

УДК 543.062:543.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЯ ШИФФА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Лосев С.С., Литвак В.Л.

*Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, кафедра химии, 91034, г. Луганск, кв. Молодежный 20-А*

В современной аналитической практике все большее значение приобретают сорбционные методы концентрирования ионов металлов. Они позволяют определять низкие концентрации веществ, имеют высокую селективностью и экологически безопасны. Среди сорбентов наибольший интерес вызывают модифицированные высокодисперсные кремнеземы. Применение таких сорбентов разрешает объединять операции концентрирования и разделение определяемых веществ со следующим их детектированием непосредственно в фазе сорбента высокочувствительными спектроскопическими методами. Кремнеземные сорбенты имеют ряд существенных преимуществ перед другими матрицами также в плане возможности целенаправленного изменения химико-аналитических свойств путем модификации их соответствующими реагентами, а именно: высокую емкость, легкость регенерации, наличие на поверхности активных групп, которые разрешают путем несложных преобразований на поверхности существенно изменить характеристики сорбента.

Модификацию кремнеземной матрицы осуществляют путем ковалентного привития, импрегнирования и адсорбции органических реагентов [1].

Ассортимент реакций, которые используются в сорбционно-спектроскопических (ТСФ, СДО), а также тест-методах определения неорганических и органических веществ иммобилизованными на кремнеземах реагентами, довольно широкий и включает реакции ионного обмена, комплексообразования, замещения,

образования разнолигандных комплексов, конкурентные, окислительно-восстановительные реакции, азосоединения и окислительной конденсации, образования оснований Шиффа и, даже, каталитические реакции на поверхности.

Использование в этих методах сорбентов с закрепленными на их поверхности аналитическими реагентами разрешает определять в естественных объектах наиболее токсичные лабильные формы ионов металлов. Сегодня существует уже значительный ассортимент сорбентов, полученных путем нековалентной иммобилизации на их поверхности аналитических реагентов [1]. Такие сорбенты, сохраняя преимущества ковалентно модифицированных матриц (химическая, механическая стойкость, и т.п.), выгодно отличаются от них меньшей трудоемкостью операций модификации и регенерации и, следовательно, меньшей себестоимостью.

Импрегнирование или пропитку кремнеземной матрицы, осуществляют преимущественно концентрированным раствором модификатора в летучем органическом растворителе с последующим удалением последнего его испарением при комнатной или повышенной температуре [2-3].

Модифицированные, в частности, импрегнированием органическими аналитическими реагентами кремнеземы применяют в количественном анализе при определении незначительного (до  $1 \times 10^{-6}$  моль/л) содержания ионов тяжелых металлов в растворах. Сорбент используют для предварительного концентрирования ионов металлов, а далее применяют различные

способы определения. Одним из таких применяемых способов является твердофазная спектрофотометрия (ТСФ). Методики определения содержания  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с применением модифицированных синтетических кремнеземов – силикагелей и, в частности, с аналитическим окончанием методом ТСФ приведены в работе [4].

К недостатку такого метода определения содержания ионов тяжелых металлов в растворах можно отнести его дороговизну, поскольку применяемые в анализе синтетические кремнеземы относительно дороги и их, как правило, не регенерируют, а расход их составляет на одно измерение минимум 1 г и на построение калибровочного графика 5-10 г. Недостатком метода ТСФ является и значительное время одного определения (25-30 мин.) [1].

Метод ТСФ позволяет определять следовые количества металлов, но в отличие от спектрофотометрического определения он менее универсален, имеет свои ограничения, в частности, в использовании модификатора матрицы. Основания Шиффа составляют большой класс лигандов, образующие координационные соединения с металлами [5-7]. Использование оснований Шиффа как модификатора матрицы в настоящее время исследовано недостаточно.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения в методе ТСФ в качестве матрицы природного диатомита (кремнезема), в качестве модификатора матрицы – основания Шиффа для определения содержания  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , сокращение времени одного определения в методе ТСФ.

