

# 事前品質管理을 위한 螢光

## X-Ray 裝置 活用方法

권태연·오희갑

<雙龍洋灰東海工場品質管理室>

### I. 序言

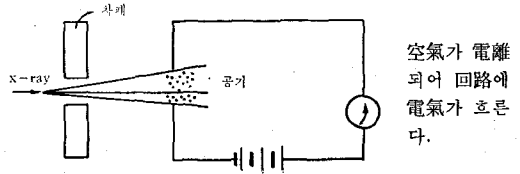
近來 cement 工業界에서는 최신 기계 분석 장치의 도입으로 품질 관리에 획기적인 변화를 가져왔으며 그중에서도 형광 X-Ray 분석 장치는 raw mix control 에 많이 이용되고 그 적용 방법 및 문제점 등에 관하여 많은 연구 검토를 하고 있다. 이러한 X-Ray 에 의한 control 은 신속 정확한 분석이 가능하여짐에 따라 原料 module 의 control, 사전 품질 관리에 의한 보다 균질한 原料供給이 가능하게 되었으며 이로 인한 공정의 安定化 및 균질 제품 생산 나아가서는 생산량 증대에 이르기까지 그 공헌은 지대하다. 당공장에서서는 1969 년 일본 RIGAKU 제품 형광 X-Ray 장치를 도입하여 초창기에는 몇가지 난관이 있었지만 그간 시운전 단계를 거쳐 71 년 초부터 raw mix control 에의 활용을 위해 단계적인 검토 실험(batch 別 분석 : 1 line 적용, 2 line 적용, 4 mill 적용)을 통해 어느 정도 궤도에 올랐으며 앞으로의 방향 설정을 완료하여 실시 중에있다. 그간의 연구 검토를 근거로 하여 앞으로 X-Ray 에 의한 correction silo 운영 그 밖에 limestone, clinker, 굽속에의 적용 등 그 활용 분야를 확대해 나갈 계획이다. 本 report 에서는 지금까지의 운영 경험을 토대로 하여 ① 형광 X-Ray 에 관한 이론 ② 장치 구조 및 특성 ③ 그간의 운영 방법 및 실적 ④ 장치 자체 error 및 그

대책 ⑤ 기타 활용상의 문제점 등을 記述하고자 한다.

### II. 형광 X-Ray 에 관한 이론

#### 1. X-Ray 성질

- ① penetrating effect : X-Ray 는 물질을 투과하는 성질이 있다.
- ② luminescent effect : Zns, Cds, Nal 등에 X-Ray 가 조사되면 형광을 발생한다.
- ③ ionizing effect : 전리될 수 있는 gases 에 X-Ray 가 조사되면 양이온 음이온으로 전리된다.



<그림-1> ionizing effect

- ④ photographic effect
- ⑤ biological effect

#### 2. X-Ray 발생

고속 전자를 대음극에 충돌시키면 X-Ray 가 발생되어 이때 전자의 운동 energy 는 대부분 열로 변하고 X-Ray 발생률은 다음 식에서 보는 바와 같이 극소량이다.

$$e = 1.1 \times 10^{-9} VZ$$

e : 발생 효율

Z: 대음극 원소의 원자 번호

V: 가속 전압(volt)

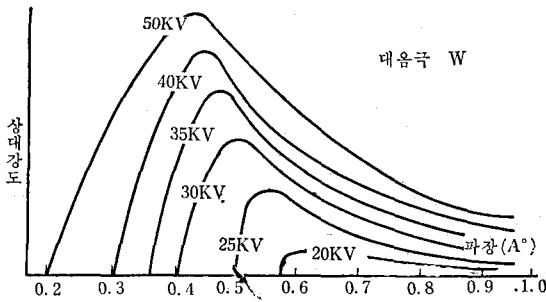
따라서 X-Ray 관구로부터 얻어지는 X-Ray 양은 대음극 원소의 용접, 대음극 원소의 원자 번호, 열 전도에 따라 좌우된다. 일반적으로 Cr, Fe, Pt 등의 대음극 관구가 사용되어 냉각수로 발생하는 열을 제거한다.

### 3. X-Ray spectrum

X-Ray spectrum은 continuous spectrum과 characteristic spectrum으로 분류 설명할 수 있다.

