

## Laboratorní a výpočetní technika

### POLAROGRAFICKÉ STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ PLATINY V TENKÝCH GRANÁTOVÝCH VRSTVÁCH

JOSEF NOVÁK, PAVEL VYHLÍDKA, DAGMAR ZEMANOVÁ

*Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8*

Došlo 18. 1. 1983

*Po převedení granátové vrstvy do roztoku se platina vyredukuje z kyselého prostředí na fólii hliníku. Po rozpuštění fólie se obsah platiny stanoví polarograficky na základě vzniku katalytické vlny iontů platiny s chelátem 3 (EDTA) nebo kyselinou dihydroxytetraminopentaocetovou (DTPA) při  $-1,2$  V (SKE) v prostředí tlumeném octanem sodným. Postup umožňuje stanovit  $0,1$ — $20$   $\mu$ g Pt/100 ml s relativní chybou 2,5 %.*

#### ÚVOD

Stanovení stopových množství platiny v roztocích technických vzorků s obsahem pod  $0,1$   $\mu$ g Pt/ml lze fotometrickými postupy provést jen obtížně [1—7]. Větší objemy roztoků totiž vyžadují zahuštění popř. extrakci či separaci platiny od doprovodných prvků. Pro její oddělení existují buď postupy založené na redukcí platiny do kovové rtuti v přítomnosti chloridu cínatého se spektrofotometrickým zakončením umožňujícím stanovit v ultrafialové oblasti až  $0,01$   $\mu$ g Pt/ml [2], nebo elektrometrický postup založený na měření katalytického proudu platiny za použití sloučenin obsahujících v molekule síru nebo dusík [3, 4]. Katalytický proud poskytovaný komplexem platiny s EDTA v čistém roztoku studovali autoři práce [5], kteří prokázali, že je možno stanovit více než  $0,005$   $\mu$ g Pt/ml.

Předmětem tohoto sdělení je stanovení obsahu platiny v tenkých granátových vrstvách obsahujících ionty Fe, Y, Ga, Gd, Lu, Sm, Ge, Ca, Mg s použitím katalytického proudu komplexů iontů platiny s EDTA nebo DTPA v návaznosti na výsledky Jezerské a kol. [5]. Granátové vrstvy byly připraveny metodou kapalně epitaxie na podložkách z monokrystalického granátu  $Gd_3Ga_5O_{12}$  v platinovém kelímku podle práce [6].

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

##### Použitá chemikálie a přístroje

Kyselina chlorovodíková (1,19).

Kyselina dusičná (1,40).

Chlorid sodný.

Chlorid hydroxylamonia, 1% vodný roztok.

Hliníková fólie čistoty 99,995 %.

EDTA, 0,05 M roztok.

DTPA, 0,05 M roztok.

Octan sodný, 50% roztok.

Láhev s dusíkem.

Standardní roztok platiny: 0,0500 g čisté kovové platiny se rozpustí v několika ml lučavky. Po rozpuštění se roztok odpaří téměř k suchu, přidá se 0,2 g pevného chloridu sodného a odpaření se opakuje ještě dvakrát vždy s 10 ml HCl (1 + 1) k odstranění  $\text{HNO}_3$  a rozložení nitroslouchenin. Konečný odparek se rozpustí v 10 ml konc. HCl, převede se do 500 ml odměrné baňky. Baňka se doplní po značku vodou a obsah se promíchá. 1 ml roztoku odpovídá 0,1 mg Pt. Roztoky o nižší koncentraci se připraví odpovídajícím ředěním.

Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a.

Jako přístroje bylo použito polarografického analyzátoru PA 2, výrobce Laboratorní přístroje, n. p., Praha.

