

530 98 FEB 21 1985
A114426

Arbeidsforskningsinstituttene

Arbeidsfysiologisk institutt - Arbeidspsykologisk institutt - Muskelfysiologisk institutt
Yrkeshygienisk institutt

Kontoradresse: Gydas vei 8, tlf. 02/46 68 50
Postadresse: P.b. 8149 Dep Oslo 1

Tittel: Analyse av løsemidler
Interkalibrering IX

Forfatter(e): Per E. Fjeldstad
Kari Ødegaard

Prosjektansvarlig: Cand. real. Per E. Fjeldstad

Prosjektmedarbeidere: Kari Ødegaard
Terje Nilsen

Utgiver (institutt): Avd. for organisk kjemi, Yrkeshygienisk institutt

Dato: 05.02.85

Antall sider:

ISSN:

0800-3777

Serie:

901/85

Sammendrag:

Det er foretatt en interkalibrering av kullrørsanalyser mellom et dansk, to svenske, to finske og seks norske laboratorier som analyserer løsemidler i arbeidsatmosfære. Prøvene ble laget ved YHI, som også har bearbeidet resultatene.

Komponentene: White spirit (Esso regulær), Solveso 100 og 1,1,1-trikloreten.

Resultatene tyder på at enkeltkomponenter lett "drukner" i multi-komponentanalyser, og at konsentrasjonen av white spirit underestimeres hos alle deltakende laboratorier.

ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo I

Stikkord:

Interkalibrering
Løsemiddelanalyse
Kullrør

Key words:

Interlaboratory trial
Solvent analysis
Charcoal tubes

INNHOLDSFORTEGNELSE

| | Side |
|-------------------------------------|------|
| 1. SAMMENDRAG | 3 |
| 2. INNLEDNING | 4 |
| 3. MATERIALER OG METODER | 5 |
| 3.1 Generelt | 5 |
| 3.2 Deltagende laboratorier | 5 |
| 3.3 Preparering av prøvene | 6 |
| 3.4 Analysebetingelser | 8 |
| 4. RESULTATER OG DISKUSJON | 11 |
| 4.1 Behandling av analyseresultater | 11 |
| 4.2 Samlet vurdering av resultatene | 14 |

Vedlegg: Resultattabeller

1. SAMMENDRAG

Det er foretatt en interkalibrering av kullrørsanalyser mellom et dansk, to finske, to svenske og seks norske laboratorier som analyserer løsemidler i arbeidsatmosfære. Prøvene ble laget ved Yrkeshygienisk institutt, som også har bearbeidet resultatene. Det var utsendt prøver som var ment å simulere prøver fra grafisk industri.

Komponentene var White Spirit (Esso regulær), Solveso 100 og 1,1,1-trikloretan.

Denne interkalibreringen er den første der en ny prøvetaker for 100 parallellprøver benyttes. Resultatene tyder på at enkeltkomponenter lett "drukner" i multikomponentanalyser, og at konsentrasjonen av white spirit underestimeres hos alle deltakende laboratorier.

2. INNLEDNING

Yrkeshygienisk institutt er ved siden av å være landsdelslaboratorium for Østlands-området, også referanselaboratorium for Arbeidstilsynets landsdelslaboratorier ellers i landet. Oppgaven som referanselaboratorium medfører blant annet gjennomføring av interkalibreringer og kontrollanalyser for de laboratoriene som utfører rutineanalyser for Arbeidstilsynet.

Ved siden av de norske laboratoriene deltok også Arbejdsmiljøinstituttet i København, Arbetarskyddsstyrelsen i Stockholm, Institut för arbetshygien i Helsingfors, Yrkesmedicinska kliniken i Lund og Åbo Regioninstitutt för arbetshygien.

Interkalibreringer utføres 1 gang pr. halvår med en viss progresjon i vanskelighetsgrad. Det blir sendt ut kullrørsprøver som inneholder forskjellige løsemidler i kjente mengder. Ved tillaging tilstrebes simulering av reelle prøver fra arbeidsatmosfærer.

Arbeidet støttes av Nordisk Ministerråd under prosjektet "Samvirke mellom de yrkeshygieniske enhetene: Kvalitetskontroll av kjemiske analyser".

3. MATERIALER OG METODER

3.1 Generelt

For analyselaboratorier er det nødvendig å kjenne nøyaktighet og presisjon for analysemetodene som anvendes. Det er også viktig å oppdage systematiske feil eller feilidentifiseringer. Spesielt gjelder det laboratorier hvis analyse-svar kan gi grunnlag for offentlig pålegg.