#### ① continuous spectrum

음극선이 어떤 원자를 공격하기 위하여는 그 원자 주위에 있는 많은 전자의 저항을 받는다(같은 성질이므로). 따라서 음극선 energy가 점점 약해지며 이때 나타나는 spectrum을 continuous spectrum이라 한다. 일정 전압에서 전자를 가



<그림-2> 相對強度의 分布

속시켜 X-Ray를 발생시키는 경우 continuous spectrum에는 波短長側에 확실한 한계가 존재한다. <그림-2>는 W(tangsten) 대음극에서 전류를 일정하게 하고 전압을 20~50 KV까지 변

<表-1>

勵起電壓의 例

對陰極 物質	原子番號	波長 (Å)			K系吸收端波長 (Å)	K線の勵起電壓 (V)
		Kα <sub>2</sub>	Kα <sub>1</sub>	Kβ		
Cr	24	2.294	2.290	2.085	2.070	5,950
Fe	26	1.940	1.936	1.757	1.743	7,100
Co	27	1.793	1.789	1.621	1.608	7,700
Ni	28	1.662	1.658	1.500	1.488	8,300
Cu	29	1.544	1.540	1.392	1.380	9,000
Mo	42	0.7135	0.7093	0.6323	0.9198	20,000
Ag	47	0.5638	0.5594	0.4970	0.4858	25,600
W	74	0.2138	0.2090	0.1844	0.1784	69,500

화시킬 때의 강도 분포를 표시한 것이다.

최단 파장은 전자가 대음극에 충돌할 경우 전자가 가진 전운동 energy가 X-Ray 광양자로 변하는 경우에 나타난다. 따라서 최단 파장은 대음극 물질의 종류에 의하여 인가 전압이 다르며 최단 파장과 전자의 가속 전압과의 관계는 다음과 같다.

$$eV = h\nu_m = h \frac{c}{\lambda_m}$$

$$\therefore \lambda_m = \frac{hc}{eV}$$

지금 V를 10<sup>8</sup> volt라 하면

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ em/sec}$$

$$e = 1.60 \times 10^{-9} \text{ coulomb}$$

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ joule/sec 가 되므로}$$

$$\lambda_m = \frac{12.4}{V} \text{ Å}$$

연속 X-Ray는 음극선이 어떤 원소와 충돌하여 내려 앉을 때 생성된다. 따라서 특성 X-Ray의 파장은 대음극 물질의 원소에 따라 고유 값이 결정되며 이것은 K, L, M, .....등 계열로 분류된다. 각 계열의 파장은 K < L < M .....의 순서이며 각 계열은 근접한 수개의 파장군으로 구성된다. 각 계열의 파장은 원자 번호의 증가에 따라 짧아지며 파장과 원자 번호 사이에는 다음과 같은 Moseley 법칙이 있다.

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = c(Z - \sigma)$$

c, σ: 정수

Z: 대음극 원소의 원자 번호

λ: 파장

대음극에 가속 전자가 충돌할 때 그 운동 energy 가 대음극 원소에 속박된 전자를 유리시키는데 필요한 최소 가속 전압을 勵起電壓이라 한다. K, L, M shell 등의 전자에 있어서는 각 K, L, M 勵起電壓이 있으며 <表-1>은 勵起電壓의 예이다.

입사 전자의 운동 energy 가 전자의 공급 energy 보다 클 때 그 각으로부터 전자를 축출(광전 효과)하며 K각의 전자가 勵起된다. 이 공식에 따라 L, M, N, shell 전자가 들어 오게 되며 이때 energy 차이만큼 外部에 放出하게 된다. 이

energy 를 특성 X-Ray 라 한다.

$$E_n - E_k = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$E_k$ : k 자 전자의 에너지

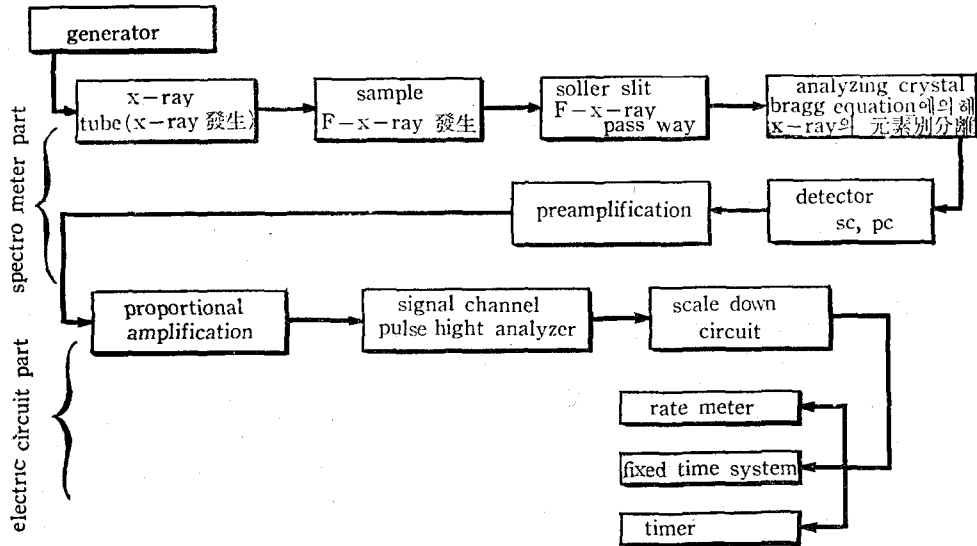
$E_n$ : L, M, N, .....shell 의 electron energy