### Pracovní postup

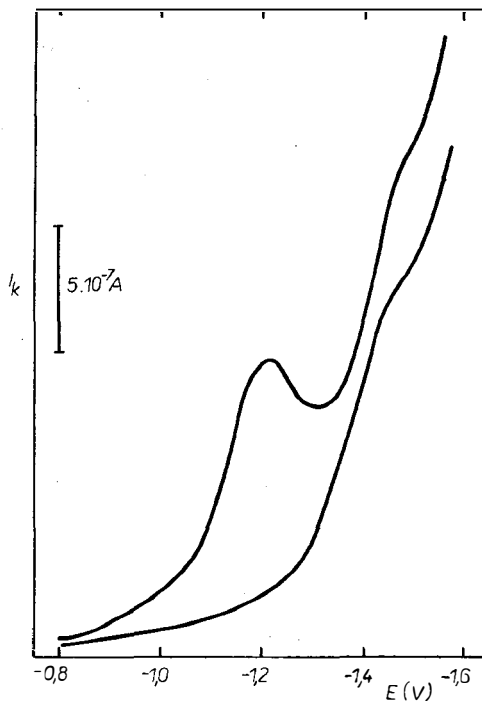
K rozpuštění tenké granátové vrstvy se použije směs 1 ml konc.  $\text{HNO}_3$  a 3 ml konc. HCl za zvýšené teploty (do  $90^\circ\text{C}$ ). Podložka se vyjme a opláchne vodou. Po přidání 0,1 g pevného chloridu sodného a 1 ml konc.  $\text{HNO}_3$  se roztok odpaří k suchu. Odparek se rozpustí v 1 ml konc. HCl a opět odpaří do sucha. Ke vzorku se přidá 0,5 ml konc. HCl, 5 ml vody, 0,5 roztoku chloridu hydroxylamonia a 12 mg hliníkové fólie. Roztok se zahřeje na  $50^\circ\text{C}$  a ponechá stát 1 h (popř. se roztok v kádince míchá). Roztok se odlije, kádinka se vypláchne vodou a k fólii s vyredukovanou platinou se přidají 3 ml HCl a 1 ml  $\text{HNO}_3$ . Po rozpuštění fólie se vzorek odpaří téměř k suchu, okyslí 1 ml HCl, přidá se 15 ml roztoku EDTA nebo DTPA a 5 ml roztoku octanu sodného. Roztok se povaří 25 min, převede do 100 ml odměrné baňky a po ochlazení se doplní vodou po značku a promíchá. Část roztoku vzorku se převede do polarografické nádoby a po odstranění kyslíku probubláním dusíkem po dobu 5 min se registruje katalytická vlna v rozmezí  $-0,8\text{ V}$  až  $-1,4\text{ V}$  (SKE) v režimu TAST. Ostatní podmínky: doba kapky 1 s, výška rtuťového sloupce 64 cm, nárůst napětí 5 mV/s, citlivost  $1 \cdot 10^{-7}\text{ A/cm}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}\text{ A/cm}$  a  $2 \cdot 10^{-8}\text{ A/cm}$  podle obsahu platiny.

Obsah platiny ve vzorku se zjistí porovnáním s kalibrační křivkou sestavenou pro vhodný obor koncentrací (10 až 200 mg Pt v 1 ml zkoumaného roztoku).

