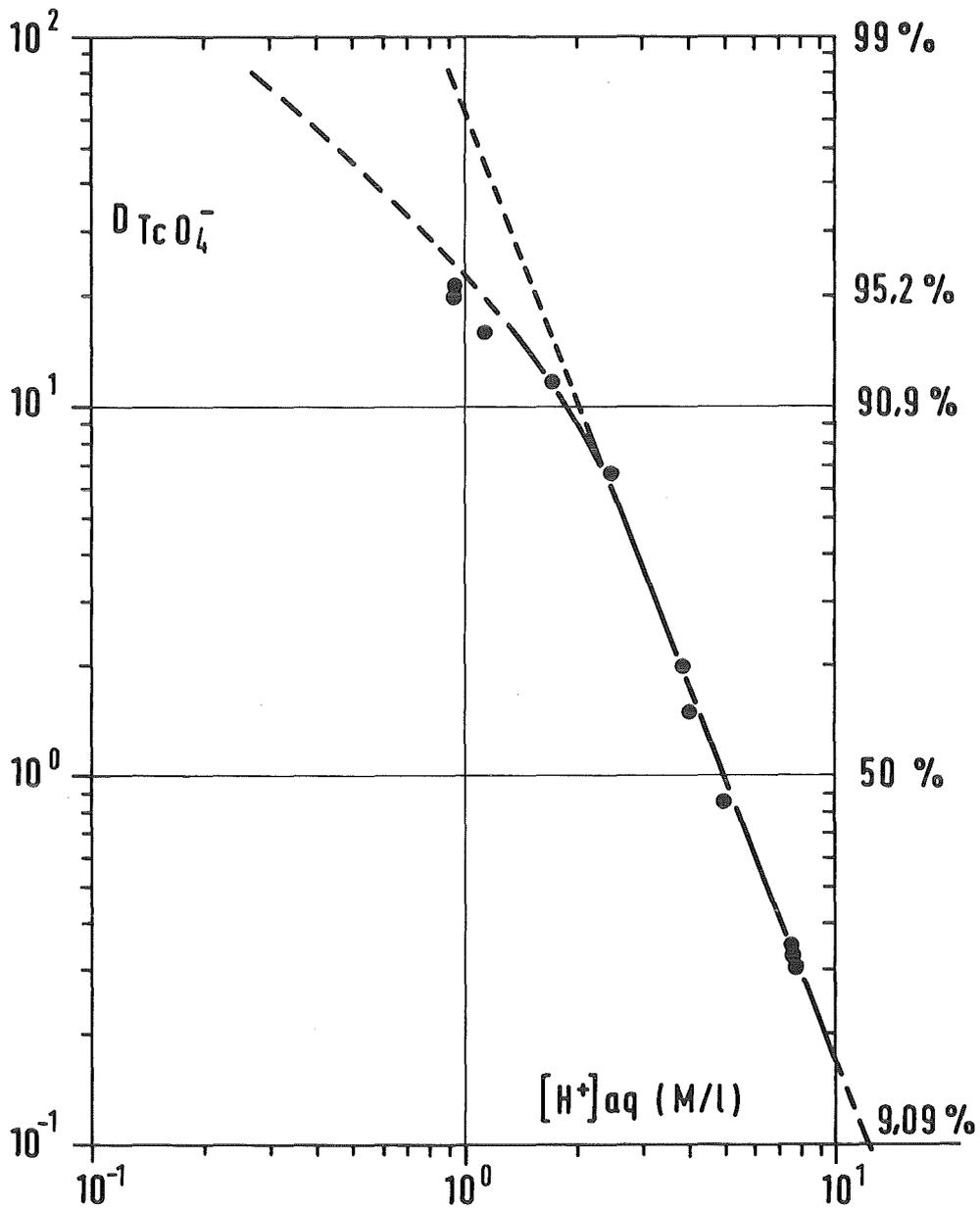


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten für TcO_4^- zwischen wässriger und organischer Phase (0.1 M/L $(C_6H_5)_4AsCl$ in Chloroform) als Funktion der HNO_3 -Konzentration der wässrigen Phase.

