

Silica Adsorbed Indicator System «La(III)-Alizarincomplexone» for Fluoride Determination in Saliva

A. S. Paustovska*, L.S. Zinko, O.A. Zaporozhets, V.V. Nakonechna, O.S. Pogrebnyak

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01033, Kyiv, L'va Tolstogo Str., 12;

*e-mail: anastassin89@gmail.com

Received: June 15, 2015; Accepted: July 22, 2015

The organo-mineral strongly acidic anionite has been obtained by adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on the surface of silica. Capacity of the silica relatively modifier that corresponds to the chemisorption was found to be $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Optimal condition for the adsorption of the mixed-ligand complex of La(III) with Alizarincomplexone and F^- on the surface of the modified silica gel has been established. Analytical response turned to be maximum value under the conditions when the concentration of the complex of La(III) with Alizarincomplexone was 0.06 mM , and the ratio of volume of the solution to mass of the silica was $333 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$. The value of the analytical response was not changed within the pH range of 4.0–4.7. The optimal time for the phase contact was found to be 5 min. The solid-phase spectrophotometric method for the determination of fluoride has been proposed. The method is based on the light absorption at 630 nm of the mixed-ligand complex of La(III) with Alizarincomplexone and F^- immobilized onto the surface of silica modified with cetyltrimethylammonium bromide. The detection limit and the range of linearity were found to be $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.04\text{--}0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The characteristics of the analytical performance of the method proposed have been determined. The effect of foreign components from saliva on the determination of fluoride has been studied. The influence of hydrophosphates has been masked with Barium chloride. The proposed method has been successfully applied to analyses of saliva.

Keywords: fluoride, Alizarincomplexone, Lanthanum(III), solid-phase spectrophotometry, mixed-ligand complex, quaternary ammonium salt

Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система «La(III)-Алізаринкомплексон» для визначення флуориду в слині

А.С. Паустовська*, Л.С. Зінько, О.А. Запорожець, В.В. Наконечна, О.С. Погребняк

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Л. Толстого, 12;

*e-mail: anastassin89@gmail.com

Надійшла: 15 юня 2015 г.; Прийнята до друку: 22 юля 2015

Шляхом адсорбційного закріплення цетилтриметиламонію броміду на силікагелі отримано органо-мінеральний сильнокислотний аніоніт. Ємність силікагелю відносно модифікатору, що відповідає ділянці хемосорбції, становить 0.2 ммоль/г . Встановлено оптимальні умови сорбції різнолігандного комплексу La(III) з Алізаринкомплексом і F^- на поверхні модифікованого силікагелю. Аналітичний відагук досягає максимального значення при концентрації комплексу La(III) з Алізаринкомплексом у 0.06 мМ , співвідношенні об'єму розчину до маси наважки сорбенту 333 мл/г і практично не змінюється у діапазоні рН 4.0–4.7. Оптимальний час контакту фаз становить 5 хв. Запропоновано методуку твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду в діапазоні концентрацій $0.04\text{--}0.4 \text{ мг/л}$, що базується на світлопоглинанні при 630 нм адсорбційно закріпленого на модифікованому цетилтриметиламоній бромідом силікагелі різнолігандного комплексу La(III) з Алізаринкомплексом і F^- . Межа виявлення флуориду становить 0.02 мг/л . Метрологічні характеристики запропонованої методуки перевірено при аналізі робочих розчинів. Досліджено сторонній вплив основних компонентів слини. Заважаючий вплив гідрофосфатів усували додаванням барію хлориду. Розроблену методуку апробовано при визначенні флуориду у слині.

Ключові слова: флуорид, Алізаринкомплексон, Лантан(III), твердофазна спектрофотометрія, різнолігандний комплекс, четвертинна амонієва сіль

Флуорид є мікроелементом, який у малих дозах необхідний для функціонування організму. Недостатнє надходження флуориду в організм людини з їжею обумовлює виникнення карієсу. Однак, надлишок цього елемента в організмі провокує важке захворювання – флюороз, що може супроводжуватися виникненням складних та невиліковних патологій рухового апарату людини, які є особливо небезпечними у дитячому віці [1, 2]. З метою запобігання та профілактики хвороб зубів флуорид вводять як добавку до деяких харчових продуктів, зокрема до солі та молока [3-5]. В значних кількостях він може міститися у чаї, а також у флуоровмісних зубних пастах [6]. Тому контроль вмісту флуориду в харчових продуктах, напоях та біологічних рідинах є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

В основу більшості спектрофотометричних (СФ) методик визначення флуориду покладено конкурентні реакції руйнування забарвлених комплексів високозарядних іонів металів з реагентами різних класів. Так, наприклад, у присутності флуориду послаблюється забарвлення комплексів Zr(IV) з еріохромціаніном R (ЕХЦ R) [7, 8], геміціаніном (ГЦ), чи ЕДТА у присутності диметилсульфоксиду [9]; комплексів Fe(III) з тіоціанатом [10] та Al(III) з ксиленоловим оранжевим (КО) [11]. Цей ефект покладено в основу СФ методик визначення флуориду. До основних недоліків таких методик слід віднести відносно невисоку чутливість визначення та незадовільну вибірковість, що обмежує їх застосування в аналізі складних біологічних об'єктів та продуктів харчування.