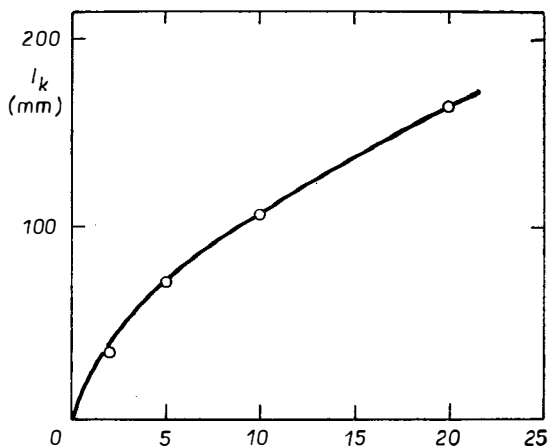
### VÝSLEDKY A DISKUSE

Navržený postup byl nejprve ověřen jednak na modelových vzorcích se známým obsahem platiny bez obsahu příměsí, jednak na modelových vzorcích s obsahem iontů železa nebo příměsí odpovídajícím složení analyzovaných epitaxních vrstev. Zároveň byly ověřeny podmínky pro kvantitativní vyloučení platiny na hliníkové fólii. Z tabulky I a II je vidět dobrá shoda dosažených výsledků. Vyloučení platiny na hliníkové fólii je po dostatečně dlouhé době kvantitativní i v přítomnosti iontů železa a dalších doprovodných prvků. Na obrázku 1 je zaznamenán tvar katalytické vlny platiny ve srovnání s nosným elektrolytem v prostředí EDTA. Obrázky 2 a 3 představují závislost katalytického proudu na koncentraci platiny a výšce sloupce rtuti. Z uvedených závislostí plyne, že výška polarografické vlny, která se tvoří u  $-1,2\text{ V}$  (SKE), není lineárně úměrná koncentraci platiny ani výšce popř. odmocnině z výšky rtuťového sloupce a má tedy charakter katalytické vlny. Výsledky stanovení platiny v připravených vrstvách shrnuje tabulka III. Protože vrstvy nelze sejmout a vážit, byly výsledky vztaženy na plochu podložek, která byla zjištěna planimetry. Zjištěné parametry analyzovaných vrstev jsou uvedeny v tabulce III. U těchto vzorků se převádí do roztoku celý povrch a není tedy možná ani kontrola reprodukovatelnosti stanovení, ani ověření obsahu platiny

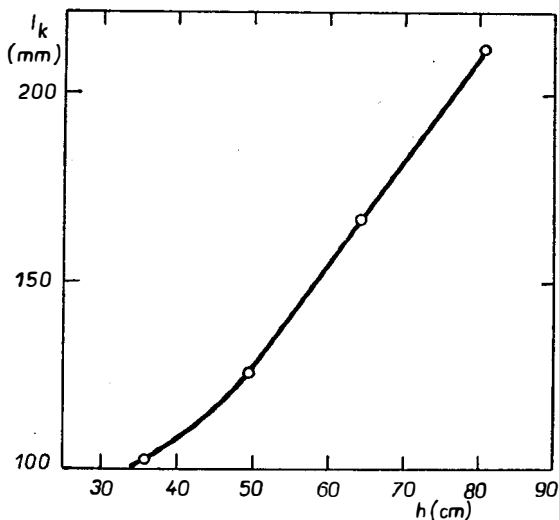
*Polarografické stanovení stopových množství platiny*



**Obr. 1. Katalytická vlna platiny v prostředí EDTA.**  
 0,01 mol. l<sup>-1</sup> AlCl<sub>3</sub>, 0,06 mol. l<sup>-1</sup> HCl, 0,43 mol. l<sup>-1</sup> octan sodný a 0,0075 mol. l<sup>-1</sup> EDTA (kř. 1),  
 + 5 μg Pt (kř. 2); celkový objem 100 ml, bubláni dusíkem 5 min, scan 5 mV/s, výška rtuťového  
 sloupce 64 cm, doba kapky 1 s, citlivost 1.10<sup>-7</sup> A/cm, režim TAST.



**Obr. 2. Závislost katalytického proudu na koncentraci platiny v rozmezí 0—20 μg Pt/100 ml.**  
 Podmínky stejné jako u obr. 1.



Obr. 3. Závislost katalytického proudu na výšce rtuťového sloupce, 20  $\mu\text{g}$  Pt/100 ml, ostatní podmínky stejné jako u obr. 1.

Tabulka I

Výsledky stanovení platiny v modelových vzorcích bez obsahu příměsí v prostředí EDTA a DTPA

Označení vzorku	Dáno Pt ( $\mu\text{g}$ )	Nalezeno Pt ( $\mu\text{g}$ )		Doba redukce (min)
		EDTA	DTPA	
1	10,0	10,02	10,01	—
2	10,0	10,03	9,95	—
3	10,0	9,85	9,92	90 <sup>a</sup>
4	10,0	9,90	9,90	90 <sup>a</sup>
5	5,0	5,00	5,05	—
6	5,0	4,80	4,90	60 <sup>a</sup>
7	5,0	4,70	4,80	30 <sup>a</sup>
8	5,0	4,94	4,95	30 <sup>b</sup>
9	5,0	4,92	5,01	30 <sup>c</sup>
10	1,0	0,90	0,98	—
11	1,0	0,92	0,96	60 <sup>a</sup>

