

ICS 13.080.10

CCS Z.18

团 体 标 准

T/CSES □□-202□

土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定
气相色谱法

Soil —Determination of 2,4-Dinitrotoluene, 2,4,6-trinitromethylbenzene,
1,3,5-Trinitrohexahydro-1,3,5-triazine—Gas Chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

中国环境科学学会

发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	6
10 准确度	7
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处置	8
附 录 A（资料性附录）方法的准确度	9

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。

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。

本文件由重庆市生态环境监测中心提出。

本文件由中国科学环境学会归口

本文件起草单位：重庆市生态环境监测中心、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□。

本文件主要起草人：□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□。

土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法

警告：实验中所用的部分溶剂及标准物质为有毒有害物质，试剂配制及样品前处理应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定土壤中地恩梯、梯恩梯、黑索金的气相色谱法。

本文件适用于土壤中地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定。

当取样量为20.0 g，定容体积为1.0 ml，进样体积为1.0 μl时，地恩梯、梯恩梯和黑索金的方法检出限分别为 2 μg/kg、2 μg/kg和 4 μg/kg，测定下限分别为 8 μg/kg、8 μg/kg和 16 μg/kg。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

3 方法原理

土壤中梯恩梯、地恩梯、黑索金经提取、净化、浓缩、定容后，用具电子捕获器（ECD）的气相色谱仪检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

溶剂、试剂、玻璃器皿和其它用于样品处理的耗材可能会产生峰形或基线漂移，因此，所有耗材都应通过实验室空白分析验证无污染和干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的、不含目标化合物的纯水。

5.1 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

5.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

5.3 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

- 5.4 丙酮-正己烷混合溶剂：1+1（V/V）。用丙酮（5.1）和正己烷（5.2）按 1:1 的体积混合。
- 5.5 丙酮-二氯甲烷混合溶剂：1+1（V/V）。用丙酮（5.1）和二氯甲烷（5.3）按 1:1 的体积混合。
- 5.6 地恩梯（DNT）标准贮备液：2,4-二硝基甲苯 [C₆H₃CH₃(NO₂)₂]，ρ=1000 mg/L。可直接购买市售有证标准溶液。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书保存。
- 5.7 梯恩梯（TNT）标准贮备液：2,4,6-三硝基甲苯 [CH₃C₆H₂(NO₂)₃]，ρ=1000 mg/L。可直接购买市售有证标准溶液。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书保存。
- 5.8 黑索金（RDX）标准贮备液：1,3,5-三硝基六氢-对称三氮杂苯或 1,3,5-三硝基杂环己烷（C₃H₆O₆N₆），ρ=1000 mg/L。可直接购买市售有证标准溶液。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书保存。
- 5.9 混合标准使用溶液：用丙酮-正己烷混合溶剂（5.4）稀释地恩梯（5.6）、梯恩梯（5.7）、黑索金（5.8）标准贮备液，使地恩梯、梯恩梯浓度为 10.0 mg/L，黑索金浓度为 20.0 mg/L。该溶液于 -25℃~-15℃ 条件下冷冻避光保存，有效期 30 d。
- 5.10 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。
使用前于马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶密封保存于干燥器中。
- 5.11 硅藻土：0.6 mm~0.85 mm（30 目~20 目）。
使用前于马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶密封保存于干燥器中。
- 5.12 石英砂：270 μm~830 μm（20 目~50 目）。
使用前于马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶密封保存于干燥器中。
- 5.13 硅镁型吸附剂：层析级。0.15 mm~0.25 mm（100 目~60 目）。
使用前于马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶密封保存于干燥器中。临用前活化。
- 5.14 氯化钠（NaCl）：优级纯。
使用前于马弗炉中 400℃ 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶密封保存于干燥器中。
- 5.15 高纯氮气：纯度≥ 99.999%。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，可程序升温，带电子捕获检测器（ECD）。
- 6.2 色谱柱
色谱柱 1：30 m×0.32 mm×0.25 μm，固定相为 5%-苯基-95%聚二甲基硅氧烷毛细管柱，或其他等效毛细管柱；
色谱柱 2：30 m×0.32 mm×0.25 μm，固定相为 50%-苯基-甲基聚硅氧烷的中等极性色谱柱，或其他等效毛细管柱。
- 6.3 提取装置：索氏提取装置、加压流体萃取装置或其他同等性能的设备。
- 6.4 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。
- 6.5 固相萃取装置。
- 6.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