$h$ : plank 정수 ( $6.61 \times 10^{-27}$  erg/sec)

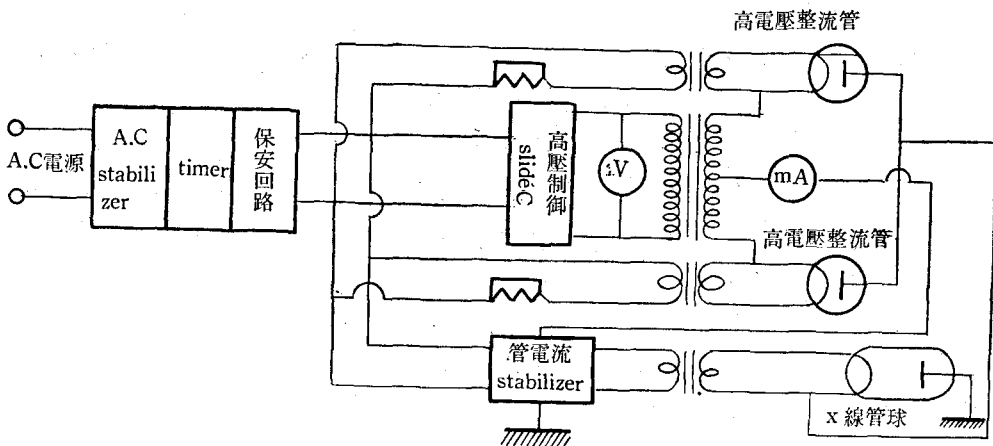
$c$ : 광속도 약  $3 \times 10^{10}$  cm/sec

### III. F-X-Ray 분석 장치 및 특성

#### 1. 개요



<그림-3> F-X-Ray의 분석장치



<그림-4> 高電壓發生裝置

## 2. 고압 발생 장치

### 1) 원리

고압 발생 장치는 X-Ray tube 에 high voltage 를 供給하는 部分으로서 수만 volt (당공장 5만 volt), 수십 mA (당공장 40 mA) 용량으로 직류 교류 고압원을 만들며 그 방법은 고압 전류를 X-Ray tube 에 인가하는 방법 (自己 정류 방식) 과 고압 전류관에서 정류해서 맥류 (반파, 양파 전류) 를 X-Ray tube 에 인가하는 방법 등 3 가지 종류가 있다. 최근 개발된 고압 발생 장치에는 관전류 안정 장치와 관전압 안정 장치가 있고 이러한 장치에는 저전압 relay, 과부하 relay, 단수 relay 등이 설치되어 있으며 고전압 발생 장치 원리는 대략 다음 도면과 같다.

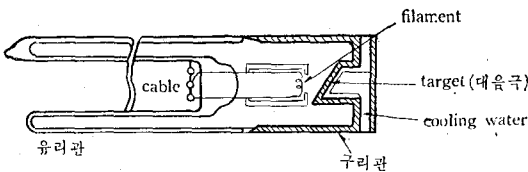
### 3. spectrometer K. G. -3

spectrometer 는 크게 분리하여 ① X-Ray tube ② specimen chamber (F-X-Ray 발생) ③ soller slit ④ analyzing crystal ⑤ detector ⑥ vaccum chamber 등으로 분류 할 수 있다.

#### 1) X-Ray tube

##### ① 원리

X-Ray tube 는 여러가지 type 이 있으며 각 특성이 다르지만 그 원리는 대략 다음과 같다.



<그림-5> X-Ray tube

고압에 의해 cathode filament 로부터 수많은 열 전자가 발생되어 이 열 전자는 anode (earth) 쪽으로 이동하는 도중 target (W, Pt, Cr) 에 충돌하여 X-Ray 를 발생하게 된다. 이때 발생하는 X-Ray 는 열 전자 energy 의 약 0.3% 만을 X-Ray 로 발산하며 대부분은 열 에너지로 방출하게 된다. 따라서 target 는 고열을 받게 되며 이 열을 cooling 해 주기 위하여 cooling water 가 순환하게 된다.

##### ② target 의 구비 조건

- ㉠ atomic 번호가 높아야 한다.
- ㉡ melting point 가 높아야 한다.

㉢ vapor pressure 가 낮아야 한다.

