

NOVŠIE ANALYTICKÉ METÓDY A POSTUPY STANOVENIA FLUORIDOV

EVA CULKOVÁ^a, PETER TOMČÍK^a, ĽUBOMÍR ŠVORC^b, KRISTÍNA CINKOVÁ^b, DANICA MELICHERČÍKOVÁ^a, RENATA BELLOVÁ^a, PAVOL GLONČÁK^a a JAROSLAV DURDIÁK^a

^a Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, ^b Oddelenie analytickej chémie, Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
peter.tomcik@ku.sk

Došlo 29.10.14, prijaté 22.12.14.

Kľúčové slová: fluoridy, zubná pasta, pitná voda, elektroanalýza, kolorimetria, spektrometria, chromatografia, prietokové metódy

Obsah

1. Úvod
2. Všeobecné vlastnosti, výskyt a význam fluoridového aniónu
3. Analytické metódy na stanovenie fluoridov
 - 3.1. Optické metódy
 - 3.2. Separačné metódy
 - 3.3. Elektroanalytické metódy
4. Záver

1. Úvod

Fluorid (F^-) je dôležitý anión prítomný v rôznych environmentálnych¹, klinických² a potravinových³ vzorkách, ktorý má dôležitú úlohu v biologických, medicínskych a chemických procesoch^{4,5}. Fluoridy sú veľmi prospešné pre ľudské zdravie pri liečbe osteoporózy a prevencii zubného kazu. Ich nadmerný príjem vedie k fluoróze, ktorá sa prejavuje vybielením alebo zhnednutím zubov⁶, ďalej osteoskleróze a zlyhaniu obličiek^{7,8}. Fluoridový anión je v stopových množstvách prirodzenou zložkou potravy, nevyhnutnou pre tvorbu zdravých kostí⁹. Nakoľko sú anióny fluoridu aj degradačnými produktmi hydrolyzy chemických bojových látok (sarin, soman a tabun), škodlivo vplývajú na životné prostredie^{10–12}. K dennému príjmu F^- najviac prispieva pitná voda¹³ s prirodzeným výskytom fluoridov, niekedy sa však zámerné pridáva fluorid do vody alebo kuchynskej soli na prevenciu zubného kazu¹⁴.

Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) stanovila maximálne povolený limit fluoridov v pitnej vode $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ (cit.¹⁵).

Fluoridy sa pridávajú do zubnej pasty v rozličných formách, ako sú fluorid sodný (NaF), monofluorofosfát (Na_2FPO_3), fluorid cínatý (SnF_2) alebo vo forme rozličných amínov¹⁶. Hlavnou zložkou zubnej skloviny sú kryštály fosforečnanu vápenatého, minerálu nazývaného hydroxyapatit¹⁷ $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Výmenou fluoridového aniónu prítomného v slinách za hydroxylové skupiny hydroxyapatitu vznikajú hydroxyfluoroapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}]$, alebo fluoroapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, ktoré sú menej rozpustné v kyslom prostredí. Týmto mechanizmom sa zabezpečuje dostatočná ochrana pred stratou anorganických iónov najmä vápnika¹⁸. Aby sa zabránilo demineralizácii zubnej skloviny, koncentrácia F^- musí byť najmenej 1 mg kg^{-1} (cit.¹⁹). S rastúcou dôležitosťou fluoridového aniónu rastú aj nároky analytickej chémie pre metódy na jeho stanovenie. Úlohou tohto referátu je podať informácie o nových trendoch v analýze vzoriek obsahujúcich fluoridové ióny a poukázať na fakt, že sa vyvíjajú aj metódy pre stanovenie fluoridov, založené aj na iných princípoch, ako je potenciometria s iónovo selektívnou elektródou (ISE).