Концентрування аналітичних форм на твердих матрицях різної природи, зокрема пінополіуретані (ППУ) [12], целюлозі [13], силікагелі (СГ) [6, 14, 15, 16] та ксерогелі (КГ) [17], в ряді випадків сприяє підвищенню чутливості і вибірковості методик. Наприклад, для визначення флуориду використовували реакцію знебарвлення іммобілізованого на ППУ тіоціанатного комплексу Fe(III) [12] та закріплених на папері цирконій-алізаринового або лантан-алізаринового лаків [13, 14, 18]. Застосування СГ як матриці для іммобілізації алізарину (АЛЗ) дає можливість знизити МВ у 100 разів [14]. В основу відомої методики визначення флуориду у зубній пасті, мінеральній воді та слині [6] покладено реакцію руйнування у присутності F⁻ комплексу метилтимолового синього (МТС) з Zr(IV), закріпленого на силікагелі, модифікованому четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС) тринілоктадециламоній йодидом (МВ=0.3 мг/л). Індикаторні порошки і трубки на основі іммобілізованого на КГ комплексу КО з Zr(IV) запропоновано для твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) і візуального тест (ВТ) визначення флуориду (МВ=0.5 мг/л) [17]. Запропоновані ТСФ і ВТ методики, як

правило, є простими у виконанні, доступними і придатними для напівкількісного визначення аналіту безпосередньо на місці відбору проби без залучення висококваліфікованого персоналу.

Більшою чутливістю (МВ=0.04 мг/л) характеризуються методики, в основі яких лежать реакції утворення у присутності флуориду різнолігандних комплексів, зокрема за участю Алізаринкомплексону (АК) та іонів La(III) або Ce(III) [19-21]. Заміщення молекули води у координаційній сфері металу одноріднолігандних комплексів на флуорид супроводжується значним батохромним зсувом у спектрі поглинання [19; 21]. Недоліком цих методик є те, що у водних розчинах різнолігандний комплекс утворюються впродовж 2-х год [22]. Додавання органічних розчинників (ацетону, ацетонітрилу, ДМСО тощо) пришвидшує реакцію майже у 10 разів. При цьому спостерігається двократне підвищення чутливості (МВ=0.02 мг/л) [20, 22, 23].

Відомостей у літературі щодо застосування закріпленого на поверхні твердої матриці комплексу La(III) з АК для визначення флуориду не знайдено.

Метою даної роботи була розробка ТСФ методики визначення флуориду з використанням як аналітичної форми закріпленого на поверхні ЧАС-силікагелю комплексу La(III) з АК та F⁻.

Відомо [24], що Алізаринкомплексон існує у водному розчині в формі аніонів, які не вилучаються поверхнею не модифікованого силікагелю. Як матрицю для розробки індикаторної системи було обрано високодисперсний мезопоруватий силікагель (СГ), модифікований ЧАС аліфатичної природи цетилтриметиламонію бромідом (ЦТМАБ).

Матеріали і методика досліджень

У роботі використовувались: силікагель SG 60 (Merck, Німеччина) без попередньої обробки, хлоридна кислота (Merk, 32%), гексан (ч.д.а.), хлороформ (ч.д.а.), оцтова кислота (ч.д.а.), розчин аміаку (ч.д.а.), цетилтриметиламоній бромід (ч.д.а.), La(NO₃)₃ (ч.д.а.), NaF (ч.д.а.), АК (ч.д.а.).

Вихідний розчин La(III) (2.0·10⁻³ моль/л) готували шляхом розчинення точної наважки La(NO₃)₃ (ч.д.а.) у дистильованій воді. Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Вихідний розчин АК (1.0·10⁻³) моль/л готували шляхом розчинення точної наважки препарату (ч.д.а.) у буферному розчині з рН=4,5. Буферні розчини з рН 4.0; 4.2; 4.4; 4.6; 4.8; 5.0; 5.5; 6.0 та 8.9 готували шляхом змішування 0.2 моль/л розчину аміаку та 0.2 моль/л розчину оцтової кислоти у певному співвідношенні [25]. Вихідний розчин флуориду (1.0 г/л) готували шляхом розчинення у воді точної наважки попередньо прожареного NaF (ч.д.а.). Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Розчини флуориду зберігали у пластиковому посуді.

