

고농도 붕산수중의 붕소농도 정밀 측정절차 개발

The Development of Precisely Analytical Method for the Concentrated Boric Acid Solution in the NPP Systems

성 기방, 정 근호, 강 덕원
한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

박 춘서
한국전력공사 고리원자력본부
부산광역시 기장군 장안읍 고리 216

요 약

원자력 발전소에서는 반응도 조절을 위해 붕산을 사용하며 이때 다량의 붕산수가 잉여수로 발생한다. 발생한 잉여수중의 붕산을 회수하기 위해 붕산증발기를 이용하여 고농축시킨 다음 붕산저장탱크에 저장 관리하고 있으며 또한, 원전 비상시에 사용하기 위해 별도의 안전계통 붕산저장탱크에도 고농도의 붕산이 저장되어 있다. 따라서, 이들 고농도 붕산의 농도관리는 원전 운전과 직결되므로 주기적으로 분석해 오고 있다. 고농도 붕산수는 온도가 낮아지면 붕산의 용해도가 낮아져서 붕산으로 결정화되는 경향이 있으므로 탱크전체를 적정온도 이상 유지되도록 보온 유지하는등 붕산 관리에 매우 신경을 기하고 있다. 이러한 고농도의 붕산은 온도유지 때문에 분석시 많은 어려움이 뒤따랐으며 고온유지 실패로 분석값에 많은 오차가 발생하였다. 본 논문에서는 이러한 문제점을 개선한 고농도 붕산수의 시료계량법과 시료채취법을 다루었으며 분석결과, 매우 높은 신뢰도 향상과 함께 분석시간을 대폭 단축할 수 있었다. 무게분석법과 시료희석법을 사용하는 분석기술은 발전소 분석원들이 매우 유용하게 활용하고 있으며 원전 안전 운전에도 일조를 하게 되었다.

Abstract

Boric acid is used for reactivity control in nuclear reactors, which frequently results in leftover boric acid. This extra boric acid is stored in boric acid storage tank after the concentration process by boric acid evaporator. Apart from this excess, highly concentrated boric acid is stored in safety-related boric acid storage tank. Accordingly, proper maintenance of these boric acid is one of the greatest safety concerns. The solubility of boric acid decreases with decreasing temperature resulting in its precipitation. Consequently, the temperature of boric acid storage tanks is maintained at high temperature. The following analysis should be also performed at the similar temperature to prevent the formation of boric acid precipitation, which is difficult to achieve affecting the accuracy of analytical results. This paper presents a new sampling and measuring technique that makes up for the difficulties mentioned above and shows several advantages including improved reliability and short analysis time. This method is based on gravimetry and dilution method and is expected to be widely used in field application.

1. 서 론

원자력 발전소에서는 원자로의 정지 여유도(Rx, shutdown margin)를 확보하기 위해 안전계통인 붕산저장탱크 등에는 고농도의 붕산을 저장하고 있다. 안전계통에 고농도 붕산을 저장하고 있다가 필요할 때에 일시에 원자로 안으로 강제 주입(Safety Injection)시키는 데, 안전 계통의 저장탱크내의 붕산 농도를 주기적으로 확인하여 적정 농도를 유지하여야 한다. 원자력 발전소의 안전 운전을 위해 계통의 건전성 유지 및 성능 점검을 위하여 다양한 수질분석을 하는데, 특히 원자력 화학분야에서의 붕산수 분석은 원전의 안전성과 관련되므로 신속성과 정확성을 필요로 한다. 이러한 목표를 달성하기 위해 다음과 같은 시료의 계량 방법과 시료채취법을 개선하여 분석하여 보았으며, 그 결과 신뢰도 향상은 물론이고 분석 시간을 대폭 단축할 수 있었다.