Ut fra resultatene kan vi kunne finne ut:

1. Hvilken nøyaktighet og presisjon den anvendte metode har.
2. Om et laboratorium analyserer en eller flere komponenter "galt".
3. Om et laboratorium analyserer mer eller mindre presist enn de andre.
4. Ved sammenligninger finne ut hvor i analyseprosedyren man bør foreta forbedringer, dvs. utnytte erfaringer fra alle de deltagende laboratorier.
5. Om konkurransemomentet kan føre til økt analysekvalitet.

3.2 Deltagende laboratorier

Ved denne interkalibreringen ble prøver sendt ut den 27. juni 1984 til følgende laboratorier:

A: Arbeidsmiljøinstituttet, Baunegårdsvej 73, 2900 Hellerup, DK.

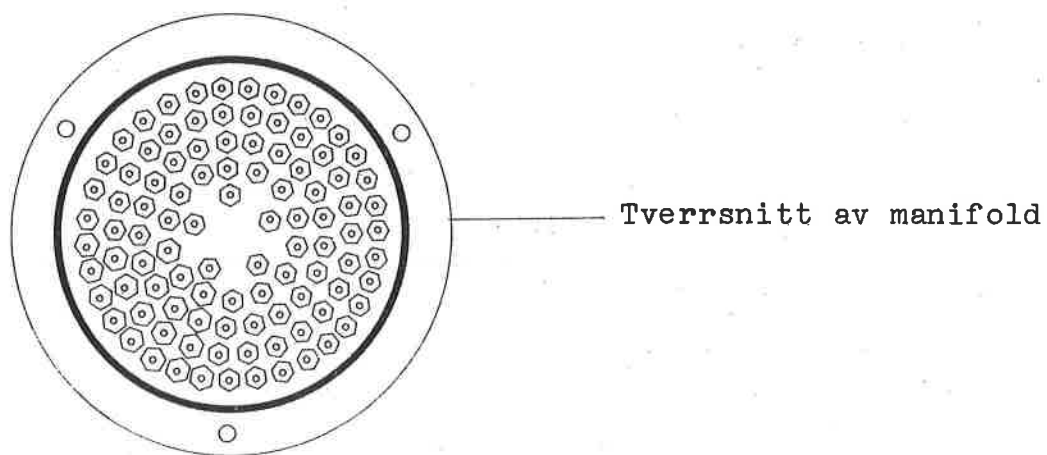
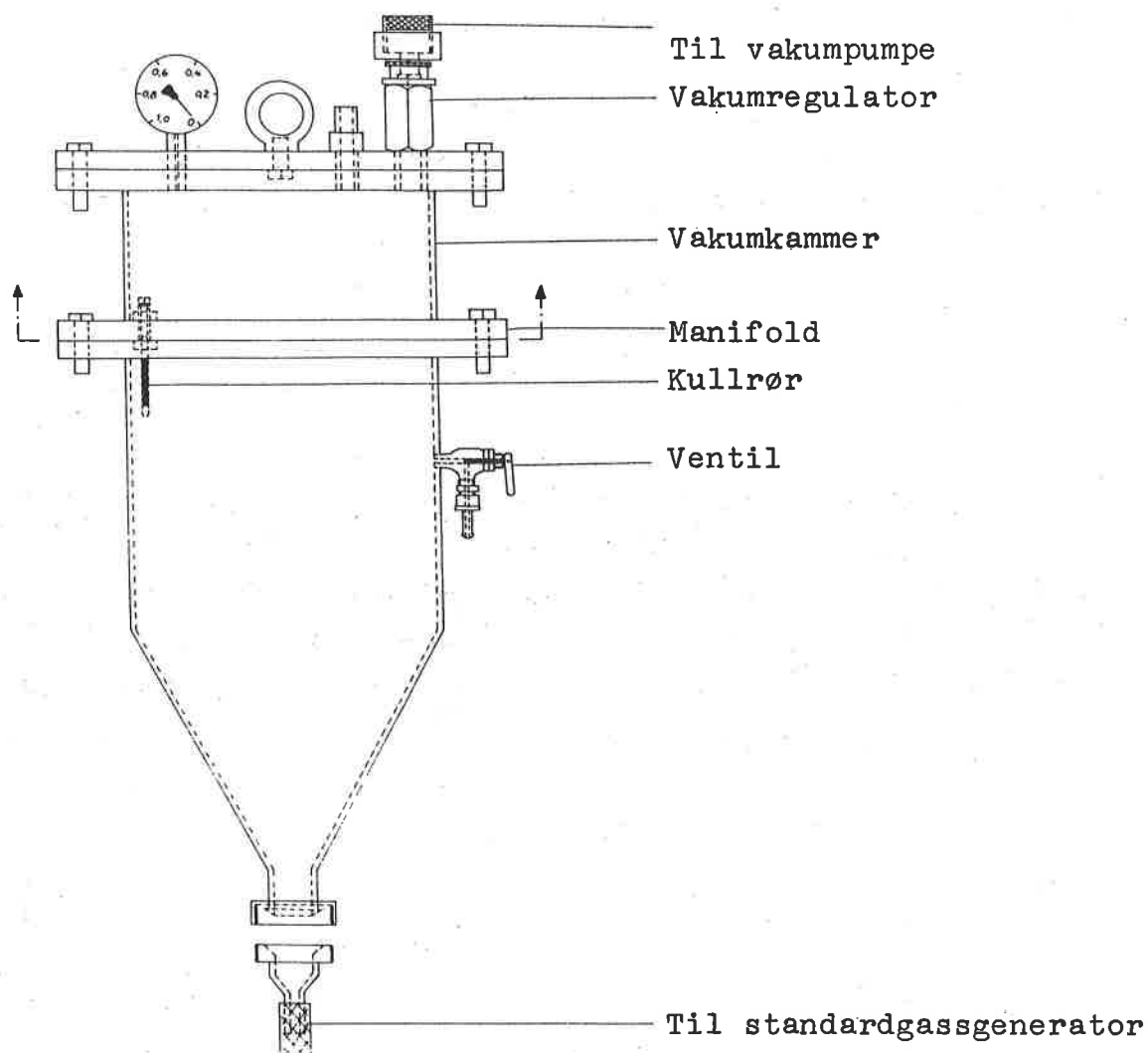
B: Telemark sentralsjukehus, Yrkesmedisinsk avdeling, Olavsgate 26, 3900 Porsgrunn.