Для спектральних досліджень використовувався

спектрофотометр UNICO 1202 з кварцевими кюветами. Перемішування суспензій здійснювали за допомогою магнітної мішалки ММ-5. Для контролю рН розчину використовували рН-метр ЕКСПЕРТ-001 зі скляним електродом.

Модифікацію СГ четвертинною амонієвою сіллю здійснювали за статичних умов. Для цього 40.0 мл розчину, що містить 0.125 моль/л реагенту перемішували з 1.00 г СГ впродовж 15 хв. Отриманий сорбент (ЧАС-СГ) відокремлювали та сушили при 70 °С впродовж 60 хв. Залишкову або рівноважну концентрацію ЦТМАБ у розчині після сорбції контролювали СФ методом, як вказано у [15]. Ємність ЧАС-СГ за модифікатором (а, моль/г) розраховували за формулою $a=(C_0 - C)V/m$, де C_0 , C – початкова і рівноважна концентрації ЧАС в розчині (моль/л), відповідно; V – об'єм розчину, л; m – маса СГ, г.

Для вимірювання світлопоглинання комплексу La(III) з АК на поверхні модифікованого СГ за відсутності та у присутності флуориду використовували метод твердофазної спектрофотометрії. Взаємодію на межі розділу фаз «розчин, що містить АК та La(III) – ЧАС-СГ» за відсутності та у присутності флуориду вивчали за статичних умов. Для цього у колби ємністю 50.0 мл додавали по 3.00 мл розчинів АК ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та La(III) ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), по 3.00 мл буферного розчину з рН=4.5; по 1.00 мл дистильованої води або ацетону та аліквотні частини розчину флуориду з концентрацією 10 мг/л (0; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80 мл) або 100 мг/л (0.10; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80 мл), доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували, витримували впродовж 5 хв та перемішували при кімнатній температурі з 0.0750 г ЧАС-СГ впродовж 1-20 хв. Розчин декантували та реєстрували спектри поглинання вологих зразків. Аналітичний відгук розраховували за формулою: $\Delta A_{630} = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{хол} - A_{800}^{хол})$, де (A_{630} , A_{800}) та ($A_{630}^{хол}$, $A_{800}^{хол}$) – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно.

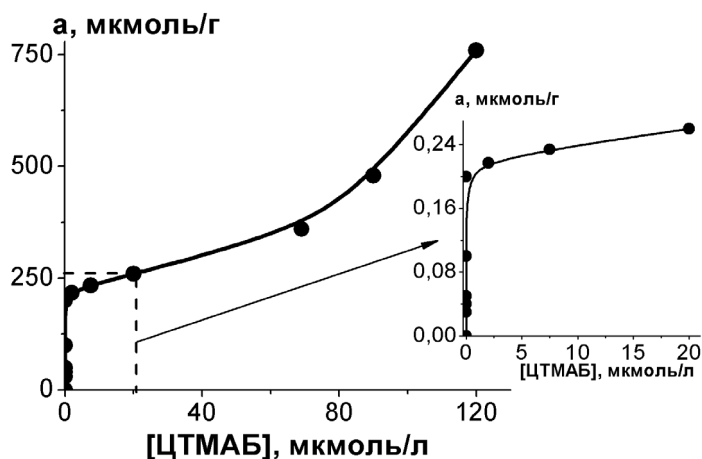


Рис. 2. Ізотерма сорбції ЦТМАБ на СГ з хлороформно-гексанового (1:9) розчину; $V/m = 500$ мл/г; $T=298 \pm 2$ К.

Результати та їх обговорення

Відомо [19, 21], що при рН 4.5 La(III) взаємодіє з АК, утворюючи комплекс з інтенсивною смугою при 540 нм (рис.1, крива 2), що зміщена батохромно відносно смуги поглинання ліганду на 120 нм (рис. 1, крива 1). В присутності флуориду утворюється водорозчинний різнолігандний комплекс (РЛК), що супроводжується батохромним зсувом цієї смуги та появою плеча при 630 нм (рис 1, крива 3).