2. 붕산의 농도 측정법

천연 붕산(H_3BO_3)중의 붕소는 B^{10} 의 동위원소가 19.61%, B^{11} 의 동위원소가 80.39%씩 혼합되어 있지만 중성자를 잘 흡수하여 반응도를 조절할 수 있는 동위원소는 B^{10} 이다. 일반적으로 화학적인 방법으로 붕소의 존재량을 결정할 때는 붕산(H_3BO_3)의 산,염기 중화반응을 이용한다. 이 때에는 중성자를 직접 흡수하는 B^{10} 과 B^{11} 이 함께 분석되므로 각각의 존재비도 함께 측정되어야 할 것이다. 그러나, 존재비가 크게 차이나지 않으므로 발전소에서는 일반적으로 측정이 쉽고 간편한 붕산 적정법을 공식적인 붕소농도 측정법으로 사용하고 있다. 만약 BCMS(붕소농도 조절기)나 Boronometer 등의 B^{10} 측정기가 신뢰할 만큼 정확하다면, 원전내에서 필요로 하는 수많은 붕산 농도 결정을 아주 쉽게 측정할 수 있어서 많은 인력과 시간을 들이는 분석작업을 단순화 시킬 수 있겠으나 아직까지는 현실적으로 요원하기 때문에 공인된 붕산농도의 측정법인 적정법을 더욱 오차 발생요인을 줄이고, 분석과정을 단순화하여 분석시간을 줄이는 것이 필요하다. 현재의 공인된 붕소농도(ppm) 측정법[1]은 붕산수 시료에 +6가 알코올인 Mannitol을 가하여 염기산인 유기복합산으로 해리시켜 가성소다 표준용액으로 적정하여 붕소를 칭량하고 있다. 기존의 분석과정을 언급하면 다음과 같다.

- ① 먼저, 가성소다(NaOH) 표준용액의 역가(Factor) 결정은 1,000ppm 붕소 표준액을 피펫으로 10 ml 정확하게 취한 다음,
- ② 중화조인 100ml 비커에 넣고 5ml 정도의 순수를 첨가한다.
- ③ 그런데 붕산의 경우 산 해리상수(K_a)값이 매우 작기(6.4×10^{-10})때문에 강염기인 NaOH로 직접 적정할 수 없다. 하지만 Mannitol 같은 Polyhydroxy 화합물 약 1g 정도를 비커에 넣어 약한 붕산을 해리시키면 적정이 가능해 진다.
- ④ 적정시 종말점 지시약인 페놀프탈레인 용액을 스포이드로 1~2 방울 가한후 자석교반기에 올려놓는다.
- ⑤ 자동 중화적정기를 사용하여 0.1N 가성소다 용액의 정확한 역가를 다음식에서 구한후, 시료의 분석에서는 0.1N 가성소다를 염기 표준용액으로 사용하여 분석하는 방법이다.

$$\text{붕소농도 (ppm)} = a \times f \times 1.082 \times 1,000/S \quad \dots \dots \dots (1)$$

여기서, a : 적정에 소모된 0.1N NaOH 표준용액(ml)
f : 0.1N NaOH 표준용액 역가(Factor)
S : 시료량(ml)

위의 (1) 식은 산 또는 염기가 당량 대당량 반응을 이용한 것으로 지시약의 변색점에서는 가성 소다 소비량(a:V_B)과 0.1N 가성소다 및 역가(f)의 곱은 시료량 (S:V_B)에 들어 있는 붕소의 농도 (Normal)의 곱과 같은 것이다. 즉,

$$N_A \times V_A = N_B \times V_B = \text{Constant} \quad \dots \dots \dots (2)$$

3. 부피계량법과 무게계량법의 신뢰도 평가

계통수중의 화학성분을 측정하기 위해서는 일반적으로 실험실에서 분석할 조건을 만들기 위해 시료 전처리가 필요하다. 이때 시료를 옮기거나 부피를 측정하는데 여러 가지 용기나 기구를 사용하고 있다. 예로서 냉각재중의 붕소농도를 분석하려면 시료채취관에서 냉각재를 떠서 실험실로 가져온 후 피펫으로 정확히 검량선에 맞춘 후 다른 용기로 옮기게 되는 부피계량법은 분석중 분석자마다 시료채취량이 다르며, 사용하는 피펫, 피펫에 남아있는 잔류량, 분석시 시료의 온도에 따른 체적변화 등으로 오차가 발생한다. 위의 오차원인을 줄이기 위해서는 많은 시간을 필요로 하며, 방사성 시료인 경우에는 분석자의 방사능 피폭을 많이 받게 된다. 현재, 대부분의 원자력발전소에서는 분석을 위한 시료 양을 계량할 때 부피(ml), 무게(g중), 질량(g) 측정법 등이 있으나, 액체인 경우 피펫과 같이 검량된 용기만 있으면 간편히 측정할 수 있으므로 가장 많이 사용중이다. 그러나, 무게측정에 의한 계량법도 짧은 시간안에 신뢰할 만한 정밀도를 갖는 계량을 할 수 있어서 매우 간편하다. 이를 입증하기 위해 다음과 같은 간단한 실험을 하였는데, 전자식 저울의 신뢰도를 평가하기 위하여 화학 실험실에서 많이 쓰는 피펫의 규격(1ml, 5ml, 10ml, 20ml)과 비슷한 무게의 시편을 준비하여 각각의 무게와 소요된 시간을 반복 측정하여 오차의 표준편차를 구하였다(표 4 와 표 5 참조). 이 실험에 드는 표 1과 같이 시간은 무게측정 1회당 약10초, 부피측정 1회당 약 50초 걸렸으며 5배 빠르게 측정할 수 있었다.