2. Všeobecné vlastnosti, výskyt a význam fluoridového aniónu

Fluoridový anión sa vyskytuje v prírode ako jednoduchý anión v minerále fluorit CaF_2 , prípadne ako anión v komplexnej forme (minerály kryolit Na_3AlF_6 a fluórapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Tieto zlúčeniny sú vlastne formami viazania fluóru v prírode, pretože fluór ako veľmi reaktívny prvok vystupuje spravidla ako F^- , majúci vysokú elektro-negativitu a stabilný elektrónový systém²⁰. Fluoridový ión s malým polomerom sa často správa ako ligand a tvorí veľký počet rozličných komplexných iónov, kde centrálny ión má vysoké koordinačné číslo (väčšinou 6). Vytvára stabilné komplexy s niektorými kationmi ako napr. Al^{3+} , Be^{2+} a Fe^{3+} , ako aj zmiešané fluorid-hydroxy komplexy s bórom. Keďže fluoridový a hydroxidový ión majú takmer rovnaký polomer, môžu sa navzájom vymieňať v štruktúrach minerálov²¹.

Fluoridy sú surovinou na výrobu fluóru, ktorá je založená na zmiešaní bezvodého fluorovodíka a fluoridu draselného za vzniku hydrogénfluoridu draselného. Elektrolýzou hydrogénfluoridu draselného sa na anóde uvoľňuje fluór a na katóde vodík. Fluór možno vyrobiť aj pomocou hexafluoromanganičitanu draselného²², kyseliny fluorovodíkovej a fluoridu antimoničitého pri teplote $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Najväčšia produkcia fluóru bola zaznamenaná v období druhej svetovej vojny za účelom prípravy vojensky významných fluoridov, a to veľmi horľavej zlúčeniny

ClF_3 , ako aj UF_6 , ktorým sa dajú separovať rozdielne izotopy uránu^{23,24}. V súčasnosti sa najviac používa pri výrobe ocele, hliníka, hnojív a insekticídov. Izotop ^{18}F vo fluórovanej glukóze²⁵ je zdrojom pozitronov v medicínskej zobrazovacej technike, ktorá sa volá pozitronová emisná tomografia (PET). Pri výrobe chemicky odolných častíc a elektrických izolácií má široké uplatnenie fluórovany polymér teflón.

Fluór je prvok, ktorý sa vyskytuje v telách rastlín a živočíchov. Ľudské kosti a zuby obsahujú väčšinou fluór vo forme fluoridových aniónov, ktoré sa podieľajú na tvorbe ich pevnosti a tvaru. Dlhodobou expozíciou sa fluoridy akumulujú a tak spôsobujú choroby tráviaceho traktu²⁶ alebo atakovanie G proteínov. G proteíny sa nachádzajú vo všetkých živočíchoch a zabezpečujú komunikáciu medzi bunkami, ako aj medzi vnútrom a povrchom bunky. Podieľajú sa na správnej činnosti nášho nervového systému. Fluór znemožňuje aktiváciu G proteínov narúša nočné videnie alebo zmysel rozoznávanie vôní²⁷. Fluoridy inhibujú mnohé enzýmy a to tak, že inhibovaný enzým obsahuje kovový ión, ktorý reaguje s fluoridom na príslušný fluoro komplex²¹.

Fluoridy sa nachádzajú aj v rozličných farmaceutických prípravkoch. Fluórovaním liečiv sa predlžuje čas medzi dávkovaním a aplikáciou (bráni sa ich rozpadu)²⁸. Väčšina fluórovaných organických látok končí v čističkách a odpadových vodách, pretože väzba C-F sa len veľmi ťažko metabolizuje²⁷. V odpadových vodách môžu byť prítomné fluoridy vo forme slabej a vysoko toxickéj kyseliny fluorovodíkovej (HF), ktorej malé molekuly rýchlo prenikajú cez pokožku do tkanív a poškodia ich natrvalo²¹. Hladinu fluoridov v ovzduší neustále zvyšuje priemysel (referenčná expozícia $1 \mu\text{g m}^{-3}$). Každý rok sú emitované tony fluorozlúčením, ktoré sa distribujú v oblakoch, hmle, dažďi a snehu. Ďalšie plyny (napr. SF_6), emitované elektrárnami patria medzi polutanty spôsobujúce skleníkový efekt²⁹.