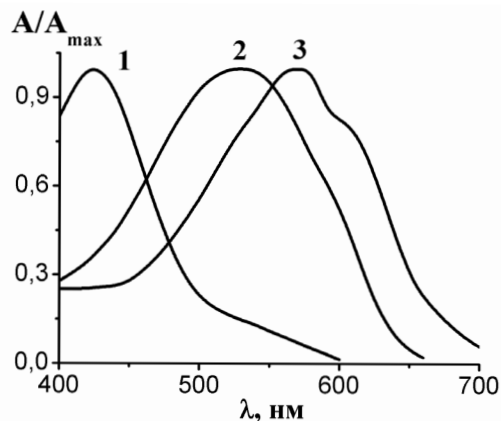


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання розчинів АК (1); комплексів La(III) з АК (2) та La(III) з АК і F^- (3). $l = 1.0$ см; рН = 4.5; C , мкМ: АК–100 (1-3); La(III) –100 (2;3); F^- – 10 (3).

Видно, що РЛК має від'ємний заряд. Для вилучення РЛК було обрано органо-мінеральний аніонообмінник на основі високомолекулярної ЧАС [6, 15, 16]. ЦТМАБ закріплювали на поверхні СГ адсорбцією з хлороформно-гексанового розчину. Ізотерму сорбції ЦТМАБ на СГ наведено на рис.2.

Видно, що початкова ділянка ізотерми сорбції має НЗ-тип, що свідчить про високу спорідненість ЦТМАБ до поверхні сорбенту [26]. Ємність СГ відносно ЦТМАБ, що відповідає ділянці хемосорбції, становить 0.2 ммоль/г. При збільшенні вмісту адсорбату на поверхні ізотерма описується кривою S1-типу, що може свідчити на користь полішарової адсорбції [26].

В подальших дослідженнях використовували СГ з ємністю за модифікатором $a_{\text{ЦТМАБ}}=0.050$ ммоль/г (ЧАС-СГ). Встановлено, що отриманий у такий спосіб сорбент вилучає РЛК La(III) з АК та F⁻ у широкому діапазоні рН розчину. На рис. 3 наведено оброблені за методом гетерохроматичної екстраполяції нормовані спектри вологих сорбентів ЧАС-СГ, після взаємодії з розчином комплексу La(III) з АК за відсутності (крива 1) та у присутності флуориду (крива 2). Видно, що спектри адсорбованих комплексів аналогічні спектрам розчинів комплексів (рис.1), що свідчить на користь електростатичної природи їхнього закріплення на поверхні ЧАС-СГ.

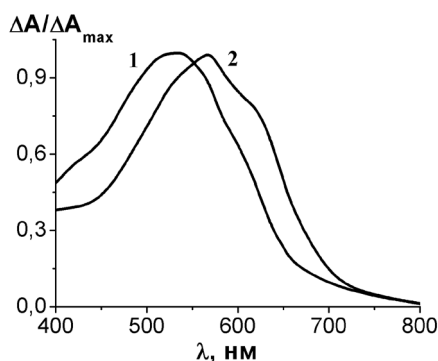


Рис. 3. Нормовані спектри поглинання вологих зразків ЧАС-СГ, оброблених розчином комплексу La(III) з АК за відсутності (1) та у присутності флуориду (2) при рН 4.5. $l=0.1$ см; $V/m = 333$ мл/г; $t=5$ хв; С, мкМ: La(III) – 40 (1, 2); АК – 40 (1, 2); F⁻ – 3 (2); $\Delta A = A_{630} - A_{800}$, де A_{630} та A_{800} – поглинання при 630 нм та 800 нм, відповідно.

З метою оптимізації умов сорбційного вилучення РЛК було вивчено вплив таких параметрів, як кислотність розчину, співвідношення у розчині компонентів індикаторного комплексу та співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту.

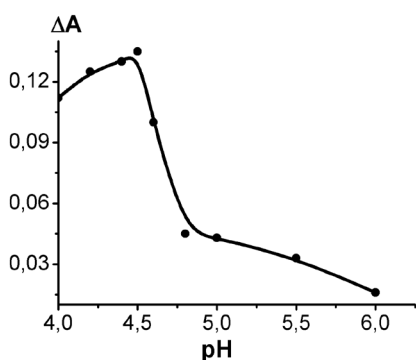


Рис. 4. Величина аналітичного відгуку залежно від рН середовища. $l=0.1$ см; $V/m=333$ мл/г; $t=15$ хв; С, мкМ: La(III) – 60, АК – 60, F⁻ – 2; $\Delta A = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$, де (A_{630}, A_{800}) та $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$ – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно.

З рис.4 видно, що оптимальним для вилучення РЛК є рН 4.0–4.7. Зростання інтенсивності аналітичного відгуку до рН=4.5 обумовлене зростанням мольної частки комплексоутворюючої (монодисоційованої) форми реагенту (H₃AK⁻) [27]. Зменшення аналітичного сигналу при рН>4.6 зумовлене збільшенням сигналу «холостого» дослідження через вилучення діаніону реагенту (H₂AK²⁻) сорбентом [27]. Для подальших досліджень, як оптимальне обрали рН 4.5.