6.7 天平：精度为 0.01 g。

6.8 硅酸镁净化柱：60 mm×15 mm 的玻璃或聚四氟乙烯柱，底部带粗孔玻璃砂芯。

将 2000 mg 活化后的硅镁型吸附剂(5.13)放入 50 mg 烧杯中，加入适量正己烷(5.2)，将硅镁型吸附剂制备成悬浮液。然后将悬浮液倒入净化柱中，轻敲净化柱以填实吸附剂，如果填料干枯，需要重新处理。也可选用相同类型填料的商用净化柱。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 166的相关要求采集和保存土壤样品。样品采集后，应于4℃以下密封、避光冷藏保存，10 d内完成提取。样品提取液（7.4.1）于-25℃~-15℃条件下冷冻避光保存，20 d内完成分析。

注：地恩梯和梯恩梯为半挥发性有机物，黑索金为不挥发性有机物，样品保存时间为 10 d，如只测定黑索金则保存时间为 14 d。

7.2 样品的制备

将样品置于聚四氟乙烯盘或不锈钢盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，混匀样品。按照HJ/T 166的要求进行样品缩分。可采用冷冻干燥或干燥剂脱水两种干燥方式脱水干燥。

冷冻干燥法：取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪（5.6）中干燥脱水至少12h。干燥后的样品需研磨、过1 mm孔径的筛、混匀。称取20 g（精确到0.01 g）样品进行提取。

干燥剂法：20 g（精确到0.01 g）的新鲜样品，加入适量的无水硫酸钠（5.10），混匀成流沙状，全部转移至提取容器中待用。如果使用加压流体萃取法萃取，则使用硅藻土（5.11）代替无水硫酸钠（5.10）脱水。

注：梯恩梯会被硅藻土吸附，所以当使用加压流体萃取法测定梯恩梯时，应使用冷冻干燥的方式制备土样。

7.3 干物质含量的测定

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质含量的测定。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

提取方式可采用加压流体萃取、索氏提取及其它等效提取方法。

7.4.1.1 索氏提取

将全部样品小心转入纸质套筒中，将纸质套筒置于索氏提取器回流管，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（5.4），提取 16 h~18 h，回流速度控制在 8 次~

10 次/h，冷却后收集所有提取液，待净化。

7.4.1.2 加压流体萃取

参照HJ 783的要求进行萃取条件的设置和优化。加压流体萃取参考条件见表1。

表1 加压流体萃取仪的参考条件

参数	要求
溶剂	正己烷-丙酮混合溶剂（5.4）
载气压力	0.8 MPa
加热平衡	4 min
萃取温度	100 °C
萃取压力	10.34 MPa
静态萃取时间	6 min
溶剂淋洗体积	60%
氮气吹扫时间	20 s
静态萃取次数	2 次

注1：梯恩梯会被硅藻土吸附，所以当测定梯恩梯时，应避免使用硅藻土（5.11），可用石英砂（5.12）代替。

注2：氮气吹扫时间会影响梯恩梯的回收率，在加压流体萃取过程中，可适当减少氮气吹扫时间。

7.4.2 浓缩

将提取液（7.4）转移到浓缩装置（6.4），浓缩至 1.0 ml，待净化。

7.4.3 净化

将硅酸镁净化柱（6.8）固定在固相萃取装置（6.5）上，依次用10 ml 丙酮-二氯甲烷混合溶剂（5.5）、10 ml 丙酮-正己烷（5.4）活化硅酸镁净化柱（5.13），弃去洗脱液。在柱顶端加入约 2 g 无水硫酸钠（5.10），然后将浓缩液（5.5）全部转移至萃取柱中，开始收集流出液，用约 2 ml 丙酮-正己烷（5.4）洗涤浓缩液收集装置，转移至萃取柱，再用10 ml丙酮-正己烷（5.4）淋洗萃取柱，收集淋洗液，与流出液合并，浓缩至1.0 ml，待测。