표 1. 무게측정용 Electronic Precision Scale 및 피펫 사양

제품 및 모델	Sartorius L220S	피펫
Weighting Range	2200g	1,5,10,20ml
Readability	0.01g	
Standard Deviation	≤ ± 0.005	≤ 0.05
Max, Linearity	≤ ± 0.015	
계량 시간	10sec	50sec

부피계량과 무게계량의 신뢰도를 평가하기 위해서는 4명의 분석자와 피펫의 크기별로 반복 측정하였는데, 표 2 와 같이 1ml인 경우에 신뢰도(부피오차/무게오차)가 2.7배 이상 향상되었다.

실험결과를 종합해 보면 부피 계량법이 근본적으로 다양한 오차 요인을 가지고 있으며 전자식 저울을 사용한 경우에는 짧은 시간안에 높은 신뢰도의 시료계량을 할 수 있으므로 방사성 시료와 같이 원거리에서 시료 전처리가 필요한 분석에서 부피계량에 의한 분석보다 매우 정밀하며, 작업자의 피폭을 저감할 수 있다. 오차를 줄이고자 할 때는 측정범위를 크게 하거나 정밀한 전자저울을 사용하면 신뢰도는 더욱 높아진다.

표 2. 부피측정과 무게측정할때의 상대오차비

분석자 \ 시료	1ml	5ml	10ml	20ml
갑	2,837	4,949	5,937	8,658
을	1,682	2,981	4,938	3,762
병	2,158	6,498	5,563	11,589
정	4,290	2,978	4,930	3,764
평균	2,742	4,532	5,342	6,943

4. 무게 계량법에 의한 붕소농도 결정법

일반적으로 액체시료의 분석시 부피계량법을 주장하는 사람들의 이론은 부피와 무게(질량)의 물리적 차원이 다르기 때문에 부피계량법을 주장하는데, 이는 다음의 관계식에서 화학분석법에서 사용하는 물리적 차원이 부피개념이 아닌 당량 즉 질량 개념이 분명하다. 즉 (2)식은

$$(NV)_A = (NV)_B = \text{일정} \dots \dots \dots (3)$$

으로 다시 쓸 수 있다. 당량이란 어떤 화학종의 분자량을 이온가로 나눈 양인데 질량이나 무게 개념이지 부피개념이 아니다. 따라서 무게측정으로 시료의 농도를 분석하기 위해서는 다음의 준비물만 있으면 되며, 표준물질, 시료, 비커, 당량점을 찾기 위한 지시약, 0.1N NaOH, 중화학적정기 및 신뢰도 있는 저울만 있으면 붕산수중의 붕소농도를 정확히 분석할 수 있다. 단지 기존의 부피분석법과 무게분석법에서 필요한 장비의 차이는 피펫대신 저울만 있으면 된다. 발전소 현장에서는 부피 분석할 때 (1)식의 시료량 (S)와 가성소다 적정액의 역가(f)는 표준농도의 붕소를 적정할 때 (1)식과 같이 정해 지지만, 무게 분석법에서는 새로운 역가(F)는 (4)식에 의해 결정해야 한다.