- C: Arbeidstilsynet 8. distrikt, Postboks 2362, 5012 Solheimsvik.
- D: Yrkeshygienisk institutt, Postboks 8149 Dep, 0032 Oslo 1.
- E: SINTEF, 7034 Trondheim - NTH.
- F: Arbeidstilsynet 6. distrikt, Postboks 639, 4601 Kristiansand S.
- G: Arbetarskyddsstyrelsen, Arbetsmedicinska avdelingen, 171 84 Solna, Sverige.
- H: Arbeidstilsynet 11. distrikt, Postboks 214, 8501 Narvik.
- I: Institut för arbetshygien, Haartmaninkatu 1, 00290 Helsingki 29, Finland.
- J: Yrkesmedicinska laboratoriet, Lasarettet i Lund, Sverige.
- K: Åbo regioninstitutt för arbetshygien, Tavastgatan 10, 20500 Åbo 50, Finland.

3.3 Preparering av prøvene

Ved tillaging av kullrørsprøvene ble det benyttet en standardgassgenerator og en multi prøvetaker med 100 dyser tilpasset kullrør (se fig. 3.1). Standardgassgeneratoren arbeider etter følgende prinsipp: En væskeblanding med kjent sammensetning blir ved hjelp av en motordreven sprøyte tilført et oppvarmet fordampningskammer. Gjennom fordampningskammeret går en luftstrøm med kjent hastighet. Luften blandes godt og ledes til prøvetakeren hvor kullrørene er tilkoblet. Dysene i prøvetakeren er på forhånd kalibrert til kjente luftmengder/tid. Prøvene suges gjennom kullrørene ved hjelp av en pumpe.

Fig. 3.1 PRØVETAKER



De utsendte prøvene var ment å simulere prøver fra grafisk industri.

White spirit og lignende multikomponentblandinger vil lett kunne gjemme/dekke over stoffer som ellers finnes i arbeidsatmosfæren. Om og hvor godt laboratoriene klarer slike problemer skulle anskueliggjøres i denne interkalibreringen. Prøvene ble derfor preparert med en blanding av to kvaliteter white spirit og et klorert hydrokarbon som lett forsvinner blant white spirit-toppene.