Наши предварительные исследования показали возможность удешевить метод ТСФ заменой в роли матрицы синтетических кремнеземов – силикагелей на природный кремнезем - диатомит Celite545.

## Материалы и методики исследований

### Реагенты

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  с концентрацией  $1 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-4}$  М. Растворы готовили непосредственно перед исследованиями. Исходные 0,1 М

растворы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  готовили из навески кристаллогидратов марок ч.д.а.  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацию  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  уточняли титрованием комплексоном III, который готовили из фиксанала с применением индикатора мурексида по методике [8]. В качестве матрицы использовали природный белого цвета диатомит Celite 545 фирмы «Серва» (Германия), применяющийся в хроматографии. Он имеет постоянный состав и структуру. Плотность диатомита -  $3000 \text{ кг/м}^3$ , суммарный объем пор -  $10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$ , удельная поверхность  $5 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ . В своем составе не содержит Co, Cu, Ni. Использовали в качестве хелатообразующего модификатора матрицы легко синтезируемое из достаточно распространенных исходных веществ основание Шиффа салицилальдегида и *n*-толуидина  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  (СТ). Это основание Шиффа образует прочные координационные соединения (дополнительно сказывается влияние положительного индуктивного эффекта  $\text{CH}_3$ -группы на электронную плотность азометиновой группы, что усиливает прочность образуемых комплексов) с исследуемыми металлами, хорошо растворимо в органических растворителях и практически нерастворимо в воде, что удовлетворяет требованиям в методе ТСФ для нековалентно закрепленных реагентов на носителях.

### Аппаратура

Спектры поглощения сорбентов регистрировали с помощью фотометра КФК-3. Кислотность растворов контролировали иономером ЭВ-74 с применением индикаторного стеклянного электрода ЭСЛ-41Г-04 и вспомогательного насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М3. Для перемешивания использовали магнитную мешалку ММ-5. Центрифугирование осуществляли центрифугой ОП<sub>Н</sub> – 3У42.

### Процедуры

Модификацию Celite 545 проводили импрегнированием [1] из горячих толуольных растворов СТ с последующим промыванием водой и сушкой на воздухе в течение 5 дней. Для этого предварительно

рассчитывали необходимое количество СТ для заданной емкости его в адсорбенте, растворяли СТ в горячем растворе толуола, добавляли адсорбент, осуществляли импрегнирование выпариванием толуола. Имобилизация СТ на диатомите происходит аналогично имобилизации органических реагентов на синтетических силикагелях в силу сходства их состава и структуры, т.е. за счет дисперсионного, электростатического, диполь-дипольного взаимодействия, образования водородных связей [1].

Ионы  $Me^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) образуют с СТ (HL) координационные соединения состава  $MeL_2$  [5-7], малорастворимые в воде, за счет чего и происходит концентрирование этих ионов. Холостые опыты, проведенные нами, указывают на отсутствие адсорбции хлоридов и сульфатов этих металлов на чистом Celite 545.

Концентрирование ионов металлов проводили из растворов соответствующих солей объемом 10 мл, к которому добавляли им.СТ массой  $m_{им.СТ} = 1$  г с содержанием СТ в диатомите ( $C_{им.СТ}$ ) 0,008 ммоль/г. Центрифугировали для разделения фаз в течение 1 мин.

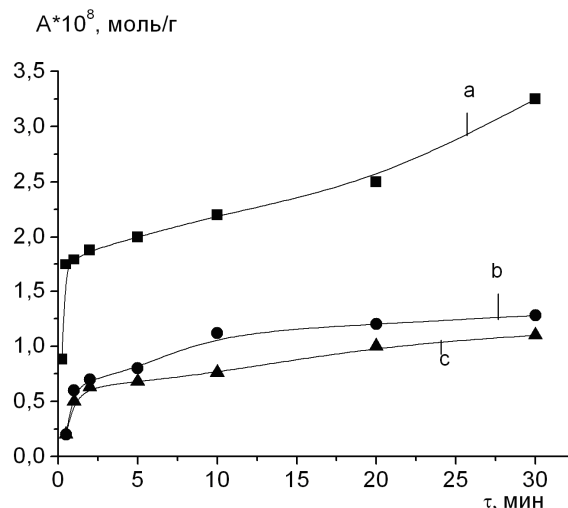
Адсорбцию (A) для  $Me^{2+}$  на модифицированном диатомите определяли, измеряя концентрацию ( $C_1$ )  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в растворе после их адсорбции модифицированным СТ диатомитом (им.СТ) с содержанием СТ в диатомите равном 0,008 ммоль/г.