Результати впливу концентрації одноріднолігандного комплексу при сталій концентрації F⁻ на величину аналітичного відгуку представлено на рис. 5. Видно, що оптимальною є концентрація ≥ 60 μ М. Подальші дослідження проводили при концентрації одноріднолігандного комплексу 60 μ М.

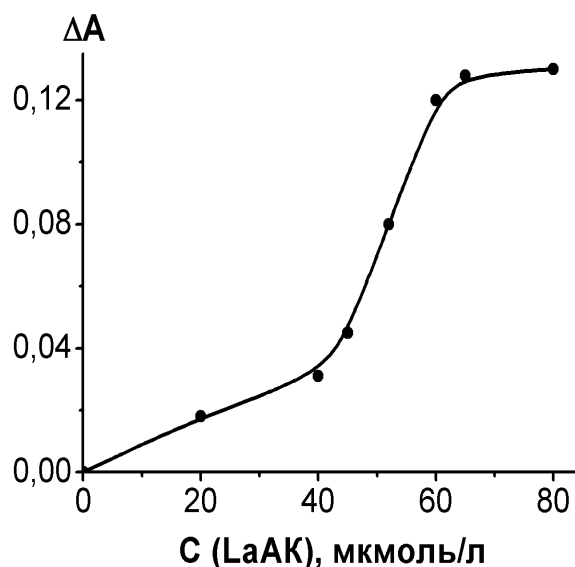


Рис. 5. Величина аналітичного відгуку залежно від концентрації одноріднолігандного комплексу. $l=0.1$ см; $V/m=333$ мл/г; $t=15$ хв; рН 4.5; F⁻ 2.0 мкМ; $\Delta A = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$, де (A_{630}, A_{800}) та $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$ – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно.

Оскільки присутність органічного розчинника, зокрема ацетону, пришвидшує утворення РЛК у системі La(III)-АК-F⁻ [20, 22, 23], сорбцію РЛК з розчину проводили у присутності ацетону (2,0%). Результати дослідження кінетики утворення РЛК у розчині та сорбції його на ЧАС-СГ наведено на рис. 6. Видно, що рівновага в реакції утворення РЛК та сорбційна рівновага встановлюється впродовж 5 хв (криві 1 і 2 відповідно).

За оптимальних умов максимальний аналітичний відгук досягається при співвідношенні $V/m \approx 670$ мл/г, що відповідає об'єму розчину 50 мл при масі наважки сорбенту 0.0750 г (рис.7).

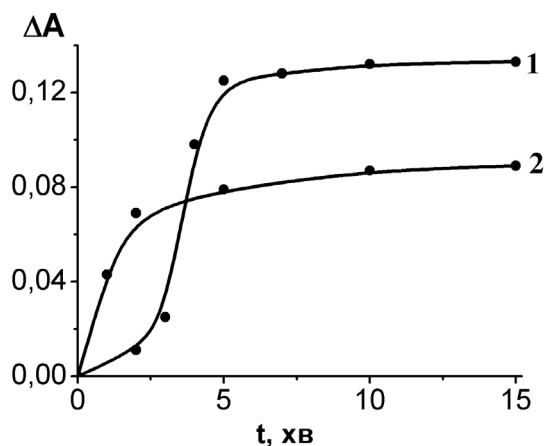


Рис. 6. Кінетичні криві утворення різнолігандного комплексу у розчині (1) та часу сорбції комплексу (2). $l=0.1$ см; $V/m = 333$ мл/г; $pH=4.5$; $T=298\pm 2$ К; C , мкМ: $La(III) - 60$, $AK - 60$; $F^- - 2.0$ (1), 1.0 (2); ϕ (ацетону)=2,0%; $t_{сорбції}=15$ хв (1); $t_{витримки}=5$ хв (2); $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{хол}-A_{800}^{хол})$, де (A_{630}, A_{800}) та $(A_{630}^{хол}, A_{800}^{хол})$ – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм відповідно.