3.4 Analysebetingelser

En av hensiktene med interkalibreringen var å sammenligne de rutinemessige analyseprosedyrene ved de forskjellige laboratoriene. Følgelig ble det ved utsendelsen av prøvene ikke anbefalt noen analysemetode, men laboratoriene er generelt oppfordret til å la prøvene gå inn i den normale analyserutinen. Både eluering av kullrørene og de gasskromatografiske betingelsene varierer en del. I tabell 3.1 finnes en oversikt over analysebetingelsene.

Tabell 3.1 - INTERKALIBRERING IX

Oversikt over eluerings- og analysebetingelser for de deltagende laboratorier

| Laboratorium | GC | Detektor | Kolonner | Temp °C | Elueringsmiddel |
|--------------|---------------------------|----------|--|------------|-----------------|
| A | HP-5840 | FID | Forkolonne: 1 m 10% CW 1500 på Chrom W, AW 80/100 mesh Analysekolonne: 3 m 10% CW 1500 på Chrom W, AW 80/100 mesh | 86 | DMF |
| | HP-5720 | FID | Forkolonne: 1,5 m 10% TCEP på Chrom P 60/80 mesh Analysekolonne: 2 m 12% DNP på Celite 100/120 mesh | 89 | DMF |
| C | Perkin-Elmer Sigma 4 | FID | CW 400 | 80 | CS ₂ |
| | | | FFAP | 125 | |
| D | Carlo Erba Fractovap 2150 | FID | 10% TCEP på 80/100 PAW Chromosorb | 90 | DMF |
| | | | 10% TCEP 80/100 Chrom PAW + 10% DNP 80/100 Chrom W-HP | 90 | |

| Laboratorium | GC | Detektor | Kolonner | Temp °C | Eluerings- middel |
|--------------|------------------------------|----------|--|---|----------------------|
| E | HP-5790 | FID | 10% SP-1000 på 80/100 supelcoport | 100 i 4 min 16° C/ min til 160° C | CS ₂ |
| F | Perkin- Elmer Sigma 3B | FID | 10% Tris (2-cyano- ethoxy) propan på Chrom. P. AW. 60/80 mesh 10% carbowax 20 M på Supelcoport 80/100 | | DMF |
| G | Perkin- Elmer F-33 | | 2 m PEG-400 | 80° C og 2° C/ min fra 60° C til 90° C | CS ₂ |
| H | | | Peg 20 M Sp 2100 Sp 1000 FFAP | 100 | CS ₂ |
| K | | | SP-1000, ID. 0.33 mm | | DMF |

4. RESULTATER OG DISKUSJON

4.1 Behandling av analyseresultater

De kvalitative analyseresultater finnes i tabell 4.1.

Det ble regnet ut en gjenfinningsprosent for de laboratorier som hadde funnet 1,1,1-trikloretan og som hadde oppgitt resultatet i alifatiske og aromatiske hydrokarboner.

Et laboratorium hadde oppgitt sitt svar i white spirit med 33% aromater, for dette laboratoriet regnet vi ut svaret i alifatiske- og aromatiske hydrokarboner, og videre gjenfinningsprosenten.

Et laboratorium har kun oppgitt sitt svar i white spirit, for dette er det regnet ut en gjenfinningsprosent ved å bruke summen av white spirit og Solveso 100 som 100%. Tilsvarende ble også utført der resultatet var oppgitt Tvättbensin.

Tabell 4.1 - INTERKALIBRERING IX

Tabell over kvalitativ analyse

| Laboratorium | Komponenter | Oppgitt anvendt standard |
|--------------|---|---|
| A | 1,1,1-trikloretan Alifatiske hydrocarboner Aromatiske hydrocarboner | |
| B | Står over | |
| C | 1,1,1-trikloretan Alifatiske hydrocarboner Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-trikloretan Varsol 40 Solveso 100 |
| D | 1,1,1-trikloretan Alifatiske hydrocarboner Aromatiske hydrocarboner | |
| E | White spirit | Jotun Tynner nr. 2 17% - 20% aromater |
| F | 1,1,1-trikloretan Alifatiske hydrocarboner Aromatiske hydrocarbener | Dearomatisert white spirit Solveso 100 |
| G | White spirit med 33% aromater | Esso Varanolen 150 ⁰ - 200 ⁰ C |

| | | |
|---|---|--|
| H | 1,1,1-trikloretan Alifatiske hydrocarboner Aromatiske hydrocarboner | |
| I | Står over | |
| J | Står over | |
| K | Tvättbensin (TB-20186) | |