Der Einfluß des NaCl

Die Anwesenheit von NaCl in den Tc-haltigen wässrigen Phasen scheint den Verteilungskoeffizienten des TcO_4^- kaum zu beeinflussen, wie aus den Daten der Tabelle 2 zu ersehen ist. Dies ist zu erwarten, denn das Chloridion ist mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ nicht extrahierbar^{/11/}.

Tabelle 3 zeigt die Rückextraktion des extrahierten TcO_4^- mit 8M HNO_3 . Die Rückextraktion ist selbst bei höheren HNO_3 -Konzentrationen nicht quantitativ. Dies muß bei der Rückgewinnung von TcO_4^- berücksichtigt werden.

Der Verteilungskoeffizient des Tc(VII) in Abhängigkeit der Anfangskonzentration von TcO_4^-

Die Extrahierbarkeit des TcO_4^- als Funktion seiner Anfangskonzentration in der wässrigen Phase wurde experimentell bei 1M HNO_3 -Konzentration und einer 2M NaCl-Konzentration untersucht. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es zeigte sich, daß für TcO_4^- Konzentrationen zwischen 10^{-11} und 10^{-4} M/L der Verteilungskoeffizient konstant bleibt. Unter den genannten H^+ und NaCl Anfangskonzentrationen werden 95.8 bis 96 % des gesamten siebenwertigen Technetiums in die organische Phase extrahiert unabhängig von der Anfangskonzentration des Tc(VII) in der wässrigen Phase.

Die Extraktion des Tc(VII) aus gesättigten NaCl-Lösungen bei 0.5 M/L HNO_3 erhöht die Extrahierbarkeit des Technetiums auf mehr als 99 % (Tabelle 5).

Die Isolierung und Messung des Technetiums aus Auslauglösungen von Glas u.ä. bzw. aus Löslichkeitsuntersuchungen von TcO_2 ist einfach und schnell.

Schlußbemerkungen

Aus den durchgeführten Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- a) TcO_4^- kann aus salpetersauren Lösungen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ in Chloroform quantitativ extrahiert und damit von störenden Spezies abgetrennt werden.
- b) für $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = \text{konst.}$ bleibt der Verteilungskoeffizient konstant, für TcO_4^- Konzentrationen kleiner als 10^{-4} M/L.
- c) für $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = \text{konst.}$ bleibt der Einfluß von NaCl auf den Verteilungskoeffizienten des TcO_4^- ohne Bedeutung.

Damit bietet sich die Möglichkeit, siebenwertiges Technetium aus Auslauglösungen von Tc-haltigen Materialien sowie aus Salzlaugen quantitativ zu extrahieren und es genau zu bestimmen.

Ist es erforderlich bei relativ hohen HNO_3 -Konzentrationen zu arbeiten, um störende, eventuell extrahierbare Spezies zu vermeiden, kann man die extrahierte Menge des TcO_4^- durch Markierung mit Tc-96, bzw. mit Tc-99m recht genau bestimmen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. C. Perrier, E. Segrè : Nature(London), 140(1937)192/194
159(1947)24
2. F.A. Paneth : Nature, 149(1942)565/568
159(1947)8/10
3. K. Schwochau: Chem. Ztng, 102(1978)329/337
Radiochim. Acta, 32(1983)139/152
4. Gmelin Handbook of Inorg. Chem. (Ed:C.Keller), 8th Ed.
Sppl. Vol. 2, "Technetium", Springer,
Berlin, Heidelberg, New York, 1983, p.169
5. K. Schwochau : "The Analytical Chemistry of Technetium",
in: "Topics on Current Chemistry"
96(1981)109/147
6. P. Mullen, K. Schwochau, C.K. Jørgensen; Chem.Phys.Let-
ters, 3(1969)49/51
7. C.L. Rulfs, W.W. Meinke; J. Amer. Chem. Soc. 74(1952)235/236
8. G.E. Boyd, J.W. Cobble, C.M. Nelson, W.T. Smith, Jr.:
J. Amer. Chem. Soc. 74(1952)556/557
9. Y. Marcus, A.S. Kertes : "Ion Exchange and Solvent
Extraction of Metal Comple-
xes", Wiley-Interscience, Lon-
don, New York, Sydney, Toronto,
1969, p.797
10. H.H. Villard, G. M. Smith: Ind. Eng. Chem., 11(1939)269/274
11. R. Bock, G.M. Beilstein: Z. Anal. Chem., 192(1962)44/50
12. R. Bock, J. Jainz : Z. Anal. Chem., 198(1963)315/21
13. S. Trbalat, J. Beydon : Anal. Chim. Acta, 6(1952)96/97
14. S. Tribalat, J. Beydon : Anal. Chim. Acta, 8(1953)22/28
15. G. Goldstein : Nucleonics, 23(1965)67
16. R.N. Singh, A. Krüger, K.H. Lieser : Radiochim. Acta,
26(1979)197/198