注：目标物含量高的样品，可适当增大浓缩定容体积。

7.5 空白试样制备

用石英砂（5.12）代替样品，按照与试样的制备（7.4）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

进样口温度：220 °C；

进样方式：分流进样；分流比：20:1；

进样量：1.0 μ l；

载气流量：3.0 ml/min；

色谱柱升温程序：50 °C保持 1 min，以 20 °C/min 速率升至 185 °C，保持 16 min。

检测器温度：250 °C。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

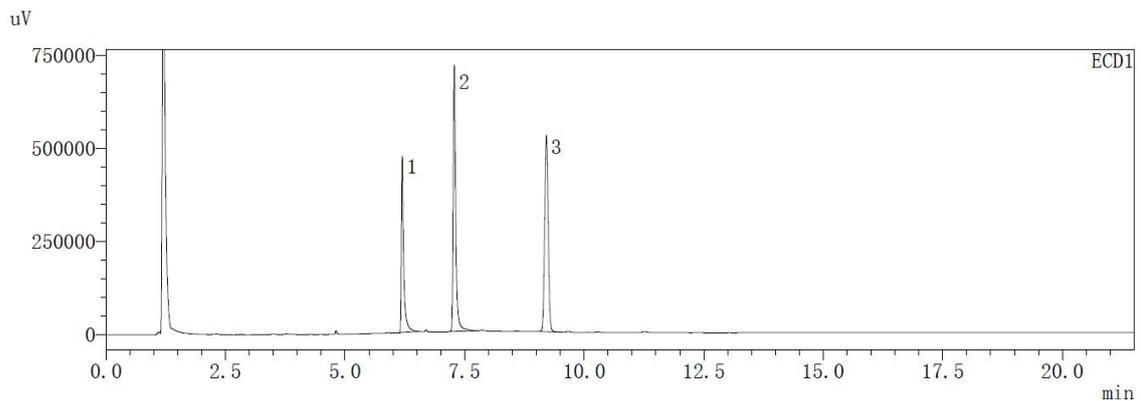
分取一定量的混合标准使用溶液（5.9），用丙酮-正己烷（5.4）稀释成 6 个不同浓度的标准系列（具体质量浓度水平见表 2，此为参考浓度）。在推荐仪器条件（8.1）下进行测定，以各组分的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应色谱峰的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

表2 校准系列质量浓度（单位：mg/L）

目标物	质量浓度1	质量浓度2	质量浓度3	质量浓度4	质量浓度5	质量浓度6
地恩梯（DNT）	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
梯恩梯（TNT）	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
黑索金（RDX）	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	10.0