##### ③ 전자 속도와 tube voltage 관계

$$V = 5.95 \times 10^7 \sqrt{v} \text{ cm/sec}$$

$v$  = electron 속도

$$V = \text{tube voltage (V)}$$

##### ④ wave length 와 voltage

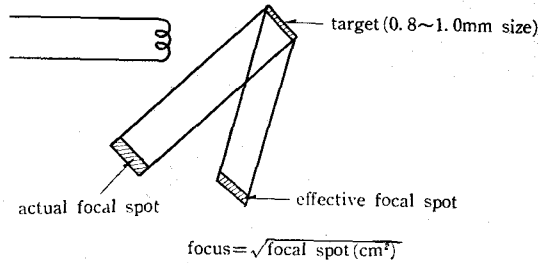
$$\lambda = \frac{12.35}{v \text{ kV}}$$

$\lambda$ : minimum wave length

$V$ : tube voltage in KVP

따라서  $V$  가 높으면 파장이 짧은 투과력이 강한 X-Ray 가 발생한다.

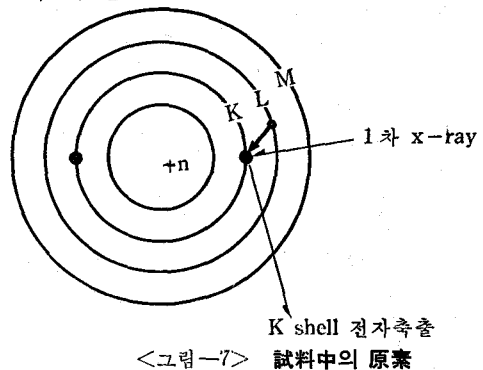
##### ⑤ focus of X-Ray



<그림-6> focus of X-Ray

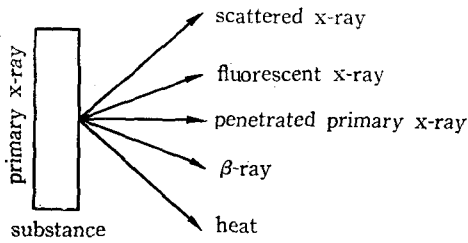
#### 2) F-X-Ray 生成 (specimen chamber)

X-Ray tube 로부터 발생한 X-Ray 를 1차 X-Ray 라 하며 이 1차 X-Ray 가 분석 시료에 충돌하여 다음 원리에 의해 형광 X-Ray 를 발생한다. 즉 1차 X-Ray 가 시료 중 원소에 조사되면 K shell 의 selectron 을 축출하여 (이때 L, M shell 의 전자도 축출됨) 이 원소는 순간적으로 energy 순위가 가장 낮은 (K shell electron 이 존재하지 않은) 불안정한 상태로 되며 (exiting state) 이 원소가 안정을 회복하기 위하여는 L,



<그림-7> 試料中の 原素

M shell로부터 electron을 받아야 한다. 이때 K shell의 energy 순위가 가장 낮으니까  $E_i - E_k$  만큼 energy를 방출하게 되며 이 방출 energy를 fluorescent X-Ray라 한다.



<그림-8>

3) soller slit

specimen chamber에서 발생한 형광 X-Ray는 bending을 형성(Ca, Fe, Al, ...) soller slit(일종의 pass way)를 통과하여 analyzing crystal에 도착하게 된다.

4) analyzing crystal

soller slit를 통과한 X-Ray는 crystal에 도착하여 각 X-Ray 파장에 따라(Bragg equation  $n\lambda = 2d \sin \theta$ 에 따라) 분리된다. crystal은 유기 및 무기 물질로서 다음과 같은 종류와 특성이 있다.

5) detector

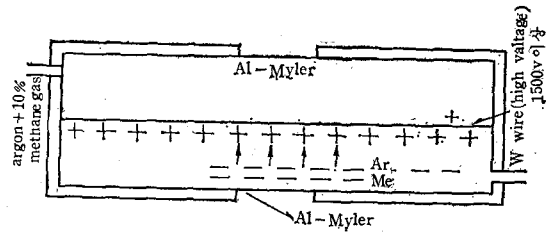
detector는 analyzing crystal에서  $2\theta$ 에 의해 분해(각 원소의 파장에 따라)된 F-X-Ray energy를 전기적인 energy(signal)로 변화하는 과정이며 여기에는 GMC, SC, PC의 3 종류가 있다.

① proportional counter (P.C)

F-X-Ray가 Al-myler film을 통해 들어 오면 counter 내부에 있는 Ar. methane을 ion化한

<表-2>

crystal	molecular formula	reflection plane	employable range
K. A. P. (potassium acid phtahalate)	$KHC_8H_4O_4$	(001) $2d=64.4 \text{ \AA}$	9F-11Na
gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	(020) $2d=15.16 \text{ \AA}$	11Na
A. D. P. (ammonium dihydrogen prospbate)	$NH_4H_2PO_4$	(101) $2d=10,648 \text{ \AA}$	12 Mg
E. D. D. T (ethylenediamin tartrate)	$C_6H_{14}N_2O_6$	(020) $2d=8,808 \text{ \AA}$	13 Al-20 Ca
LiF (lithium fluoride)	LiF	(200) $2d=4,028 \text{ \AA}$	19 K-92 U
quartz	$SiO_2$	(101) $2d=6,686 \text{ \AA}$	15 P-92 U