Рассчитывали величину A по формуле  $A = (C_0 - C_1)V/m$ , где  $C_0$  – исходная концентрация ионов металлов ( $10^{-3}M$ ), V – объем раствора  $Me^{2+}$  для адсорбции ( $10^{-2}$  л), m – масса диатомита (1г). Относительное поглощение ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле  $\Gamma = (C_0 - C_1)100 / C_0$ .

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе мы исследовали зависимость адсорбции от времени концентрирования (перемешиванием раствора)  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  на модифицированном СТ диатомите Celite 545 (рис.1).

Спектры поглощения  $MeL_2$  измеряли на фотометре КФК-3 методом ТСФ по одной длине волны. Использовали кюветы с  $l = 1$  мм. Образец сравнения – модифицированный СТ диатомит с исследуемой емкостью.



**Рис. 1.** Зависимость адсорбции (A) металлов ( $Me^{2+}$ ) на модифицированном (Celite 545 + СТ) диатомите от времени концентрирования ( $\tau$ ): а –  $Cu^{2+}$ , б –  $Co^{2+}$ , с –  $Ni^{2+}$ ;  $C_{Me^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М;  $V_{пробы} = 10$  мл; pH=6;  $C_{им.СТ} = 0,008$  ммоль/г;  $m_{им.СТ} = 1$  г.

Анализируя рис. 1, определяем, что концентрирование  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в течение 10 мин, на наш взгляд, является наиболее приемлемым: достигается относительная полнота извлечения металлов, относительное поглощение  $\Gamma$  (и коэффициенты концентрирования  $\kappa$ ) их при этом составляют соответственно:

28% ( $\kappa = 2,8$ ) и 19% ( $\kappa = 1,9$ ) (зависимости b и c). Пяти минут достаточно для 80%-го ( $\kappa = 8$ ) поглощения  $Cu^{2+}$  (зависимость a) и незначительные отклонения времени концентрирования мало влияют на результат поглощения (пологий участок зависимостей). Таким образом, 10-ти и 5-ти минут достаточно для концентрирования соответственно  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  на диатомите, что мы в последующих исследованиях и использовали.

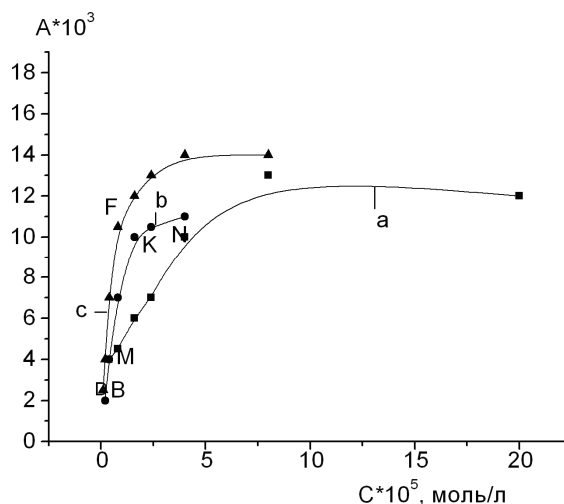
Нами были получены спектры поглощения иммобилизованных комплексов  $Me^{2+}$  с СТ на диатомите по отношению к модифицированному СТ диатомиту при различной концентрации  $Me^{2+}$  в растворе. Из них определены максимумы поглощения  $CuL_2$  – 680 нм,  $CoL_2$  – 600 нм,  $NiL_2$  – 680 нм. В дальнейшем при этих соответствующих длинах волн регистрировали оптическую плотность образцов.