17. R.A. Pacer : Talanta, 27(1980)689/692
18. B. Kanellakopulos, C.P. König, K.H. Asmus: in Vorbereitung
19. B. Kanellakopulos, N. Boukis: unveröffentlichte Ergebnisse
20. H. Koch, H. Kupsch, B. Fabian: Z.Chem., 19 Jg.(1979)136/137

Tabelle 1. Extraktion von TcO_4^- mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ (0.1 M/L in CHCl_3)
in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration

$$[\text{Tc}] = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ M/L, markiert mit Tc-96}$$

Eingesetzte HNO_3 -Konz. [M/L]	$[\text{Tc}]_{\text{org}}$ [cpm/ml]	$[\text{Tc}]_{\text{aq}}$ [cpm/ml]	$D_{\text{TcO}_4^-}$	$[\text{H}^+]_{\text{org}}$ [M/L]	$[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ [M/L]	D_{H^+}
1.23	$4.737 \cdot 10^6$	$3.041 \cdot 10^5$	15.567	0.058	1.14	$5.08 \cdot 10^{-2}$
1.97	$4.605 \cdot 10^6$	$3.973 \cdot 10^5$	11.591	0.037	1.74	$2.12 \cdot 10^{-2}$
2.96	$4.629 \cdot 10^6$	$7.142 \cdot 10^5$	6.481	0.087	2.55	$3.41 \cdot 10^{-2}$
4.00	$3.161 \cdot 10^6$	$1.599 \cdot 10^6$	1.977	0.116	3.95	$2.93 \cdot 10^{-2}$
4.91	$2.871 \cdot 10^6$	$1.932 \cdot 10^6$	1.486	0.131	4.10	$3.19 \cdot 10^{-2}$
5.80	$2.171 \cdot 10^6$	$2.614 \cdot 10^6$	0.831	0.140	5.11	$2.74 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2. Extraktion von TcO_4^- mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ (0.1 M/L in CHCl_3) bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen

$$\begin{aligned} [\text{Tc}] &= 3 \cdot 10^{-4} \text{ M/L} \quad , \text{ markiert mit Tc-96} \\ [\text{H}^+]_{\text{aq}} &= 0.96 \text{ M/L HNO}_3 \end{aligned}$$

NaCl [M/L]	$[\text{Tc}]_{\text{org}}$ [cpm/ml]	$[\text{Tc}]_{\text{aq}}$ [cpm/ml]	$D_{\text{TcO}_4^-}$	Extrahiertes Tc [%]
0.50	$1.602 \cdot 10^5$	$0.750 \cdot 10^4$	21.360	95.53
0.50	$1.436 \cdot 10^5$	$0.746 \cdot 10^4$	19.249	95.06
1.00	$1.496 \cdot 10^5$	$0.759 \cdot 10^4$	19.710	95.06
1.00	$1.495 \cdot 10^5$	$0.758 \cdot 10^4$	19.723	95.17
2.00	$1.412 \cdot 10^5$	$0.753 \cdot 10^4$	18.751	94.94
2.00	$1.358 \cdot 10^5$	$0.757 \cdot 10^4$	17.939	94.72

Tabelle 3. Rückextraktion der organischen Phase der fünf ersten Proben der Tabelle 2 mit 8 molarer HNO_3 .