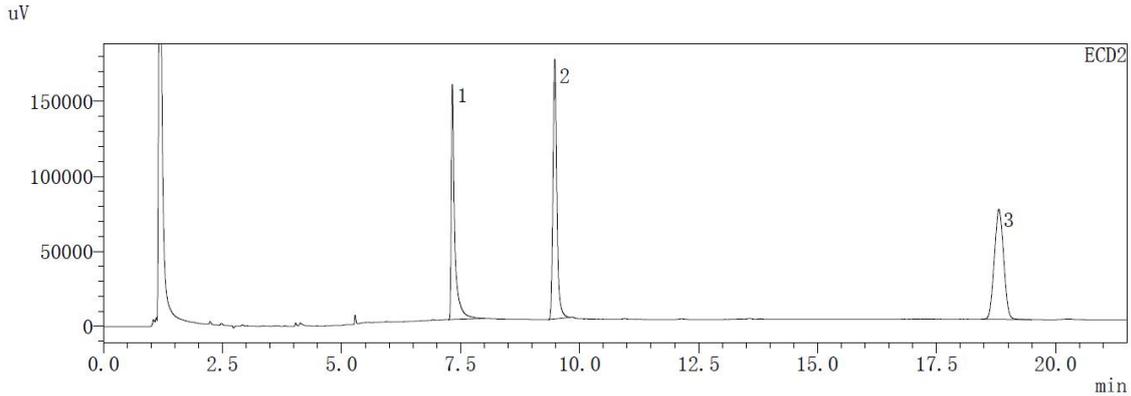
8.2.2 目标物参考谱图

按照仪器参考条件（8.1）进行测试，目标化合物在色谱柱1和色谱柱2的色谱图分别见图 1、图 2。



1.地恩梯；2.梯恩梯；3.黑索金。

图1 目标化合物参考气相色谱图（色谱柱1， $\rho_{(DNT, TNT)}=1.0$ mg/L、 $\rho_{(RDX)}=2.0$ mg/L）



1.地恩梯；2.梯恩梯；3.黑索金。

图2 目标化合物参考气相色谱图（色谱柱2， $\rho_{(DNT, TNT)}=1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho_{(RDX)}=2.0 \text{ mg/L}$ ）

8.3 试样测试

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.4）测定。当样品浓度超出标准曲线线性范围时，应适当减少取样量或将增加定容体积，按照（7.4）重新制备样品并测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标物的保留时间定性。样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值，S 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。

当目标化合物在色谱柱 1 检出时，需用色谱柱 2 进行验证。如果验证柱也检出，视为该组分检出；如果验证柱未检出，视为该组分未检出。

9.2 定量分析

根据建立的标准曲线（8.2.1），按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

9.3 结果计算

目标化合物按外标法定量，土壤中目标化合物的质量浓度 ω_i 按公式（1）进行计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times w_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中： ω_i ——样品中目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_i ——由校准曲线计算所得目标化合物的质量浓度， mg/L ；

V ——试样定容体积， mL ；

m ——土壤试样质量， g ；

w_{dm} ——土壤试样干物质含量， $\%$ 。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $225 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $450 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为： $3.2\% \sim 9.3\%$ 、 $1.5\% \sim 8.9\%$ 、 $1.8\% \sim 13\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $21\% \sim 28\%$ 、 $3.0\% \sim 9.0\%$ 、 $5.8\% \sim 10\%$ ；重复性限分别为： $1.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $6.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 16.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 75.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $2.6 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 7.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7.4 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 24.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $36.8 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 143 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $225 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 $20.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $450 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为： $0.97\% \sim 8.4\%$ 、 $2.6\% \sim 15\%$ 、 $1.6\% \sim 11\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $10\% \sim 12\%$ 、 $9.3\% \sim 11\%$ 、 $9.6\% \sim 13\%$ ；重复性限分别为： $0.9 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 2.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 19.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $27.5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 29.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $2.7 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 7.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $12.5 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 37.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50.6 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 139 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 正确度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $225 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $450 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为： $68.3\% \sim 130\%$ 、 $65.4\% \sim 105\%$ 、 $65.6\% \sim 109\%$ ；加标回收率最终值分别为： $87.7\% \pm 34.6\% \sim 99.1\% \pm 50.6\%$ 、 $71.8\% \pm 13.0\% \sim 99.9\% \pm 13.8\%$ 、 $73.6\% \pm 11.2\% \sim 94.4\% \pm 19.8\%$ 。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $225 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 $20.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $450 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为： $77.0\% \sim 118\%$ 、 $67.3\% \sim 123\%$ 、 $64.4\% \sim 118\%$ ；加标回收率最终值分别为： $87.9\% \pm 21.8\% \sim 105\% \pm 25.8\%$ 、 $76.7\% \pm 17.6\% \sim 107\% \pm 23.0\%$ 、 $71.1\% \pm 13.8\% \sim 99.6\% \pm 22.0\%$ 。

精密度和正确度数据详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（≤ 20 个样品/批）至少做一个空白样品，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