Для количественного определения после предварительного концентрирования ионов металлов мы выбрали метод ТСФ по одной длине волны.

Далее исследовали возможность применения метода ТСФ для аналитического окончания методики количественного определения  $\text{Me}^{2+}$ . Для этого предварительно получили и построили зависимости интенсивности поглощения иммобилизованных комплексов  $\text{Me}^{2+}$  с СТ на диатомите по отношению к модифицированному СТ диатомиту от исходной концентрации  $\text{Me}^{2+}$  в растворе (рис. 2). Зависимость *a* имеет прямолинейный участок. Для зависимости была проведена статистическая обработка [9, 10]. Относительное стандартное отклонение в серии отдельных измерений в интервале концентраций  $4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л (участок MN) не превышает 0,25.

Градуировочная зависимость представляется следующим уравнением  $A = (16,7 \pm 0,1) \cdot 10C + (3,93 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$  с коэффициентом корреляции  $r_{CA} = 0,97$ . Такое значение коэффициента корреляции для обчисленных нами 5-ти ( $n=5$ ) точек в соответствии с табличными данными указывает на прочную связь *A* и *C* при доверительной вероятности (*P*) 0,95 [9]. Нижний предел определения при относительном стандартном отклонении 0,25 равен  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Предел обнаружения  $10^{-6}$  моль/л. Однако, как видно из рис. 2, при определении  $\text{Cu}^{2+}$  концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  желательнее не должна превышать  $10^{-4}$  моль/л.

Таким образом уравнение  $A = (3,03 \pm 0,01) \cdot 10^3 C + (3,02 \pm 0,61) \cdot 10^{-3}$  описывает экспериментальную зависимость  $A = f(C)$  с доверительной вероятностью  $P=0,95$  ( $n=5$ ) и может быть адаптировано для количественных измерений ионов  $\text{Co}^{2+}$  в пределах концентраций  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л методом ТСФ.



**Рис. 2.** Зависимость поглощения (*A*) иммобилизованных комплексов СТ с  $\text{Me}^{2+}$  на Celite 545 от концентрации  $\text{Me}^{2+}$  в растворе (*C*): *a* –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\tau_{\text{конц.}}=5$  мин,  $\lambda=680$  нм; *b* –  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\tau_{\text{конц.}}=10$  мин,  $\lambda=600$  нм; *c* –  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $\tau_{\text{конц.}}=10$  мин,  $\lambda=680$  нм;  $l=1$  мм,  $C_{\text{им.СТ}}$  – 0,008 ммоль/г,  $m_{\text{им.СТ}}=1$  г,  $V=10$  мл.

Для зависимости *c* относительное стандартное отклонение в серии отдельных измерений в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л не превышает 0,25. Градуировочная зависимость представляется уравнением

$A = (114,2 \pm 0,7) \cdot 10C + (1,64 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$  с коэффициентом корреляции  $r_{CA} = 0,95$ . Такое значение коэффициента корреляции для обчисленных нами 5-ти ( $n=5$ ) точек в соответствии с табличными данными указывает на прочную связь *A* и *C* при доверительной вероятности (*P*) 0,95 [9]. Нижний предел определения равен  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Предел обнаружения –  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Это уравнение может быть адаптировано для количественных измерений ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в пределах концентраций  $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л методом ТСФ.

Понижение роста интенсивности поглощения  $\text{MeL}_2$  в диатомите при концентрациях  $\text{Me}^{2+}$  выше верхних пределов определений можно, по-видимому, объяснить «вымыванием комплексов из матрицы», поскольку концентрирование происходит при перемешивании раствора соли металла и модифицированного диатомита.

Угловые коэффициенты зависимостей  $b$  и  $c$  выше, нижние пределы определения ниже, чем зависимости  $a$ , что дает преимущество в чувствительности при определении  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  перед  $\text{Cu}^{2+}$ .