4.2 Samlet vurdering av resultatene

Denne interkalibreringen er den første der prøvetakeren er tatt i bruk. Fordelen med denne er at alle kullrørprøver ble tatt samtidig under samme betingelser. Man benyttet derfor sjansen til å gi hvert laboratorium 5 parallelle prøver. Da dysene i prøvetakeren ikke er helt likt kalibrert vil også mengden stoff pr. kullrør være litt forskjellige, men luftkonsentrasjonen er den samme for alle prøver. Tabell 4.2 viser facittabell.

Tabell 4.2 - FACITTABELL

Oversikt over beregnede konsentrasjoner i ug komponent/l luft:

| 1,1,1-Tri-kloretan | White spirit (Esso regulær) | Solveso 100 |
|--------------------|--------------------------------|-------------|
| 67,2 | 295 | 65,4 |

eller omregnet i alifatiske- og aromatiske hydrocarboner:

| 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 67,2 | 224 | 137 |

Den største vanskeligheten ved denne interkalibreringen var tydeligvis å identifisere 1,1,1-triklorethan. Det var 3 laboratorier som ikke hadde funnet denne. 4 laboratorier har klart å identifisere 1,1,1-triklorethan nær "faciten", dvs. $\pm 8,0\%$. Et laboratorium har funnet altfor høye verdier.

De fleste laboratorier (A, C, D, F og H) oppgir også resultatene i alifatiske og aromatiske hydrocarboner.

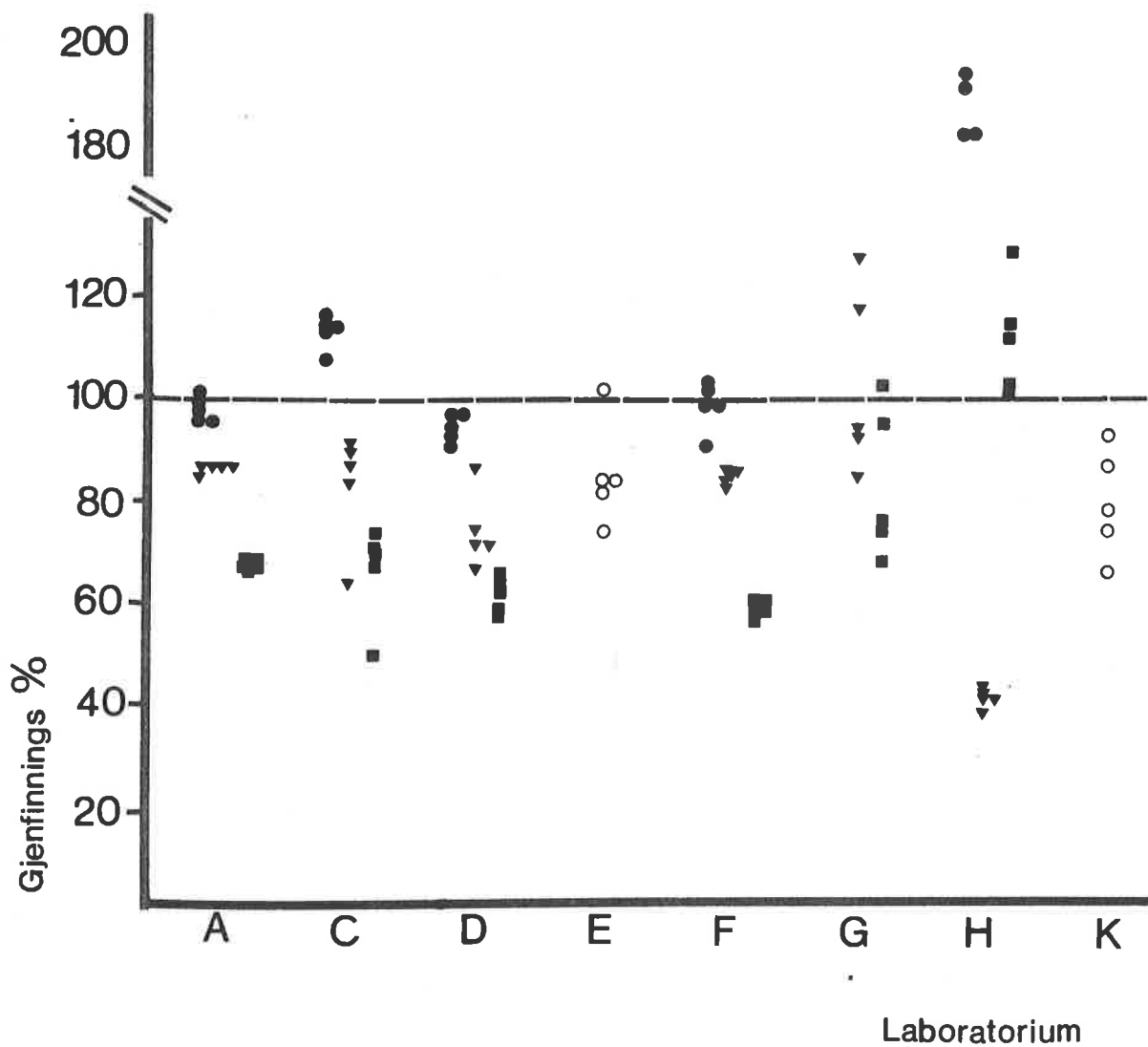
Laboratoriene E, G og K oppgir sine resultater i et samlet produkt, respektivt white spirit, white spirit (33% aromater) og Tvättbenzin TB-20186.