Redukce platiny na Al fólii; a — stacionárně, b — míchání ultrazvukem, c — magnetickým míchadlem.

jinou metodou. Proto byl kontrolně stanoven obsah platiny v monokrystalu granátu o složení  $(\text{Y}_{1,5}\text{Sm}_{0,25}\text{Lu}_{0,25}\text{Ca})_3(\text{Fe}_4\text{Ge})_{5-x}\text{Pt}_x\text{O}_{12}$  vypěstovaného z podobné taveniny jako tenké vrstvy. U tohoto materiálu bylo dostupné dostatečné množství vzorku s poměrně vyšším obsahem platiny, aby bylo možno stanovit platinu fotometricky dithizonem [7] i polarograficky. Shodu a reprodukovatelnost výsledků získaných oběma postupy uvádí tabulka IV.

*Polarografické stanovení stopových množství platiny*

*Tabulka II*

Výsledky stanovení platiny v modelových vzorcích s obsahem železa nebo příměsí odpovídajících složení analyzovaných vrstev s redukcí platiny na hliníkovou fólii v prostředí EDTA a DTPA

Označení vzorku	Dáno Pt (μg)	Nalezeno Pt (μg)		Doba redukce (min)
		EDTA	DTPA	
1	10,0	9,98	9,97	90
2	5,0	5,02	4,99	90
3	1,0	0,97	0,96	60
4	10,0	9,97	10,01	60
5	5,0	4,98	4,97	60
6	1,0	0,96	0,96	60

Vzorek 1—3 s přidavkem 1 mg Fe<sup>3+</sup> na 6—7 ml redukováného roztoku; 4—6 epitaxní vrstva o složení (Y<sub>1,5</sub>Sm<sub>0,25</sub>Lu<sub>0,25</sub>Ca)<sub>3</sub>(Fe<sub>4</sub>Ge)<sub>5-x</sub>Pt<sub>x+y</sub>O<sub>12</sub>.

*Tabulka III*

Výsledky analýzy epitaxních granátových vrstev připravených podle práce [8]

Označení vzorku	Charakteristika vrstvy			Nalezeno Pt	
	Teplota přípravy (°C)	Tloušťka (μm)	Plocha mm <sup>2</sup>	(μg)	(μg/10 mm <sup>2</sup> )
1	916,4	2,25	14,0	0,36	0,26
2	920,0	1,40	15,5	0,36	0,23
3	885	3,25	12,0	0,24	0,20
4	884	3,25	13,0	0,23	0,18
5	891	3,05	18,0	0,16	0,09
6	893,5	3,60	13,5	0,12	0,09
7	869	3,45	18,0	0,16	0,09
8	875	3,44	23,0	0,21	0,09
9	877	3,52	21,5	0,21	0,10

*Tabulka IV*

Porovnání výsledků získaných polarograficky a fotometricky na krystalu (Y<sub>1,5</sub>Sm<sub>0,25</sub>Lu<sub>0,25</sub>Ca)<sub>3</sub>(FeGe)<sub>5-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>12</sub>

Stanovení Pt (váh.) %			
polarograficky		fotometricky dithizonem	
EDTA	DTPA		
0,058 <sup>b</sup>	0,059 <sup>b</sup>	0,059 <sup>a</sup>	0,059 <sup>a</sup>
0,058 <sup>b</sup>	0,058 <sup>b</sup>	0,058 <sup>b</sup>	0,058 <sup>b</sup>
		0,058 <sup>b</sup>	

a — bez redukce na Al fólii

b — po redukci na Al fólii

Vzhledem ke složení výše uvedeného materiálu jsme zkoumali vliv doprovodných prvků. Ukázalo se, že přítomnost železnatých a železitých iontů potlačuje vznik katalytické vlny platiny v přítomnosti EDTA i DTPA. Protože jsme pro vyredukování stop platiny použili hliníkovou fólii, studovali jsme i vliv relativně vysokých obsahů hliníku. Ionty hlinité stanovení v podstatě neovlivňují ani při vyšších koncentracích ( $0,01 \text{ mol. l}^{-1}$ ), pouze nepatrně posunují vlnu redukce vodíku k pozitivnějším hodnotám.