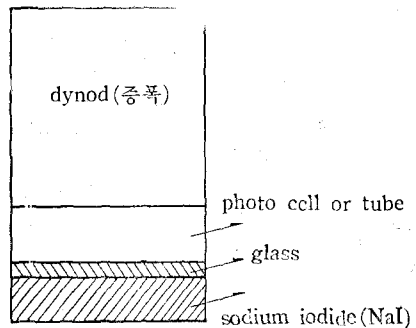


<그림-9> proportional counter (P.C)

다. 이들 음이온들은 자연의 극 방향으로 이동하게 되어 plus를 형성하게 된다. 그러나 Ar.  $CH_4$  음이온이 양극으로 이동하는 도중 weight 차 때문에 이동 속도가 다르며 일정 시간(순간적이지만) 후에는 <그림-9>에서 보는 바와 같이 Ar. 음이온층과  $CH_4$  음이온층이 형성되어 같은 극 대치로 인해 단전(이동 중단)하게 된다. 이 과정이 F-X-Ray one signal에 대한 전기적인 one pulse 形成 과정이다.

② scintillation counter (S.C)

형광 X-Ray가 NaI에 도착하면 섬광을 내며 이 光 energy가 photo tube에서 전기 energy로 변하여 dynod에서 증폭된다.



<그림-10>

6) 이상의 spectrometer 를 종합적인 도면으로 표시하면 <그림-11>과 같다.

4. electric circuit

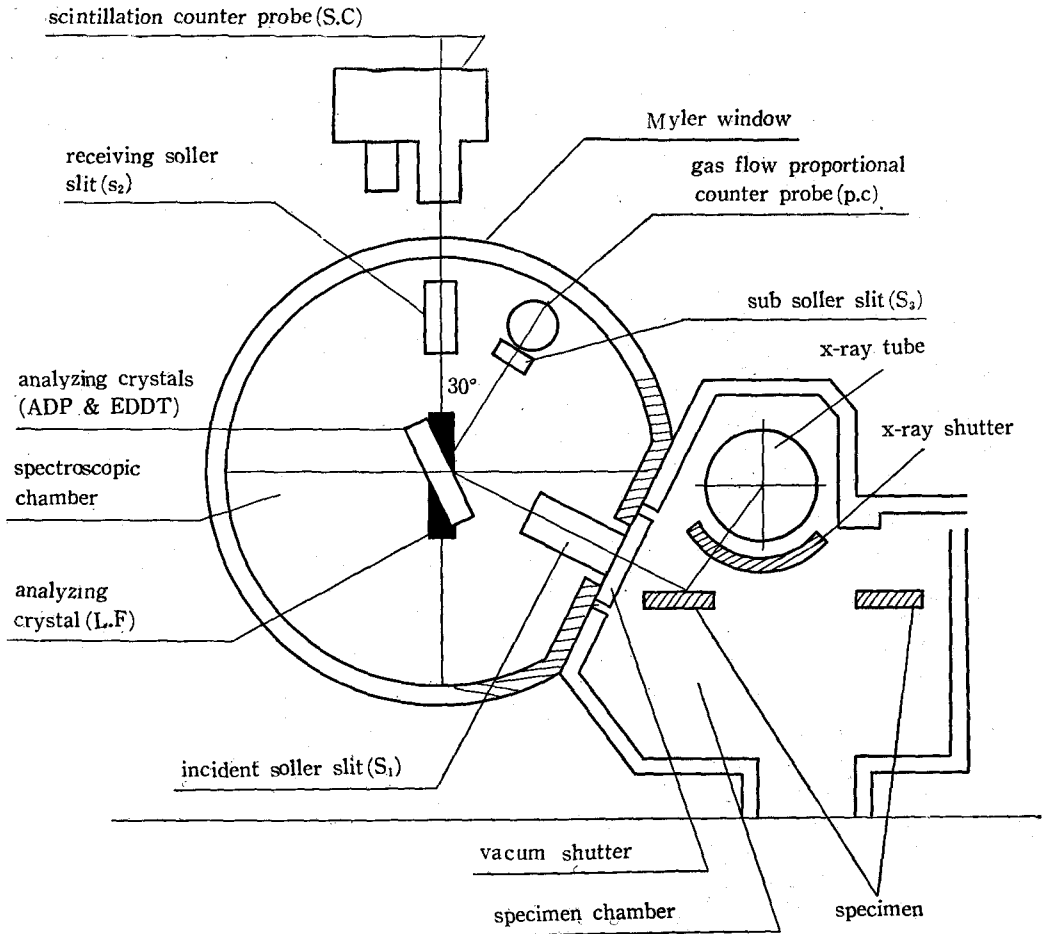
1) pre amp

detector 에서 발생한 plus 는 아주 약하기 때문에 1 차로 pre amp 에서 증폭한다.