3. Analytické metódy na stanovenie fluoridov

Fluór patrí spolu s chlór, bróm, jód a astátom do siedmej hlavnej skupiny periodickej tabuľky prvkov nazývaných halogény. Najľahší a najreaktívnejší je z nich práve fluór. Ako silné oxidačné činidlo sa zlučuje aj so vzácnyimi plynmi a ľahko reaguje s ostatnými prvkami, tvoriac stabilný fluoridový anión F^- , najčastejší objekt chemickej analýzy.

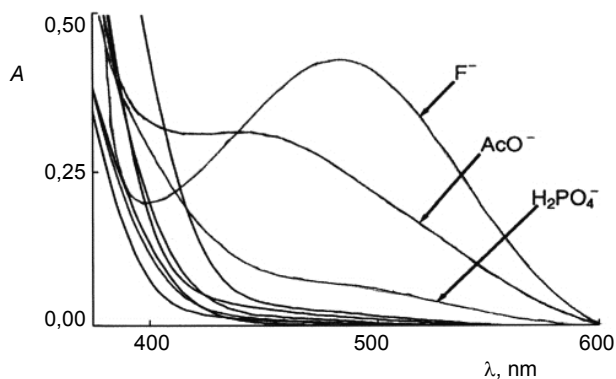
Ako je zrejmé z vyššie uvedeného, fluoridy sa v dnešnej dobe stávajú objektom záujmu analytických chemikov, nakoľko okrem priaznivých účinkov majú aj škodlivé vplyvy na zdravie človeka a životné prostredie. Miesta ich výskytu a použitia vymedzujú charakter vzoriek pre chemickú analýzu. Kontrola a monitoring fluoridov v životnom prostredí, biologických a potravinových vzorkách sú dôležité aj v súčasnosti, pretože sa zvyšujú nároky na kvalitu života. V posledných rokoch bolo publikovaných množstvo experimentálnych štúdií zaoberajúcich sa

stanovením fluoridov, kde metódy detekcie sú založené aj na iných princípoch než potenciometria s použitím F^- iónovo-selektívnej elektródy, ktorá sa najčastejšie používa v analytickej praxi.

3.1. Optické metódy

Vyvinuli sa nové chromogenické senzory na báze močoviny pre selektívnu detekciu fluoridových a kyanidových aniónov v organických a vodných roztokoch. Takýto chemo-senzor je zložený z väzbovej jednotky (receptora) – tiomočoviny, signalizačnej jednotky – nitrofenylovej skupiny^{30,31} a jednotky upravujúcej geometriu molekulového systému. Tieto tri jednotky sú spojené kovalentnou väzbou a slúžia na rozlíšenie stanovovaných aniónov. Syntetizované chromogenické látky 4,4'-bis-[3-(4-nitrofenyl)-tiomočovina] difenyléter a 4,4'-bis-[3-(4-nitrofenyl) tiomočovina] difenylmetán (s nitrofenylovou skupinou) sa charakterizovali spektroskopickými technikami a röntgenovou kryštalografiou. Senzory s obidvoma týmito látkami preukázali UV-VIS a NMR spektrálne zmeny v prítomnosti F^- a CN^- aniónov v organickom rozpúšťadle ako aj vo vodnom médiu. Absorpčné spektrá indikujú tvorbu komplexu medzi hositeľom (senzorom) a hosťom (cieľovým analytom) v stechiometrickom pomere 1:2. Sú vhodné aj pre kolorimetrickú detekciu F^- a CN^- aniónov v životnom prostredí bez spektroskopických prístrojov, čo je pomerne efektívne z dôvodu jednoduchej, rýchlej a presnej analýzy na mieste³².