Aby proběhlo kvantitativní vyloučení platiny na hliníkovou fólii, byly na modelových vzorcích sledovány podmínky, za kterých ke kvantitativní redukci platiny dochází. Velmi dobré výsledky byly získány, jestliže redukce byla prováděna za statických podmínek (bez míchání) dostatečně dlouhou dobu (1 h) v malých objemech ( $V < 10 \text{ ml}$ ) mírně kyselých roztoků. Ještě lepších výsledků bylo dosaženo při redukci za dynamických podmínek, kdy roztokem bylo mícháno magnetickým míchadlem nebo ultrazvukem. Při použití ultrazvuku byla pro převod energie použita voda. Zdrojem byl ultrazvukový generátor UG 252 (výrobce VU-MA, N. Město nad Váhom) s magnetostrikční hlavicí. Použití ultrazvukového míchání podstatně snižuje (asi o 75 %) dobu kvantitativního vyredukování platiny.

Kromě EDTA, kde vznik katalytické vlny byl prokázán již v práci [5], vyzkoušeli jsme i jiné typy sloučenin s iminodioctovou funkční skupinou. Ukázalo se přitom, že tvorba katalytické vlny je závislá na struktuře bočního řetězce. U 1,2-diaminocyklohexan-N,N,N',N' — tetraoctové kyseliny (Chelaton 4, DCTA) je potenciál vzniku katalytické vlny posunut téměř do vlny redukce vodíku, kyselina nitrilotrioctová (Chelaton 1, NTA) vůbec katalytickou vlnu neposkytuje. Na křivkách s kyselinou triethyltetraminhexaoctovou (TTHA) se sice vlna platiny objevuje, dochází však k podstatnému snížení citlivosti. Velmi dobré výsledky byly získány s kyselinou diethylentriaminpentaoctovou (DTPA), která dává velmi dobře vyvinuté katalytické vlny, odpovídající polohou maxima, tvarem i citlivostí vlnám s EDTA (obr. 4).

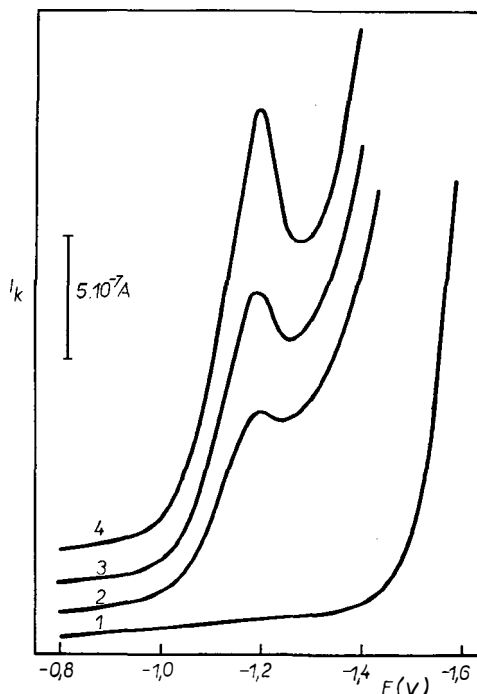
Dále bylo třeba upřesnit podmínky pro získání reprodukovatelných katalytických vln. Předně se zde uplatňuje vliv pH roztoku. Při využití komplexu s EDTA nebo DTPA se hodnota pH musí pohybovat v rozmezí 3—5, při nižších nebo vyšších hodnotách vznik vlny nebyl pozorován. Katalytický proud nevzniká u vzorků připravených pouhým smísením složek, roztoky je nutné povařit. Doba varu ovlivňuje podstatně výšku katalytické vlny. Bylo zjištěno, že v rozmezí 20 až 30 min doby varu je výška katalytické vlny platiny konstantní, reprodukovatelnost výšky vlny se pohybuje v rozmezí 3 %. Výška katalytické vlny je také značně závislá na koncentraci komplexotvorné látky, její koncentrace musí být vyšší než  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$ .