표준 붕산농도 1000ppm 에 의한 적정용 가성소다의 새로운 역가 결정법은 다음식에서 구해진다.

$$0.1 \text{ N NaOH 적정용액의 역가}(F) = 1000 \times S / a \dots \dots \dots (4)$$

- 여기서, 1000 : 붕산 표준액의 붕소농도 (ppm)
- S : 표준 붕소 농도의 시료 무게량 (g)
- a : 종말점까지 소요된 NaOH 적정 용액(ml)

시료의 무게측정법에 의한 붕소농도 측정법은 (1)식의 분석법과 같으나 단지 시료단위가 부피(ml) 대신 그램(g)으로 표시된다.

(1) 식을 무게단위로 표시하게 되면,

$$\text{Boron (ppm(} \frac{\text{mgB}}{\text{kg시료}} \text{))} = a(\text{ml}) \times f \times 1,082 \times 1,000 / S(\text{g}) \dots \dots \dots (5)$$

- 여기서, a : 적정에 소모된 0.1N NaOH 용액(ml)
- f : 0.1N NaOH 표준용액 역가(Factor)
- S : 시료 무게(g)

또한 $f \times 1,082 \times 1,000$ 값은 새로운 역가(F)로 정의할 수 있으므로,

$$\text{붕소농도(ppm)} = F \cdot \frac{a(\text{mg})}{S(\text{g})} \quad \dots \dots \dots (6)$$

(4) 식의 붕소농도 (ppm)는 기본단위가 mg에서 그림(g) 이므로 ppm(mg B/ℓ 시료)을 ppm(mg B/kg 시료)로 변화하기 위해서는 시료의 붕소농도에 따른 별도를 나누어주면 되며 두 단위의 차이는 1,000 ppm의 경우를 예로 살펴볼 때 1g의 붕산을 물 1kg에 녹일 때 물의 부피가 전혀 증가하지 않는다고 가정할 경우의 밀도 증가는 1.057 이므로 차이는 0.57%이내이다. 그러나 표준시료의 농도가 측정할 시료(병각재)의 붕소농도와 같을 경우에는 부피단위나 무게단위는 같게 된다. 따라서 부피분석값과 무게분석값은 같게 취급해도 된다. 붕소표준용액(1,000ppm)을 가지고 확증실험을 했을 때 분석결과는 표 3과 같다.

<표 3> 무게분석의 확증실험

(시료 : 1,000 ppm Boron 표준액)

	표준시료량 (g)	0.1N NaOH 소모량 (표준)	역 가 (F)
1	4.00	3.87	1,033.6
2	3.89	3.76	1,034.5
3	3.90	3.77	1,037.2
4	3.78	3.65	1,035.6
5	4.02	3.88	1,036.1
6	3.95	3.81	1,036.7

역가의 편차가 의미하는 바는 1,000ppm의 시료 분석에서 95% 신뢰도 오차가 1.7ppm 평균값에서 벗어나는 것을 의미하며, 발전소에서 사용하는 자동적정기의 눈금단위가 0.01ml 인 것을 참고하면, NaOH 가 4.00ml 소모될 때 측정하한값이 0.01mldlamfh 1,000 ppm × 0.01/4.00 = 2.5 정도 오차가 발생할수 있으며 분석절차서의 허용범위가 5ppm 정도이므로 매우 우수한 분석방법이라 판단된다.

5. 고농도(20,000ppm이상) 붕산 측정법 개발

고농도 붕산수중의 붕소농도 측정시 기존의 부피계량 측정법보다 훨씬 간편하고 정밀한 질량계량 측정법을 적용하여 20,000ppm 이상의 고농도 붕산수를 정확하고 신속하게 분석하는 방법을 개발하였으며, 기존의 방법과 새로 개발한 방법을 설명하면 다음과 같다.

가. 기존의 고농도 붕산 측정법

고농도, 고온의 붕산수를 분석하기 위해서는 상온에서 붕산의 용해도 감소로 고체 붕산이 석출되므로 정확한 농도값을 얻을 수 없기 때문에 시료를 특수한 보온시료병에 현장에서 채취한 후, 실험실에서 분석하여야 한다. 보온용 시료병이 없을 경우에는 일반시료병에 채취후 시료병의 온도가 낮아져서 붕산이 석출되기 전에 재빨리 붕산의 농도를 측정하거나, 실험실에서 다시 가열하여 석출된 붕산을 녹여야 하는 불편한 점이 있었다. 또한, 분석하기 전 피펫을 이용하여 시료를 일정량 분액할 때 피펫의 온도를 시료온도 이상으로 유지시켜서 피펫내부에서 붕산이 석출되지 않도록 해야 했다. 그렇지 않을 경우, 붕산이 피펫속에서 응고되어 피펫을 이용한 정확한 분석이 불가능

하였다. 그리고 일반적으로 피펫내부에서 일부 봉산이 석출되었고, 이로 인해 많은 오차가 발생하여 시료 채취를 다시 수행하는 등의 많은 어려움이 있었다.