Kolorimetrickej detekcii fluoridových a dihydrogenfosforečnanových aniónov sa venovali Zhou a spol.³³. Syntetizované deriváty benzyldínu malonitrilu s rozličným počtom a pozíciou OH skupín na benzénovom jadre úspešne detegujú tieto anióny na základe zmeny farby pozorovateľnej voľným okom. Derivát s jednou OH skupinou dokáže dobre rozlíšiť signály H_2PO_4^- od F^- v organických



Obr. 1. UV-VIS absorpčné spektrá zlučiny s dvomi OH skupinami v CH_2Cl_2 ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) s rozličnými aniónmi (F^- , H_2PO_4^- , Cl^- , AcO^- , HSO_4^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , I^-) ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) (cit.³³)

Tabuľka I
Porovnanie niektorých metód pre stanovenie fluoridov⁵⁴

Detekčná metóda ^a	Detekčný limit [$\mu\text{g ml}^{-1}$]	Čas analýzy [min]	Výtťažok [%]	Lit.
P	nezistený	15	99	35
P	0,19	1,5	101	36
P	0,08	nezistený	97	37
P	0,004	10	98	38
SPE	0,8	10	nezistený	39
S	0,02	>20	99	40
S	0,002	>10	101	41
S	nezistený	>60	nezistený	42
S	0,06	20	100	43
S	2,5	nezistený	nezistený	44
IC	–	nezistený	–	45
IC	0,008	10	nezistený	46
S	0,08	nezistený	99	47
SES	0,018	>10	100	48
FIA-CE	nezistený	nezistený	nezistený	49
V	0,008	>20	90	50
FIAS	0,01	10	96	51
FIAS	0,1	nezistený	nezistený	52
FIAS	0,04	>10	98	53
MSPES	0,015	8	99	54

^a Potenciometrická (P), voltampérometrická (V), spektrofotometrická (S), iónovo chromatografická (IC), spektrofotometrická s extrakciou rozpúšťadla (SES), extrakcia tuhej fázy (SPE), prietoková injekčná analýza – spektrofotometrická (FIAS) a FIA – kapilárna elektroforéza (FIA-CE), spektrofotometrická s magnetickou extrakciou v tuhej fáze (MSPES)

rozpúšťadlách pridaním polárneho rozpúšťadla ku dichlórmetánovému roztoku obsahujúcom analyt a hostiteľskú molekulu. Väzbové vlastnosti zlúčeniny s dvoma OH skupinami pre rozličné anióny sa sledovali UV-VIS spektroskopiou v dichlórmetáne (obr. 1). Po pridaní F^- , AcO^- a H_2PO_4^- sa farba menila zo svetložltej na oranžovočervenú (červený posun absorpčného píku od 320 do 485 nm), pričom je selektívnejšia ku AcO^- ako ku H_2PO_4^- . Na stanovenie sa použili NMR a UV-VIS detektory.

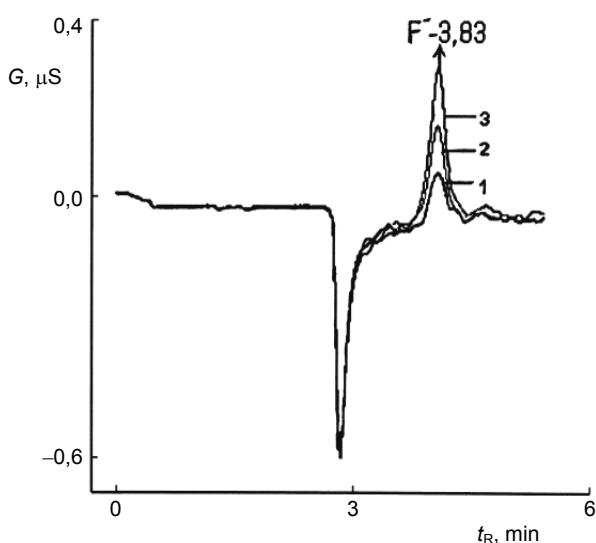
Marques a spol. navrhli prietokový systém s magnetickými ventilmi na spektrofotometrické stanovenie fluoridov v prírodných vodách, ktorý spočíva v reakcii F^- so Zr^{4+} iónmi a [2-(parasulfofenylazo)-1,8-dihydroxy-3,6-naftalén-disulfonát] (SPADNS)⁵⁴. Táto ekologická metóda má široký koncentračný rozsah s detekčným limitom $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, vysokú analytickú výkonnosť, nízku spotrebu činidiel a odpadu, pričom vzorka nevyžaduje predúpravu. Porovnanie niektorých metód pre stanovenie fluoridov je uvedené v tab. I (cit.^{35–54}).