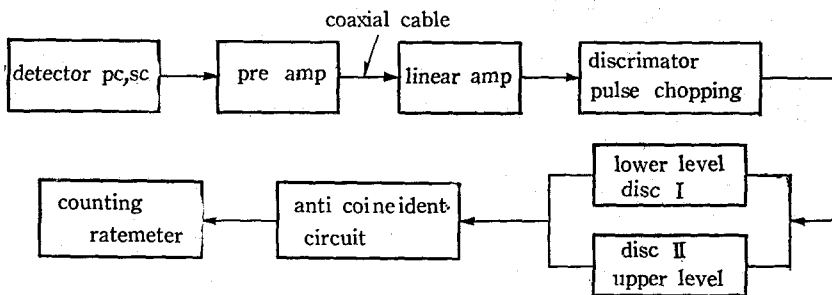
2) coaxial cable

pre amp 에서 증폭된 plus 역시 약하기 때문에 cable 을 통과하는 도중에 변경(pulse)될 수 있다. 이를 방지하기 위하여 coaxial cable 을 사용하며 이 cable 은 양쪽 empidance 가 같다.

3) linear amp



<그림-11> scintillation counter probe (S.C)



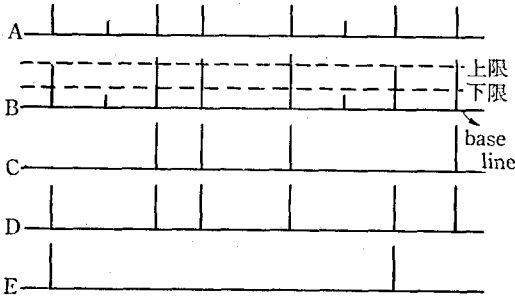
<그림-12> electric circuit

들어 온 pulse를 충분히 증폭시켜 준다.

4) discriminator pulse chopping

이 곳에서는 연속되어 들어오는 pulse를 일정한 규격으로 잘라 준다.

5) Disc. I (lower level), Disc. II (upper level)

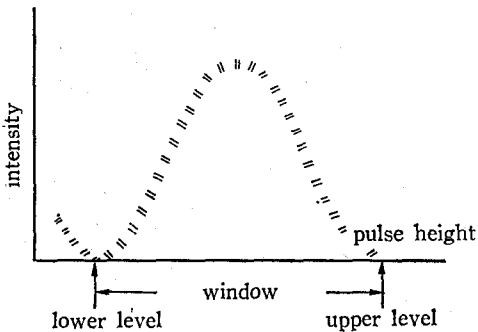


<그림-13> lower level, upper level

pulse가 lower level을 상회하는 것만이 통과해서 정형된다 (Disc. I에서). C와 D 차측 파고치가 chammel내에 있는 pulse만이 나오게 된다(anti coincident에서).

6) differential curve

5)의 E에서 나오는 pulse는 일정한 chammel에서 CPS로서 정규 분포를 형성해야 하며 이는 일정한 chammel을 미분하여 intensity를 측정함으로써 구한다.

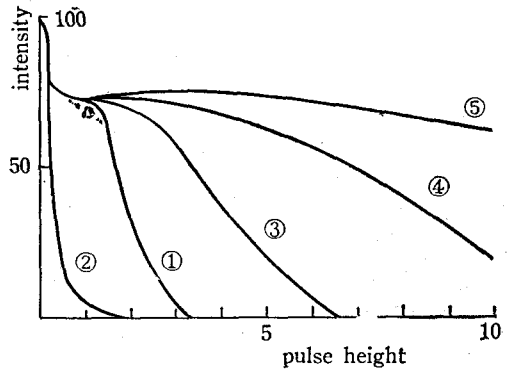


<그림-14> differential curve

※ Diff. curve에서 정규 분포 곡선이 아닌 경우는 기계 자체에 이상이 있음을 의미하며 당공장 경험으로서는 P.C counter 경우, PR gas에 의한 P.C counter 내 텅스텐, wire가 오염되었을 경우이다.

7) integral curve

integral curve의 경우는 lower level, upper level이 없을 경우(무한대)이며 따라서 다음과 같은 curve가 얻어진다.



<그림-15> integral curve

<그림-15>에서 ①, ②, ③은 각 원소의 함량 및 intensity에 따라 결정된다.

5. 분석 종류

1) 정량 분석

detector를 그 원소의  $2\theta$ 에 고정하고 lower level, upper level을 fix한 후 일정 시간(10~20 sec) 동안 counting되는 intensity를 그 시료의 화학 분석치와 비교 상대치를 구한다.