3 laboratorier valgte denne gangen å ikke utføre analysen.

Fig. 4.1 viser en samlet oversikt over alle resultatene gjengitt i gjenfinnings-%.

Fig. 4.1

SAMLET OVERSIKT OVER ALLE RESULTATENE GJENGITT I GJENFINNINGS-%



- : 1,1,1-Trikloretan
- : Aromatiske hydrocarboner
- ▼: Alifatiske hydrocarboner
- : White spirit

VEDLEGG**RESULTATTABELLER****A1.1 - A1.8**

Tabell A1.1

a) Analyseresultater for laboratorium A, datert 23.7.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,487 | 102 | 282 | 136 | 68,6 | 190 | 91,5 |
| 2 | 1,352 | 89,2 | 264 | 125 | 66,0 | 195 | 92,5 |
| 3 | 1,487 | 95,8 | 288 | 139 | 64,4 | 194 | 93,5 |
| 4 | 1,506 | 96,9 | 290 | 138 | 64,5 | 193 | 91,6 |
| 5 | 1,487 | 98,4 | 286 | 137 | 66,2 | 192 | 92,1 |

b) Gjenfinnings-Z

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 102,1 | 84,9 | 67,0 |
| 2 | 98,2 | 87,1 | 67,8 |
| 3 | 95,8 | 86,7 | 68,5 |
| 4 | 96,0 | 86,2 | 67,1 |
| 5 | 98,5 | 85,8 | 67,5 |

Tabell A1.2

a) Analyseresultater for Laboratorium C, datert 24.8.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,416 | 109 | 278 | 143 | 77,0 | 196 | 101 |
| 2 | 1,433 | 110 | 268 | 132 | 76,8 | 187 | 92,1 |
| 3 | 1,433 | 104 | 204 | 98,6 | 72,6 | 142 | 68,8 |
| 4 | 1,433 | 109 | 288 | 139 | 76,0 | 201 | 97,0 |
| 5 | 1,451 | 116 | 296 | 139 | 79,0 | 204 | 95,8 |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 114,6 | 87,6 | 74,0 |
| 2 | 114,4 | 83,6 | 67,5 |
| 3 | 108,0 | 63,4 | 50,4 |
| 4 | 113,1 | 89,8 | 71,1 |
| 5 | 117,6 | 91,2 | 70,2 |

Tabell A1.3

a) Analyseresultater for laboratorium D, datert 30.7.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,430 | 87,7 | 232 | 115 | 61,3 | 162 | 80,7 |
| 2 | 1,447 | 91,9 | 237 | 125 | 63,5 | 164 | 86,6 |
| 3 | 1,480 | 97,4 | 288 | 134 | 65,8 | 195 | 90,4 |
| 4 | 1,469 | 96,6 | 221 | 117 | 65,8 | 150 | 79,6 |
| 5 | 1,416 | 88,6 | 237 | 125 | 62,6 | 168 | 88,6 |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 91,2 | 72,3 | 59,1 |
| 2 | 94,5 | 73,3 | 63,4 |
| 3 | 97,9 | 87,1 | 66,2 |
| 4 | 97,9 | 67,0 | 58,3 |
| 5 | 93,2 | 75,1 | 64,9 |