Roztoky vzorků připravené výše uvedeným způsobem jsou stále ve tmě i na světle více než tři týdny, aniž by tvar a velikost katalytické vlny byly nějakým způsobem ovlivněny.

Statistickým hodnocením výsledků nalezených na modelových vzorcích čisté platiny byly Dean-Dixonovým testem [10] zjištěny následující relativní chyby stanovení z pěti paralelně provedených pokusů: Při obsahu  $10 \mu\text{g Pt}/100 \text{ ml}$  v prostředí EDTA 1,6 %, v prostředí DTPA 1,0 %, při obsahu  $5 \mu\text{g Pt}/100 \text{ ml}$  3,1 % pro EDTA a 2,6 % pro DTPA. U modelových vzorků s obsahem příměsí odpovídajícím složení analyzovaných vrstev byly nalezeny relativní chyby 5,2 % pro EDTA a 2,6 % pro DTPA při obsahu platiny  $5 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ .

Z diskuse a statistického hodnocení obou postupů vyplývá, že použití DTPA jako chelatotvorného činidla příznivě ovlivňuje tvar katalytické vlny platiny

a zlepšuje reprodukovatelnost a spolehlivost stanovení. Závěrem je možno konstatovat, že předložený postup umožňuje jednoduchým a nenáročným způsobem stanovit velmi nízké obsahy platiny ve směsích s jinými kovy nebo ionty v případech, kdy fotometrické metody vyžadují speciální úpravy a detekce signálu leží na hranici jejich možností nebo i pod ní. Mimo to použití navrženého postupu není omezeno jen na uvedený typ materiálu, ale je vhodné i v jiných případech, např. při stanovení platiny v organických látkách, ve vodách nebo solích.



Obr. 4. Závislost katalytického proudu na koncentraci platiny v prostředí DTPA. 0,06 mol. l<sup>-1</sup> HCl, 0,43 mol. l<sup>-1</sup> octan sodný a 0,0075 mol. l<sup>-1</sup> DTPA; dáno µg Pt: 0,0 (kř. 1), 5,0 (kř. 2), 10,0 (kř. 3), 20,0 (kř. 4); objem 100 ml, ostatní podmínky stejné jako u obr. 1.

## Literatura

- [1] Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
- [2] Midzuiki Icusi, Udziehara Jusioke: *Japan Analyst* 12, 748, (1963), Ref. Ž. Chim. 18G89 (1964).
- [3] Brdička R.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* 5, 112, 148 (1933).
- [4] Herasymenko P., Šlendyk I.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* 6, 204 (1934).
- [5] Jezerskaja N. A., Kiseleva I. N.: *Ž. Anal. Chim.* 24, 1684 (1969).
- [6] Blank S. L., Nielsen J. W., Biolsi W. A.: *J. Electrochem. Soc.* 123, 6 (1976).
- [7] Fries J.: *Spurenanalyse, Erprobte photometrische Methoden*. E. Merck A. G., Darmstadt (rok vydání neuveden).
- [8] Ginsburg S. I., Jezerskaja N. A., Prokofjeva I. V., Fedorenko N. V., Šlenskaja I. V., Bělskij N. K.: *Analytičeskaja chimija platinových metalov*. Nauka, Moskva 1972.
- [9] Majpanovskij G. S.: *Katalitičeskije i kinetičeskije volny v polarografii*. Nauka, Moskva 1966.
- [10] Eekschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*, str. 35. SNTL, Praha 1980.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ПЛАТИНЫ  
В ТОНКИХ СЛОЯХ ГРАНАТОВ

Йозеф Новак, Павел Выгличка, Дагмар Земанова

Физический институт АН ЧССР  
180 40 Прага 8

В работе описываются условия определения следов платины в монокристаллических слоях гранатов после их растворения в кислотах. Из кислой среды платина отделяется восстановлением с помощью алюминия. После растворения алюминия в смесь кислот платина определяется при помощи полярографического метода на основе каталитического тока на капельном ртутном электроде в растворе, содержащем ацетат натрия и ЭДТА или ДТПА при  $-1,2$  в (СКЭ).