Следует отметить, что на значения оптической плотности значительно влияние качество дистиллированной воды. Наши предварительные опыты показывают, что при увеличенном содержании  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в воде уменьшается интенсивность поглощения  $\text{MeL}_2$  в диатомите, что связано с образованием комплексов железа и меди с основание Шиффа в образце сравнения: нижний предел определения, например для  $\text{Co}^{2+}$ , может быть увеличен при этом на порядок. Итак, для применения метода ТСФ при определении следовых количеств ионов металлов необходимо использовать дистиллированную воду с низким содержанием  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Чем меньше содержание в воде  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , тем ниже интервал определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таким образом, нами изучено поглощение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  на модифицированном СТ диатомите Celite 545. В методе ТСФ с применением модифицированного СТ диатомита Celite 545 сокращено время предварительного концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с 15-20 минут (как правило) соответственно до 5-ти ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и 10-ти ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) минут. Исследована возможность количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  методом ТСФ. Для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  определение их следовых количеств возможно. Объектом применения разработанных методик могут служить водные растворы, содержащие следовые количества  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  при  $\text{pH}=6$ . Определению содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  будет мешать присутствие ионов тяжелых металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других, образующих с СТ координационные соединения в концентрациях выше  $10^{-6}$  моль/л. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Изменения в составе неорганических анионов не вносит ошибку при определении содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Интервал пределов определения следовых количеств ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  методом ТСФ с применением синтетических

силикагелей и природного диатомита одного порядка  $\approx 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Замена дорогих синтетических силикагелей на более дешевый природный диатомит Celite 545 расширяет применение в количественном анализе метода ТСФ.

Использование в качестве модификатора матрицы основания Шиффа также расширяет границы применения метода ТСФ при определении следовых количеств ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Выводы

Нами впервые исследована возможность использования в количественном определении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  природного кремнезема – диатомита Celite 545 вместо более дорогих синтетических кремнеземов-силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом твердофазной спектрофотометрии. В качестве комплексообразователя (модификатора) матрицы-диатомита использовано основание Шиффа. Полученные предварительные результаты указывают на возможность количественного определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Найдены пределы их определения:  $\text{Cu}^{2+}$ :  $4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ :  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ :  $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$  моль/л, за счет сокращения времени концентрирования уменьшено время единичного анализа с 20-30 минут (как правило) до 10-15 минут.

## Литература

1. Запорожець О.А. Імобілізовані аналітичні реагенти. – К.: Київський національний університет, 2002. – 42 с.
2. Моросанова Е.И. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений.// Автореферат дисс. д.х.н. – М., 2001. – 48 с.
3. Narin, I., Soylak, M., Kayakirilmaz, K., Elci, L., & Dogan, M. Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples // Anal. Lett. – 2003. – V. 36 – P. 641-658.

4. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. - 1997. - т. 66, № 7. - С. 703-712.
5. Гарновский А.Д. Комплексы металлов с азометиновыми лигандами // Коорд. химия. - 1993. - т. 19, № 5. - С. 394-408.
6. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях // Коорд. химия. - 1993. - т. 19, № 5. - С. 335-357.
7. Ларин Г.М. Комплексообразование в растворах внутрикислотных соединений меди (II) с донорными основаниями // Коорд. химия. - 1993. - т. 19, № 2. - С. 91-110.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1980. - 456 с.
9. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щепкина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. - М.: Научный мир, 2000. - 416 с.
10. Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии // Соросовский образовательный журнал. - 2000. - т. 6, № 3. - С. 45-51.

## RESEARCH OF THE OPPORTUNITY OF USING THE SHIFF BASIS FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF IONS $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ BY A SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY METHOD

Losev S.S., Litvak V.L.

The opportunity of application modified diatomite Celite 545 for quantitative determination of ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  by a solid-phase spectrophotometry method is investigated. As the modifier of diatomite the Schiff basis of 2-oxy-benzaldehyde with 1-amino-4-methyl-benzen is used. The limits of determination  $\text{Cu}^{2+}$  are found:  $4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $\text{Co}^{2+}$ :  $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $\text{Ni}^{2+}$ : mol/l, time of the individual analysis is reduced from 25-30 minutes to 10-15 minutes.