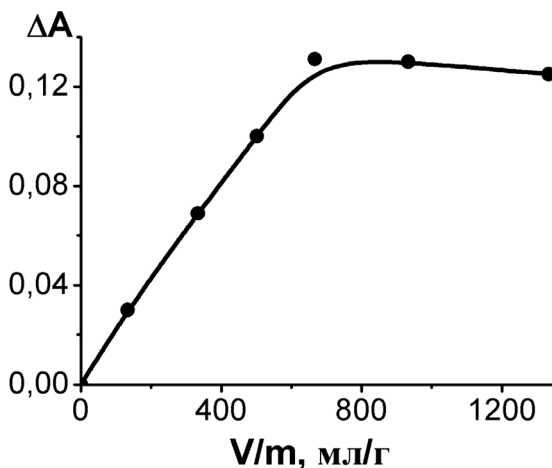


Рис. 7. Величина аналітичного відгуку залежно від співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту за оптимальних умов реакції. $l=0.1$ см; $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{хол}-A_{800}^{хол})$, де (A_{630}, A_{800}) та $(A_{630}^{хол}, A_{800}^{хол})$ – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно.

За оптимальних умов світлопоглинання сорбентів, оброблених розчином комплексу $La(III)$ з AK , зростає пропорційно збільшенню F^- у розчині, що було покладено в основу методики твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду. Рівняння ГГ у координатах « ΔA вологого сорбенту – концентрація флуориду у розчині» має вигляд: $\Delta A_{630} = (0.203\pm 0.003)+(0.42\pm 0.02)C_{F^-}$, мг/л; $R^2=0,992$. ГГ лінійний у діапазоні концентрацій флуориду 0.04–0.4 мг/л. Межа виявлення становить 0.02 мг/л. Метрологічні характеристики ТСФ

методики перевірено при визначенні флуориду у робочих розчинах. З табл. 1 видно, що методика характеризується задовільними правильністю і повторюваністю.

Таблиця 1. Результати аналізу робочих розчинів ($n=4, P=0,95$).

№	Введено F^- , мг/л	Знайдено F^- , мг/л	
		$x\pm\Delta x$	Sr
1	0.040	0.042 ± 0.007	0.14
2	0.115	0.113 ± 0.012	0.09
3	0.250	0.240 ± 0.014	0.06
4	0.380	0.370 ± 0.013	0.03

Розроблену методику було апробовано на зразках слини людини. Відомо, що надлишок флуориду може потрапити до слини при споживанні продуктів харчування з високим вмістом F^- та у разі недостатньо ретельного виполіскування ротової порожнини після чищення зубів флуоровмісними зубними пастами. Слина (змішаний секрет усіх слинних залоз) є в'язкою, злегка змутненою рідиною з вмістом води близько 99.5%. За даними літератури слина має слабко кисле або нейтральне середовище (pH слини коливається в межах 5.8–7.4), а сухий залишок слини складають неорганічні (хлориди і гідрокарбонати, фосфати та солі натрію, калію, кальцію) та органічні (амілолітичні ферменти, білки, вільні амінокислоти, аміак, муцин, креатинін) речовини [28]. Вміст флуориду у слині після чищення зубів флуорованою зубною пастою коливається у межах 60–600 мкг/мл [6, 29]. З огляду на це, було досліджено вплив на результати визначення флуориду основних неорганічних компонентів слини на рівні їх вмісту в об'єкті. Представлені у табл.2 результати свідчать, що визначенню флуориду за розробленою ТСФ методикою заважають гідрофосфати, ймовірно, за рахунок зв'язування $La(III)$ у малорозчинні сполуки. Водночас, було встановлено, що трьохкратний надлишок Ba^{2+} не впливає на результати визначення флуориду. Тому сторонній вплив фосфату усували додаванням барію хлориду.

Таблиця 2. Перевірка стороннього впливу іонів присутніх у слині [28] на результати ТСФ визначення 0.001М розчину флуориду.

№	Іон	$C_{іону}$, М	Похибка, %
1	Cl^-	0.09	+4
2	HPO_4^{2-}	0.001	+101
3	Na^+	0.09	+4
4	K^+	0.02	-3
5	Ca^{2+}	0.02	-3
6	Ba^{2+}	0.003	+4

Відбір зразків слини для аналізу проводили в такий спосіб. Перед чищенням зубів ротову порожнину ретельно виполіскували дистильованою водою (50 мл). Для проведення «холостої проби» відбирали зразок слини до чищення зубів. При визначенні флуориду в слині методом ГГ було отримано занижені результати, що, ймовірно, обумовлено стороннім впливом органічних компонентів слини. Для зменшення заважаючого впливу органічних домішок використовували 500-кратне розбавлення проби та метод добавок.