С помощью приводимого метода можно определять  $0,1-20$   $\mu\text{г}$  платины в  $100$  мл раствора с относительной погрешностью  $2,5\%$ .

Рис. 1. Каталитическая волна платины в среде ЭДТА:  $0,01$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$   $\text{AlCl}_3$ ,  $0,06$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$   $\text{HCl}$ ,  $0,43$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$  ацетат натрия и  $0,0075$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$  ЭДТА (кривая 1),  $+ 5$   $\mu\text{г}$  Pt (кривая 2); общий объем  $100$  мл, барботирование азотом  $5$  мин., скан  $5$  мв/с, высота ртутного столба  $64$  см, время капли  $1$  с, чувствительность  $1 \cdot 10^{-7}$  А/см, режим ТАСТ.

Рис. 2. Зависимость каталитического тока от концентрации платины в перделаэ  $0-20$   $\mu\text{г}$  Pt/100 мл. Условия согласно рис. 1.

Рис. 3. Зависимость каталитического тока от высоты ртутного столба.  $20$   $\mu\text{г}$  Pt/100 мл, остальные условия согласно рис. 1.

Рис. 4. Зависимость каталитического тока от концентрации платины в среде ДТПА.  $0,06$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$   $\text{HCl}$ ,  $0,43$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$  ацетат натрия и  $0,0075$  мол. $\cdot$ л $^{-1}$  ДТПА; количество платины в  $\mu\text{г}$ :  $0,0$  (кривая 1),  $5,0$  (кривая 2),  $10,0$  (кривая 3),  $20,0$  (кривая 4); Объем  $100$  мл, остальные условия согласно рис. 1.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF  
PLATINUM IN THIN LAYERS OF GARNETS

Josef Novák, Pavel Vyhlička, Dagmar Zemanová

Institute of Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, 180 40 Prague

The conditions of polarographic determination of traces of platinum in thin monocrystalline layers are discussed. The platinum is separated in metallic form by reduction on the aluminium foil. After dissolution of both aluminium and platinum in hydrochloric and nitric acid mixture, the ions of platinum are complexed with EDTA or DTPA in the presence of sodium acetate at pH 3-6. The concentration of platinum is then determined polarographically with the mercury dropping electrode on the basis of the catalytic current measured at  $-1.2$  V (SCE).

The procedure can be employed in the determination of  $0.1-20$   $\mu\text{g}$  Pt in a volume of  $100$  ml with an error of  $2.5\%$  rel.

Fig. 1. Catalytical wave of platinum in an EDTA medium.

$0.01$  mole  $l^{-1}$   $\text{AlCl}_3$ ,  $0.06$  mole  $l^{-1}$   $\text{HCl}$ ,  $0.43$  mole  $l^{-1}$  sodium acetate and  $0.0075$  mole  $l^{-1}$  EDTA (curve 1),  $+ 5$   $\mu\text{g}$  Pt (curve 2); total volume  $100$  ml, deaerated with purified nitrogen for  $5$  minutes, scan  $5$  mV/s, mercury column height  $64$  cm, dropping time  $1$  s, sensitivity  $1 \times 10^{-7}$  A/cm, TAST polarography.

Fig. 2. Catalytical current vs. platinum concentration in the range of  $0-20$   $\mu\text{g}$  Pt/100 ml.

The conditions are the same as in Fig. 1.

Fig. 3. Catalytical current vs. the height of mercury column.  $20$   $\mu\text{g}$  Pt/100 ml, the other conditions are the same as in Fig. 1.

Fig. 4. Catalytical current vs. platinum concentration in a DTPA medium.

$0.06$  mole  $l^{-1}$   $\text{HCl}$ ,  $0.43$  mole  $l^{-1}$  sodium acetate and  $0.0075$  mole  $l^{-1}$  DTPA; the Pt concentrations given:  $0.0$  (curve 1),  $5.0$  (curve 2),  $10.0$  (curve 3),  $20.0$  (curve 4); volume  $100$  ml, the other conditions are the same as in Fig. 1.