나. 무게측정을 이용한 새로운 고농도 봉산 측정법

무게 측정을 이용한 고농도 봉산 측정법의 기본 개념은 시료 계량시 부피대신 보다 정확한 무게 측정을 하는 것이며, 시료채취시 미리 깨끗한 물을 시료병에 채운후 현장에서 고농도의 봉산을 채취하는 것이다. 이렇게 함으로서 시료병의 온도가 낮아져도 시료병중의 봉산농도는 상온에서 봉산의 최대 용해도보다 시료중의 봉산 용해량이 낮으므로, 봉산의 석출이 방지되는 것이다. 이를 간단한 수식을 사용하여 절차를 설명하면 다음과 같다.

- ① 먼저 일반 시료병의 무게를 전자식 저울을 이용하여 칭량한다.(W_s)
- ② 시료병에 순수를 약 3/5 정도 높이까지 채운후 다시 무게를 칭량한다.(W_s+w)
- ③ ②단계의 시료병을 현장의 고농도 봉산수계통 시료채취점에서 뜨거운 봉산수를 시료병의 4/5 높이까지 채운후 실험실로 운반한 후, 무게를 칭량한다. (W_s+w+B)

이때 고농도 봉산수는 4배정도 희석되어져 온도가 낮아져도 봉산석출현상은 일어나지 않는다. (20,000 ppm 시료가 5,000 ppm으로 낮아짐 : 참고로 상온인 25℃에서의 봉산 포화농도는 9,000 ppm 정도임)

- ④ 농도가 낮아진 봉산수는 일반적인 산,염기 중화적정법에 따라 무게 계량법을 이용하여 봉산 농도를 분석한다.

다. 봉산의 희석률 계산

고농도 봉산수를 시료채취할 때 현장에서 미리 희석할 때 희석률은 다음식과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned}
 \text{희석률 (DF : dilution fator)} &= \frac{(\text{봉산수})\text{무게}}{(\text{순수} + \text{봉산수})\text{무게}} \\
 &= \frac{(\text{시료병} + \text{순수} + \text{봉산수})g - (\text{시료병} + \text{순수})g}{(\text{순수} + \text{봉산수} + \text{시료병})g - (\text{시료병})g} \\
 &= \frac{W_B}{(W_w + W_B)} \\
 &= \frac{W_{S+W+B} - W_{S+W}}{W_{W+S+D} - W_S} \dots \dots \dots (7)
 \end{aligned}$$

6. 현장적용 결과

1999. 2. 27일 고리 원자력 3호기 실험실에서 3호기 봉산저장탱크의 봉산농도를 실제로 적용한 결

과는 다음과 같다.

가. 자동적정기의 적정시약인 0.1 N NaOH 의 역가

4절의 식 (4)에서 사용하는 역가 (F)를 결정하기 위해 무게 계량법으로 한국표준연구소에서 제공한 붕산인증용 표준액 1,000ppm으로 5회 측정된 평균값은 1,082 였다. 이 값은 붕산의 적정시 자동 적정기에서 주입되는 NaOH 적정액의 역가로 이용되며, 새로 적정용액을 충전할 때까지 분석자 모두가 이 값을 이용하게 된다.