Pomerne zaujímavé je aj nepriame stanovenie fluoridov vo vzorkách vody atómovou emisnou spektrometriou

s indukčne viazanou plazmou (ICP-AES). Základom tejto metódy je vyžarovanie analytu ako CeF_3 a následné ICP-AES stanovenie nezreagovaného Ce(III) iónu. Zo štyroch kationov Y(III) , Sr(III) , Ce(III) , La(III) sa cér preukázal ako najlepší zrazeninu tvoriaci kation v koncentračnom rozsahu fluoridu $0 - 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Takto sa dosiahol detekčný limit $7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Metódu možno aplikovať na analýzu environmentálnych vzoriek kontaminovaných fluoridmi⁵⁵.

3.2. Separčné metódy

Pomerne citlivá separačná metóda pre stanovenie fluoridových iónov je iónová chromatografia spojená s headspace mikroextrakciou jednej kvapky (HS-SDME). Predkoncentračný krok pozostáva z efektívneho oddelenia kyseliny fluorovodíkovej do alkalického mikrokvapky (Na_2CO_3). Táto technika má veľmi široký lineárny koncentračný rozsah ($5,3 \cdot 10^{-7} - 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) s medzou detekcie $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ F}^-$, pričom pomer signálu k šumu nepresiahol hodnotu 3. Navrhnutá metóda bola úspešne



Obr. 2. Chromatogram vzorky (1) mlieka, (2) mlieka s prídavkom $200 \mu\text{g l}^{-1} \text{F}^{-}$, (3) mlieka s prídavkom $600 \mu\text{g l}^{-1} \text{F}^{-}$, extrakčné podmienky: rýchlosť miešania 600 rpm, extrakčný čas 15 min, extrakčná teplota $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$. Dionex ICS-1000, kolóna AS9-HC s $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, prietok 1 ml min^{-1} , injektáž $25 \mu\text{l}$ (cit. ⁵⁶)

aplikovaná na stanovenie fluoridov v rozličných vzorkách mlieka. Typický chromatogram pri použití vodivostného detektora je na obr. 2 (cit. ⁵⁶).

Podobný detekčný limit $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ má metóda plynovej chromatografie s plameňovoionizačnou detekciou (GC/FID), ktorej predchádza mikroextrakcia v tuhej fáze (HS-SPME). Ako derivatizačné činidlo sa použil trimetylchlorosilán (TMCS) za tvorby trimetylfluorosilánu (TMFS). Predkoncentračný krok sa realizoval pomocou karboxén/polydimetylsiloxánových vlákien. V porovnaní s klasickou extrakciou kvapalina-kvapalina sa znížila spotreba rozpúšťadla a skrátil sa čas úpravy vzorky, ktorou bola zubná pasta⁵⁷.

Kapilárna elektroforéza s kapacitne viazanou bezkontaktnou vodivostnou detekciou sa tiež použila na stanovenie obsahu fluoridu v zubnej paste. Metóda je vysokoselektívna, pretože dokáže rozlíšiť voľný fluorid a monofluorofosfát. Zistili sa detekčné limity $9 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ pre voľný fluorid a $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ pre monofluorofosfát. Táto technika má kratší čas analýzy, v porovnaní s konvenčnou ISE analýzou⁵⁸.