Після чищення зубів зубною пастою «Новий жемчуг Фтор» (виробник ВАТ «Невська косметика», Санкт-Петербург; вміст флуориду – 1 мг/г) ротову порожнину двічі виполіскували дистильованою водою та відбирали зразки слини. Аліквотну частину зразка об'ємом 5.00 мл переносили у колбу об'ємом 50.0 мл, що вже містили добавки розчину флуориду (1.0 г/л) об'ємом 0; 0.50; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50 мл, додавали 1.50 мл 0.01 моль/л розчину BaCl_2 та доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та відфільтровували крізь фільтр «синя стрічка». Аліквотні частини фільтрату об'ємом 1.0 мл додавали до мірних колб об'ємом 50.0 мл, що вже містили по 3.00 мл розчинів La(III) ($1.0 \cdot 10^{-3}$ М) та АК ($1.0 \cdot 10^{-3}$ М), 3.00 мл буферного розчину з рН 4.5 та по 1.00 мл ацетону. Розчини ретельно перемішували. Подальші операції здійснювали згідно описаної вище методики. Проводили три паралельні дослідження. Правильність визначення флуориду у слині доводили, аналізуючи один і той же зразок до і після введення відомої добавки флуориду. Результати наведено у табл. 3. Отримали вміст флуориду у слині після

чищення флуорованою зубною пастою 104 ± 13 мг/л, що узгоджується із даними літератури щодо вмісту аналіту в таких зразках [6, 29]. Відносне стандартне відхилення не перевищує 9.0 %.

Таблиця 3. Результати визначення флуориду у слині після чищення зубів зубною пастою «Новий жемчуг Фтор» методом введено-знайдено ($n=3$, $R=0.95$).

№	Введено F^- , мг/л	Знайдено F^- ,	Sr
		мг/л $\bar{x} \pm \Delta x$	
1	0	104 ± 13	0.09
2	10	115 ± 7	0.05
3	20	120 ± 10	0.07
4	30	135 ± 7	0.03
5	40	142 ± 14	0.08
6	50	155 ± 13	0.07

Порівняння розробленої ТСФ методики з відомими СФ та ТСФ аналогами та стандартною потенціометричною (ПТ) методиками наведено у табл. 4. Видно, що розроблена ТСФ методика визначення флуориду не поступається за чутливістю стандартним ПТ та СФ [30, 22]. Порівняно із СФ методикою [22], що базується на утворенні РЛК у розчині, час елементовизначення скорочується вдвічі, при цьому необхідний об'єм органічного розчинника зменшується у 10 разів. Методика поступається за чутливістю лише деяким СФ [7, 8, 10] та одній ТСФ [14] аналогам. Порівняно з ТСФ методикою, що застосовується для визначення флуориду у слині [14], розроблена є в 15 разів чутливішою.

Таблиця 4. Порівняння запропонованої методики визначення флуориду з відомими СФ, ТСФ та стандартною ПТ методикою.

Метод	Індикаторна система (Сорбент)	Діапазон визначення, мг/л	МВ, мг/л	Час аналізу, хв	Література
ПТ	Фтор селективний електрод	0.1–10	0.02	30	[30]
	Zr(IV)-EXЦ R	0.01–0.8	0.006	20	[7,8]
СФ	Zr(IV)-ГЦ-ЕДТА	0.06–1.0	0.05	–	[9]
	Fe(III)-SCN ⁻	0.04–1.3	0.01	–	[10]
	Al(III)-КО	1.5–27	1.3	–	[11]
	La(III)-АК	0.06–1.0	0.04	140	[22]
	La(III)-АК ацетон 23 %	0.04–0.6	0.02	30	[22]
	Ce(III)-АК ацетон 20 %	0.04–0.5	0.02	30	[20]
ТСФ	Zr(IV)-МТС (ЧАС-СГ)	0.4–4.0	0.3	10	[6]
	Fe(III)-SCN ⁻ (ППУ)	–	10	–	[12]
	La(III)-АЛЗ (целюлоза)	2.0–40	1.9	10	[13]
	Zr(IV)-АЛЗ (СГ)	0.2–4.0	0.09	15	[14]
	Zr(IV)-КО (КГ)	0.5–10	0.4	30	[17]
	La(III)-АК ацетон 2.0 % (ЧАС-СГ)	0.04–0.4	0.02	15	Запропонована

Висновки

Розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду, що базуються на поглинанні сорбційно закріпленого на модифікованому цетилтриметиламоній бромідом

силікагелі різнолігандного комплексу La(III) з АК і F⁻. Методика є експресною та простою у виконанні, не потребує високовартісного обладнання і може бути використана для визначення флуориду у слині.