Tabell A1.4

a) Analyseresultater for laboratorium E, datert 9.7.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | Komponent i µg/l luft | |
|-----------|-------------------|------------------------|--|-----------------------|--|
| | | White spirit | | White spirit | |
| 1 | 1,440 | 440 | | 305 | |
| 2 | 1,368 | 370 | | 370 | |
| 3 | 1,426 | 435 | | 305 | |
| 4 | 1,451 | 390 | | 269 | |
| 5 | 1,410 | 420 | | 298 | |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | White spirit |
|-----------|--------------|
| 1 | 84,6 |
| 2 | 102,7 |
| 3 | 84,6 |
| 4 | 74,6 |
| 5 | 82,7 |

Tabell A1.5

a) Analyseresultater for laboratorium F, datert 7.8.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,416 | 94,7 | 271 | 119 | 66,9 | 191 | 84,0 |
| 2* | 1,307 | 80,6 | 242 | 110 | 61,7 | 185 | 84,2 |
| 3 | 1,406 | 97,5 | 257 | 111 | 69,3 | 183 | 78,9 |
| 4 | 1,346 | 93,8 | 260 | 111 | 69,7 | 193 | 82,5 |
| 5 | 1,416 | 93,4 | 267 | 115 | 66,7 | 189 | 81,2 |

* Alifater i kontrolldelen ca. 90 µg

b) Gjenfinnings-Z

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 99,6 | 85,3 | 61,5 |
| 2 | 91,8 | 82,7 | 61,7 |
| 3 | 103,1 | 81,8 | 57,8 |
| 4 | 103,7 | 86,2 | 60,4 |
| 5 | 99,3 | 84,5 | 59,5 |

Tabell A1.6

a) Analyseresultater for laboratorium G, datert 29.8.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,400 | | 299 | 148 | | 214 | 106 |
| 2 | 1,400 | | 293 | 145 | | 209 | 104 |
| 3 | 1,416 | | 269 | 133 | | 190 | 93,9 |
| 4 | 1,390 | | 401 | 198 | | 288 | 142 |
| 5 | 1,410 | | 377 | 185 | | 267 | 132 |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Aromatiske hydrocarboner | |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | | 95,5 | 77,4 |
| 2 | | 93,3 | 75,9 |
| 3 | | 84,8 | 68,5 |
| 4 | | 128,6 | 103,7 |
| 5 | | 119,2 | 96,4 |

Tabell A1.7

a) Analyseresultater for laboratorium H, datert 16.8.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør | | | Komponent i µg/l luft | | |
|-----------|-------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
| 1 | 1,383 | 219 | 131 | 194 | 158 | 94,7 | 140 |
| 2 | 1,352 | 166 | 120 | 210 | 123 | 88,8 | 155 |
| 3 | 1,430 | 185 | 144 | 226 | 129 | 101 | 158 |
| 4 | 1,398 | 172 | 133 | 199 | 123 | 95,1 | 142 |
| 5 | 1,416 | 185 | 139 | 250 | 131 | 98,9 | 177 |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | 1,1,1-Tri-kloretan | Alifatiske hydrocarboner | Aromatiske hydrocarboner |
|-----------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 235,1 | 42,3 | 102,6 |
| 2 | 183,0 | 39,7 | 113,6 |
| 3 | 192,0 | 45,1 | 115,8 |
| 4 | 183,0 | 42,5 | 104,0 |
| 5 | 194,9 | 44,2 | 129,7 |

Tabell A1.8

a) Analyseresultater for laboratorium K, datert 24.8.84

| Prøve nr. | Luftvolum i liter | Komponent i µg/kullrør White spirit | Komponent i µg/l luft White spirit |
|-----------|-------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 1,416 | 334 | 235 |
| 2 | 1,374 | 367 | 267 |
| 3 | 1,232 | 385 | 313 |
| 4 | 1,352 | 448 | 331 |
| 5 | 1,331 | 371 | 279 |

b) Gjenfinnings-%

| Prøve nr. | White spirit |
|-----------|--------------|
| 1 | 65,5 |
| 2 | 74,1 |
| 3 | 86,8 |
| 4 | 91,8 |
| 5 | 77,4 |