Fluoridové ióny hrajú kľúčovú úlohu pri stanovení uránu kvapalinovou chromatografiou na obrátenej fáze, ktorá je založená na ternárnom komplexe U(VI) s fluoridom a 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-dietylaminofenolom. Chromatografickú separáciu uránového komplexu umožňuje fluorid zachytený na C18 stacionárnej fáze. Vyvinutá metóda je citlivá (detekčný limit je $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) a dokáže stanoviť urán v širokom koncentračnom rozsahu

($1,1 \cdot 10^{-5} - 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Fluorid plní dvojakú funkciu v chromatografickom separačnom procese: stabilizuje separovaný ternárny systém a modifikuje povrch stacionárnej fázy⁵⁹. Za účelom potvrdenia tohto modifikačného účinku fluoridu bol vyvinutý nový chromatografický systém Zr(IV)-(5-Br-PADAP)/Zr(IV)-F⁻-(5-Br-PADAP) pre stanovenie fluoridu na povrchu C18 stacionárnej fázy.

3.3. Elektroanalytické metódy

Vysoké náklady a časovú náročnosť vyššie uvedeních metód eliminujú elektroanalytické metódy. Patria medzi metódy inštrumentálnej analýzy so širokým využitím v oblastiach kontroly zložiek životného prostredia, biologických vzoriek a hodnotenia potravín. Používajú sa aj na stanovenie koncentrácie fluoridových aniónov vďaka jednoduchosti meracieho systému, vysokej citlivosti, prijateľnej selektivity, širokému lineárnemu koncentračnému rozsahu a nízkym detekčným limitom. Elektroanalytické metódy pre stanovenie fluoridov nezaťažujú životné prostredie, sú jednoduché a vyžadujú veľmi jednoduchú, alebo žiadnu predúpravu vzorky.

Najčastejšie používanou metódou pre stanovenie fluoridov je potenciometria pomocou iónovo-selektívnej elektródy s membránou z LaF_3 , ktorý je dopovaný EuF_2 , predstavená Frantom a Rossom⁶⁰. Zabudovaním EuF_2 do kryštálovej mriežky LaF_3 vznikajú voľné miesta po chýbajúcom fluoridovom anióne, ktoré sa zaplňujú práve susednými F^{-} aniónmi z meraného roztoku. Tento jav spôsobuje, že membrána je výrazne selektívna na F^{-} anión a zároveň dochádza k zvýšeniu elektrickej vodivosti membrány. Elektróda pracuje potenciometricky v statickom (rovnovážnom) elektrochemickom móde. Pri stanovení najčastejšie interferujú ióny Ca^{2+} , Al^{3+} a Fe^{3+} . Vplyv pH a komplexotvorných iónov kovov môže byť úspešne eliminovaný EDTA roztokom, alebo kyselinou sulfosalicylovou pri optimálnom pracovnom pH v intervale 4 až 7. Potenciometrická analýza obsahu fluoridových iónov pomocou fluoridovej ISE je jednoduchá a spoľahlivá⁶¹.

Pérez-Olmos a spol. vyvinuli metódu na simultánne stanovenie draslíka a celkového fluoridu v zubných pastách pomocou sekvenčnej injekčnej analýzy (SIA) s dvoma potenciometrickými detektormi. Táto rýchla a citlivá metóda je založená na SIA potrubí s trojcestnými ventilmi s prídavným vzorkovaním a vnútorným elektrolytom TISAB potláčajúcim interferencie. Na potenciometrickú analýzu sa využili konvenčná fluoridová elektróda a tubulárna draslíková selektívna elektróda. Lineárny koncentračný rozsah sa pohyboval v rozmedzí od $1,1 \cdot 10^{-4}$ do $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pre stanovenie K a celkového F^{-} . Detekčný limit bol $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pre draslík a $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pre stanovenie fluoridu⁶².