나. BAT 저장탱크의 붕산농도 결정

BAT 탱크의 시료채취하기 전에 시료병 무게(Ws)	:	40.79 g .
순수 2/3 채운 시료병 무게(Ws+w)	:	347.42 g
BAT 시료채취관에서 채취한 붕산시료를 포함한 총 무게(Ws+w+B)	:	481.23 g

위 값들을 고농도 붕산수 희석률 계산식 (7)에 대입하면

$$\text{희석률(D.F)} = 440.43/133.83 = \mathbf{3.2910}$$

을 얻는다. 또한, 희석된 붕산 시료의 3회 측정된 붕산농도 평균값은 6,520 ppm 이었다. 따라서, 고리 3호기의 BAT 탱크 붕산농도는 다음과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned} \text{BAT 붕산(ppm)} &= \text{희석된 붕산수 농도} \div \text{DF에서} \\ &= 6521 \text{ ppm} \div (440.43 / 133.83) = \\ &= \mathbf{21,460 \text{ ppm}} \text{ (참고로 기존의 부피 분석 결과는 21,420 ppm 이었다)} \end{aligned}$$

※ 무게 분석법과 부피분석법의 오차는 $(21,420\text{ppm}-21,460\text{ppm}) \div 21,420\text{ppm} \times 100 = \mathbf{0.18 \%}$

7. 결 론

원자력 발전소의 안전 운전을 위해 붕산수중의 붕산농도 결정법을 새로 개발하여 평가해 본 결과, 기존에는 고농도 붕산수는 온도가 낮아지면 붕산의 용해도가 낮아져서 붕산으로 석출되므로 항상 적정온도 이상으로 유지하여야 했고, 이로인해 분석시 많은 어려움과 고온유지 실패로 분석값의 오차가 많이 발생하였다. 그러나, 고농도 붕산수의 시료계량법과 시료채취법을 개발하여 분석한 결과, 매우 높은 신뢰도 향상과 함께 분석시간을 대폭 단축할 수 있었다. 실제로 고리 3호기의 안전계통인 붕산저장탱크(BAT)중의 20,000ppm 이상의 붕산수 분석시 전에는 시료 온도가 낮아지면 붕산이 석출되어 분석할 수 없었으나, 무게분석법과 시료희석법을 사용하는 분석법을 개발하여 적용하게 됨으로서 정기점검의 수행이 매우 용이하였으며, 원전의 안전적 운전에 일조를 할 수 있게 되었다.

참고 자료

1. 고리원자력 3,4 호기 운영 절차서(화학) - 붕산농도 측정법, 고리 제2발전소
2. 이 종해, 한국표준연구소, " Boron 인증 표준용액의 특성치 불확실도 결정", 제 11회 원전 화학분야 경험사례 발표집", 한국전력공사 영광원자력본부, 1998.9.

표 4. 부피 계량의 신뢰도 평가를 위한 피펫 채취후 무게 측정값

측정 번호	1mℓ	5mℓ	10mℓ	20mℓ
1	1.04	4.99	9.97	20.07
2	1.01	4.96	9.99	20.07
3	1.01	4.97	9.94	20.06
4	0.99	4.98	9.96	20.06
5	1.01	4.98	9.98	20.05
6	1.01	4.98	9.96	20.03
7	1.01	4.98	9.98	20.06
8	1.01	4.94	9.97	20.08
9	1.01	4.99	9.94	19.99
10	0.99	4.98	9.98	20.06
11	1.02	4.97	9.95	20.06
12	1.01	4.97	9.93	20.09
13	1.02	4.97	9.95	20.07
14	1.02	4.97	9.96	20.07
15	1.03	4.99	9.97	20.08
16	1.02	4.98	9.98	20.01
17	1.02	4.96	9.93	20.08
18	1.00	4.96	9.91	20.00
19	1.03	4.99	9.96	20.05
20	1.00	4.97	9.96	20.04
평균	1.015	4.972	9.962	20.056
상대 표준편차	0.012	0.014	0.018	0.025
DSTDS/AVG*100	1.138	0.281	0.177	0.126

표 5. 전자저울의 무게 재현성 평가(분동)용 분동 무게량 측정값

측정 번호	1 g	5 g	10 g	20 g
1	0.99	5.00	9.99	19.97
2	0.98	5.00	9.99	19.98
3	0.98	5.00	9.99	19.97
4	0.98	5.00	9.99	19.97
5	0.98	5.00	9.99	19.97
6	0.98	5.00	9.99	19.97
7	0.98	5.00	9.99	19.97
8	0.98	5.00	9.99	19.97
9	0.98	5.00	9.99	19.97
10	0.98	5.00	9.99	19.97
11	0.99	4.99	9.98	19.97
AVG	0.982	4.999	9.989	19.971
DSTD	0.004	0.003	0.003	0.003
DSTDS/AVG x 100	0.412	0.060	0.030	0.015