标准系列至少配制 6 个校准点（包括零浓度），标准曲线相关系数应 ≥ 0.995 。

每次分析空白和样品之前应进行一次连续校准分析，连续校准目标化合物的浓度与最近一次标准曲线该点浓度的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 范围内，否则应重新建立校准曲线。

每 20 个样品或每批次（≤ 20 个样品/批）分析 1 个标准曲线中间浓度点，测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（≤ 20 个样品/批）分析 1 个平行样，平行样品测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 范围内。

11.4 空白加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个空白加标样品，回收率应在 60%~130%之间。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（≤ 20 个样品/批）分析 1 个基体加标样品，土壤样品基体加标回收率范围应在 60%~130%。

12 废物处置

12.1 实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存，委托有资质单位处置。

12.2 电子捕获检测器灵敏度高，线性范围窄，易污染，应注意保持检测器的清洁。

12.3 实验所用玻璃器皿均应清洗干净，干燥。必要时，应用重铬酸钾洗液浸泡后用自来水，蒸馏水反复冲洗，干燥。

附 录 A
(资料性附录)
方法的准确度

采用加压流体萃取和硅酸镁柱净化的方法，测定 3 种不同浓度样品的精密度，以基体加标回收率表示正确度。表 A.1~表 A.2 给出了方法的精密度和正确度。

表A.1 方法的精密度汇总表

化合物	样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
地恩梯 (DNT)	空白加标	5.0	3.2~9.3	23	1.0	3.3
		50.0	1.5~7.9	3.0	7.0	7.4
		225	1.8~4.9	5.8	20.2	36.8
	土壤加标	10.0	2.8~4.1	10	0.9	2.7
		50.0	3.1~6.1	9.3	5.1	12.5
		225	4.3~8.2	13	27.5	68.9
梯恩梯 (TNT)	空白加标	5.0	5.8~8.8	20	1.0	2.6
		50.0	3.1~8.9	9.0	6.0	10.5
		225	2.6~13	7.6	34.6	47.3
	土壤加标	10.0	2.0~7.0	12	1.1	3.2
		50.0	4.1~8.0	11	5.5	13.3
		225	3.7~11	9.6	29.1	50.6
黑索金 (RDX)	空白加标	10.0	2.0~8.4	25	1.9	7.3
		100	2.4~8.9	6.9	16.7	24.5
		450	2.2~8.1	10	75.8	143
	土壤加标	20.0	0.97~8.4	12	2.3	7.5
		100	2.6~15	11	19.8	37.0
		450	1.6~3.7	11	27.9	139

表A.2 方法的正确度汇总表

化合物	样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%) $\pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地恩梯 (DNT)	空白加标	5.0	73.0~128	99.5	23.7	99.5 \pm 47.4
		50.0	82.4~89.3	85.9	2.7	85.9 \pm 5.4
		225	80.5~92.5	87.0	5.0	87.0 \pm 10.0
	土壤加标	10.0	80.0~108	91.4	9.3	91.4 \pm 18.6
		50.0	82.0~99.7	88.8	8.2	88.8 \pm 16.4
		225	65.9~94.5	76.8	10.1	76.8 \pm 20.2
梯恩梯 (TNT)	空白加标	5.0	68.5~112	87.7	17.3	87.7 \pm 34.6
		50.0	65.4~81.5	71.8	6.5	71.8 \pm 13.0
		225	65.6~81.2	73.6	5.6	73.6 \pm 11.2
	土壤加标	10.0	77.0~102	87.9	10.9	87.9 \pm 21.8
		50.0	67.3~92.0	76.7	8.8	76.7 \pm 17.6
		225	64.4~83.3	71.1	6.9	71.1 \pm 13.8
黑索金 (RDX)	空白加标	10.0	68.3~130	99.1	25.3	99.1 \pm 50.6
		100	88.9~105	99.9	6.9	99.9 \pm 13.8
		450	81.1~109	94.4	9.9	94.4 \pm 19.8
	土壤加标	20.0	92.0~118	105	12.9	105 \pm 25.8
		100	90.4~123	107	11.5	107 \pm 23.0
		450	85.9~118	99.6	11.0	99.6 \pm 22.0