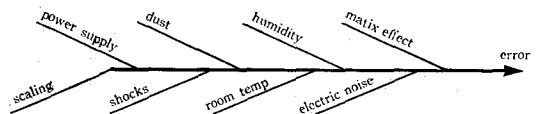
2) 정성 분석

定性分析時는 detector를 일정한 속도로 회전( $2\theta$  이동)하여 각  $\theta$ 에서마다  $2\theta$ 에 해당하는 元素의 함량에 따라 intensity가 graph로서 나타난다. 이때 upper level은 무한대, lower level은 0으로 한다.

IV. 측정 오차와 종류 및 대책

cement 工場에서 분석 시료는 순수한 물질이 아니고 여러 元素의 혼합체 및 같은 원소에 있어서는 존재 상태(결합 상태)가 다르기 때문에 여러가지 matrix effect를 피할 수 없으며 이들을 크게 분류하면 다음과 같다.

1. 오차 特性 요인도



<그림-16> 誤差特性要因圖

1) matrix effect

① 진동 mill에서 粉碎時間과 intensity 관계 분석 시료의 입자 size에 의한 영향을 최소한 줄이기 위하여 모든 試料는 X-Ray 시료 조제용

vibrating mill에서 일정 시간 분쇄하여 Blaine 5,000 cm<sup>2</sup>/g 이상 유지한다.

※ 동일 시료로 진동 mill에서 grinding time과 Intensity 사이에는 다음과 같은 결과가 나타났다.

<表-3>

grinding time	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	LSF	SM	IM
1 分	13.86	4.14	2.15	44.95	99.2	2.21	1.91
3 "	13.68	3.90	2.14	44.02	100.0	2.26	1.62
5 "	13.57	3.73	2.12	43.76	100.4	2.32	1.76
7 "	13.10	3.63	2.11	43.86	104.1	2.28	1.72
9 "	12.98	3.58	2.14	43.50	104.1	2.27	1.67
11 "	12.64	3.49	2.15	43.40	106.5	2.24	1.62

註: 이 결과는 5회測定 平均値임

grinding time 증가에 따라 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO는 감소하며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 별변화가 없다.

② 일정 압력(140 kg/cm<sup>2</sup>)에서 유지 시간과 intensity 관계

X-Ray 분석용 시료 압축 성형시 140 kg/cm<sup>2</sup>의 일정한 압력에 유지하는 시간과 intensity와는 다음과 같은 결과가 얻어졌다.

<表-4>

유지 시간	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	LSF	SM	IM
순간적	14.92	3.96	2.16	43.67	91.7	2.44	1.86
5 초	14.67	3.90	2.11	43.38	92.6	2.44	1.85
60 초	14.64	3.85	2.10	43.37	92.7	2.46	1.83

註: 이 결과는 5회測定 平均値임

이상의 결과에서 지속 시간에 따라 SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 불규칙적인 감소 현상이 나타났다. modulus 중 LSF가 변화가 크다. 이는 수동식 압축 성형기를 사용할 경우 오차 가능성을 내포하고 있다(전동식 성형기가 필수 조건).

③ 일정 압력(140 kg/cm<sup>2</sup>)까지 압력 상승 시간과 intensity

<表-5>

一定壓力(140kg/cm<sup>2</sup>)까지 壓力上昇時間과 intensity

상昇소요시간	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	LSF	SM	IM
15 초	14.68	3.86	2.12	43.44	92.8	2.45	1.82
30 초	14.64	3.90	2.11	43.38	92.8	2.44	1.85
90 초	14.67	3.91	2.13	43.42	92.7	2.43	1.84

註: 이 결과는 5회測定 平均値임

일정 압력까지의 상승 변화는 intensity에 크게 영향을 주지 않는다.

④ 동일 시료의 분석 결과

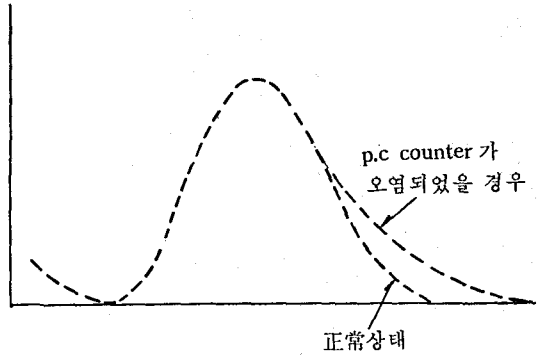
X-Ray 자체에서 오는 오차를 측정하기 위하여 동일 시료로서 반복 test한 결과는 다음과 같다.

<表-6>

回數	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	LSF	SM	IM
1	14.13	4.01	2.63	43.43	94.8	2.13	1.52
2	14.10	4.02	2.62	43.43	95.0	2.12	1.53
3	14.09	4.02	2.63	43.46	95.1	2.12	1.53
4	14.11	4.02	2.63	43.44	94.9	2.12	1.53
5	14.10	4.01	2.62	43.45	95.0	2.13	1.53

2) electric noise

전기적인 noise는 크게 문제된 적이 없으며 P.C counter 내 텅스텐 wire가 PR gas에 의해 오염되었을 경우 intensity 변화가 심하며 이때는 미분 곡선으로 정규 분포를 형성하지 못한다(非正常狀態인 경우 toluen으로 cleaning하면 回復된다).