Література

1. Kirk K.L. Biochemistry of the Halogens and Inorganic Halides. Plenum Press: New York, 1991. P. 58.
2. Cerklewski F.L. Fluoride bioavailability – nutritional and clinical aspects. *Nutr. Res.* 1997, 17, 907-929.
3. Arnold W.H., Heidt B.A., Kuntz, S., Naumova, E.A. Effects of fluoridated milk on root dentin remineralization. *PLoS ONE*. 2014, 9, article number e104327.
4. Lippert F., Martinez-Mier E.A., Zero D.T. An in situ caries study on the interplay between fluoride dose and concentration in milk. *J. Dentistry*, 2014, 42, 883-890.
5. Galvis-Sánchez A.C., Santos J., Rangel A.O.S.S. Standard addition flow method for potentiometric measurements at low concentration levels: Application to the determination of fluoride in food samples. *Talanta*. 2015, 133, 1-6.
6. Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel. *Anal. Chim. Acta*. 2007, 597, 171–177.
7. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. Пер. с польск. Гармаш А. В. Под ред. М. Бальцежак. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. С. 712.
8. Бабко А.К. Фотометрический анализ. Определение неметаллов. Под ред. А. Т. Пилипенко. Москва: Химия, 1974. С. 388.
9. Gao X., Zhend H., Shang G-Q., Xu J-G. Colorimetric determination of fluoride in aqueous solution using Zr(IV) – EDTA complex and a novel hemicyanine dye. *Talanta*. 2007, 73, 770-775.
10. Parham H., Rahbar N. Solid-phase extraction – spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta*. 2009, 80, 664-669.
11. Zolgharnein J., Shahrjerdi A., Azimi G.-h., Ghasemi J. Spectrophotometric determination of trace amounts of fluorine using an Al-xylene orange complex as a colored reagent. *Anal. Sci.* 2009, 25, 1249-1253.
12. Набиванец Б.И., Сухан В.В., Кохненко Т.В., Сухан Т.А. Фотометрическое определение флуорид-ионов с использованием пенополиуретанового сорбента. *Журн. аналит. хим.* 1998, 53, 136-139.
13. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа. Под. ред. В. М. Иванов, В. Г. Амелин. Москва: Едиториал УРСС, 2002. С. 198.
14. Запорожець О.А., Іванько Л.С., Капітан О.О. Визначення Флуориду у питній воді іммобілізованим алізарином. Наукові записки Національного університету Києво-Могилянська академія. 2002, 20, 493-496.
15. Zaporozhets O.A., Bas J.P., Kachan I.A., Zinko L.S., Davydov V.I. Solid-phase spectrophotometric and test determination of silicate in natural water. *Talanta*. 2012, 90, 85-90.
16. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S., Bas J.P., Davydov V.I. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2011, 29, 319-329.
17. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Мышлякова О.В., Золотов Ю.А. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для определения флуорид- и хлорид-ионов. *Журн. аналит. хим.* 2001, 54, 320-326.
18. Амелин В. Г. Тест системы для определения галогенидов. *Журн. аналит. хим.* 1998, 53, 868 – 874.
19. Langmyhr F.J., Klausen K.S., Nouri-Nekoui M.H. Complex formation of lanthanum(III) or cerium(III) with 3-aminomethylalizarin-n.n-diacetic acid and fluoride. *Anal. Chim. Acta*. 1971, 57, 341-349.
20. Yamamura S.S., Wade M.A., Sikes, J.H. Direct spectrophotometric fluoride determination. *Anal. Chem.* 1962, 34, 1308-1312.
21. Leonard M.A., West T.S. Chelating reactions of 1,2-dihydroxyanthraquinon-3-methyl-amine-NN-diacetic acid with metal cations in aqueous media. *J. Chem. Soc.* 1960, 4477-4486.
22. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации флуоридов. Москва: ИПК Издательств Стандартов. 2010. С. 12.
23. Greenhalgh R., Riley J.P. The determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water. *Anal. Chim. Acta*. 1961, 25, 179-188.
24. Martínez-Vargas S., Gómez-Tagle P., Yatsimirsky A. K. Alizarin complexone-lanthanide(III)-fluoride system: Revised speciation and the origin of the analytical signal. *Inorg. Chim. Acta*. 2011, 373, 226-232.
25. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1971. С. 453.
26. Giles C.H., MacEvan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of

classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1960, 10, 3973-3993.

27. Laird C.K., Leonard M.A. The dissociation constants of alizarin fluorine blue. *Talanta*. 1970, 17, 173-176.

28. Тарасенко Л.М. Биохимия органов полости

рта. Под. ред. К.С. Непорада. Полтава: Полтава, 2008. С. 70.

29. Vale G.C., Cruz P.F., Bohn A.C.C.E., Moura M.S. Salivary Fluoride Levels after Use of High-Fluoride Dentifrice. *The Sci. World J.* 2015, 1-4.

30. Harwoo J.E. The use of an ion-selective electrode for routine fluoride analyses on water samples. *Water Res.* 1969, 3, 273-280.