$[\text{Tc}]_{\text{org}}$ [cpm/ml]	$[\text{Tc}]_{\text{aq}}$ [cpm/ml]	$D_{\text{TcO}_4^-}$	$[\text{H}^+]_{\text{org}}$ [M/L]	$[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ [M/L]	D_{H^+}	Rückextra- hiertes Tc [%]
12851	37422	0.343	-	7.89	-	74.32
10230	36816	0.277	-	7.81	-	78.31
9662	32272	0.299	-	7.79	-	76.98
10562	33621	0.314	-	7.80	-	76.10
11963	34639	0.345	-	7.87	-	74.35

Tabelle 4. Extraktion von TcO_4^- mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ (0.1 M/L in CHCl_3) bei verschiedenen TcO_4^- - Konzentrationen in Anwesenheit von NaCl (Markierung mit $1.3 \cdot 10^{-11}$ M/L Tc-96)

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 1 \text{ M/L HNO}_3$$

$$[\text{NaCl}] = 2.0 \text{ M/L}$$

$[\text{Tc}]_{\text{Anfang}}$ [M/L]	$[\text{Tc}]_{\text{org}}$ [cpm/ml]	$[\text{Tc}]_{\text{aq}}$ [cpm/ml]	$D_{\text{TcO}_4^-}$	Extrahiertes Tc [%]
$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.483 \cdot 10^6$	$6.040 \cdot 10^4$	24.557	96.09
$1.3 \cdot 10^{-11}$	$1.334 \cdot 10^6$	$5.608 \cdot 10^4$	23.787	95.96
$7.182 \cdot 10^{-9}$	$1.264 \cdot 10^6$	$5.539 \cdot 10^4$	22.820	95.80
$7.159 \cdot 10^{-9}$	$1.262 \cdot 10^6$	$5.479 \cdot 10^4$	23.033	95.84
$1.437 \cdot 10^{-6}$	$1.373 \cdot 10^6$	$5.986 \cdot 10^4$	22.937	95.82
$1.440 \cdot 10^{-6}$	$1.183 \cdot 10^6$	$5.140 \cdot 10^4$	23.015	95.83
$1.441 \cdot 10^{-5}$	$1.356 \cdot 10^6$	$5.521 \cdot 10^4$	24.560	95.79
$1.413 \cdot 10^{-4}$	$1.346 \cdot 10^6$	$5.918 \cdot 10^4$	22.763	95.79

Bemerkung:

Die Extrahierbarkeit des Technetiums beträgt mehr als 95 %. Dieser Wert steht in Diskrepanz mit den von Koch Kupsch und Fabian berichteten Werten^{/20/}. Die Abnahme der Extrahierbarkeit des Tc mit zunehmender Tc-Konzentration beruht offensichtlich auf die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts des $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ und nicht auf Bildung von Mizellen, wie die Autoren postuliert haben.

Tabelle 5. Extraktion von TcO_4^- mit 0.1 M $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$
in CHCl_3 aus gesättigten NaCl-Lösungen

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 0.45 \text{ bis } 0.50 \text{ M/L HNO}_3$$

(β -liq. Saint.)

TcO_4^- (M/L) · 10 ⁵	netto cpm pro 0.200 cm ³		D_{Tc}	% extrah. TcO_4^-
	org.	aquo		
4.734	65 985	332	198.75	99.499
4.336	60 270	464	129.89	99.236
4.156	57 946	263	220.32	99.548
4.070	56 711	292	194.21	99.488
3.998	55 727	259	215.16	99.537
3.946	55 006	256	214.86	99.536
3.852	53 677	266	201.80	99.507
3.807	53 042	267	198.66	99.499
3.793	52 839	271	194.97	99.489
3.784	52 751	232	227.37	99.562
3.763	52 419	281	186.54	99.467
3.625	50 444	312	161.67	99.385
3.398	47 527	197	231.10	99.569
3.148	44 048	181	243.36	99.591
3.132	43 770	209	209.42	99.524
3.104	43 412	175	248.04	99.598
3.054	42 734	150	280.89	99.650
2.866	40 069	176	227.66	99.562
2.828	39 561	155	255.23	99.609
2.584	36 296	177	205.06	99.515
2.488	34774	162	214.65	99.536