<그림-17> electric noise

3) humidity 영향

X-Ray 분석실내의 습도가 높으면 analyzing crystal 및 S.C내 Na I이 조해성이 크기 때문에 조해 가능성이 있으며 전기적으로 noise에도 영향을 준다. 실내 습도는 65%±5%가 좋다(낮을수록 좋으나 인체 영향 관계로).

4) room temp.의 영향

장치 내부에 미세 회로가 많기 때문에 input 전력이 불완전할 경우 generator에 trouble을 초래한다.

5) cooling system scaling

hardness가 높은 cooling water 사용시에 X-



<表-7>

化學分析値와 X-Ray 分析値比較

No	L S F			S M			I M		
	化學	X-Ray	R	化學	X-Ray	R	化學	X-Ray	R
1	92.5	96.3	3.8	2.39	2.35	0.04	1.64	1.70	-0.06
2	92.2	95.5	3.3	2.37	2.33	0.04	1.71	1.70	0.01
3	92.1	95.8	3.7	2.32	2.38	-0.06	1.63	1.59	0.04
4	92.0	95.5	3.6	2.46	2.42	0.04	1.74	1.72	0.02
5	93.0	96.4	3.4	2.35	2.37	-0.02	1.85	1.88	-0.03
6	91.9	94.9	3.0	2.34	2.31	0.03	1.83	1.82	0.01
7	93.2	95.8	3.6	2.43	2.36	0.07	1.95	1.89	0.06
8	93.0	96.0	3.0	2.21	2.24	-0.03	1.95	1.90	0.05
9	92.8	96.2	3.4	2.46	2.42	0.04	1.83	1.83	0.00
10	92.7	95.9	3.2	2.39	2.40	-0.01	1.77	1.81	-0.04
11	93.1	96.7	3.6	2.42	2.38	0.04	1.55	1.62	-0.07
12	92.4	95.8	3.4	2.41	2.36	0.05	1.67	1.65	0.02
13	91.8	95.0	3.2	2.29	2.29	0.00	1.75	1.80	-0.05
14	92.3	94.8	2.5	2.41	2.34	0.07	1.71	1.67	0.04
15	92.5	95.9	3.4	2.43	2.38	0.05	1.75	1.75	0.00
	$\bar{R}=3.3$			$\bar{R}=0.03$			$\bar{R}=0.00$		

Ray tube 내에 scale 이 생기기 때문에 냉각도 저하로 인한 X-Ray 발생 tube 는 수명이 단축된다 (cooling water 를 증류수로 사용).

V. 운영 방법 및 실적

1. 화학 분석치와 X-Ray 분석치 비교

① LSF 는 X-Ray 분석치가 평균 3.3 정도 높다 (matrix effect 때문).

② SM 는 chemical analysis 가 평균 0.03 높으나 별차이 없다고 본다.

③ IM 은 별차이 없다. 따라서 raw mix control 시 LSF 만 목표치보다 3.3% 높게 control 하면 되겠다.

※ 상기 X-Ray 분석치와 화학 분석치의 편차는 X-Ray trouble 수리 후에는 재조정해야 한다 (지금까지 경험에 의하면 변경되는 경우도 있음).

2) X-Ray 에 의한 raw mix control 경우와 total carbonate (산, 알카리 적정법) control 경우의 raw mix 성분 변화 대비

<表-8>

L S F		S M		I M	
X-Ray	T.C. control	X-Ray	T.C. control	X-Ray	T.C. control
91.7	89.9	2.36	2.35	1.71	1.63
92.1	94.1	2.45	2.38	1.65	1.41
92.0	93.4	2.49	2.38	1.69	1.55
93.2	94.0	2.34	2.33	1.61	1.40
92.4	94.2	2.43	2.35	1.68	1.45
93.4	91.9	2.41	2.37	1.64	1.38
91.0	90.7	2.36	2.45	1.70	1.48
92.3	92.0	2.39	2.37	1.64	1.61
91.2	90.9	2.43	2.32	1.60	1.70
92.2	91.6	2.52	2.41	1.67	1.86
92.4	93.3	2.38	2.45	1.73	1.65
90.9	91.4	2.39	2.50	1.69	1.61
92.4	92.0	2.43	2.32	1.73	1.73
92.9	90.1	2.39	2.26	1.65	1.56
92.4	92.1	2.43	2.35	1.61	1.40
92.2	92.1	2.41	2.37	1.67	1.56
2.5	4.3	0.18	0.18	0.12	0.48
0.70	1.09	0.045	0.058	0.04	0.14