Ďalšia metóda pre stanovenie fluoridov bola vyvinutá Gámizom-Graciom a spol. spojením odparovania fluoridu so selektívnym odparovacím činidlom s následnou potenciometrickou detekciou. Analyt bol prevedený do prchavého trimetylfluorosilánu reakciou s hexametyldisilazánom a absorbovaný do zásaditého tlmivého roztoku. Metóda má

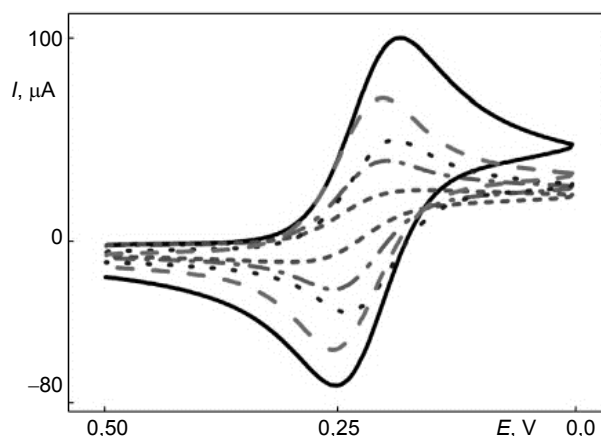
lineárny dynamický rozsah od $7,9 \cdot 10^{-5}$ do $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} a detekčný limit $5,8 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} . Uvedenú metódu možno aplikovať na vzorky rozličných farmaceutických produktov⁶³. Taktiež Švarc-Gajić⁶⁴ a spol. stanovovala fluoridy potenciometricky vo vzorkách zubnej pasty a ústnej vody s rozličnou úpravou vzoriek v závislosti na zdroji fluoridu. Optimalizáciou experimentálnych parametrov bol vypočítaný limit detekcie $5,3 \cdot 10^{-8}$ mol l^{-1} .

Galvis-Sánchez a spol. aplikovali metódu viacnásobného prídavku štandardu v prietokovom systéme pri potenciometrickom stanovení nízkych koncentrácií fluoridov v potravinových vzorkách. Prietokové potrubie vykonáva automaticky mnohonásobné štandardné prídavky a úpravu vzorky. Medza stanovenia $5 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} bola $10 \times$ nižšia ako v prípade použitia potenciometrického detektora bez tejto modifikácie. Navrhnutý automatický prietokový systém spojený s F^- iónovo-selektívnou elektródou môže detegovať fluoridy v rozličných typoch morských solí, kávo-vých extraktoch a vodách⁶⁵.

Fluoridový ión má veľmi stabilný elektrónový systém, čo je príčinou jeho elektroinaktívnosti. Preto v súčasnej dobe sa vyvíjajú metódy pre nepriame stanovenie fluoridov založené na dynamickej elektrochémii. Metóda nepriamej voltampérometrickej detekcie hrebeňovým interdigitovaným mikroelektrodovým systémom (IDA) je omnoho rýchlejšia a presnejšia⁶⁶ v porovnaní s ISE elektródou. V porovnaní s potenciometriou, stanovenie nie je zaťažené chybou vyplývajúcou z odlogaritmovania Nernstovej rovnice. Táto technika je založená na chemickej reakcii železitého iónu s fluoridovým aniónom. Vzniknutý hexafluoroželezitý komplex je elektroinaktívny pri potenciáli redukcie voľného železitého iónu. Pokles voltampérometrickej aj ampérometrickej odozvy platinovej IDA mikroelektrody po pridaní fluoridov do roztoku slúži na ich kvantifikáciu. Dosiadol sa detekčný limit $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} . V prípade bežnej platinovej makroelektrody je dosiahnutý detekčný limit o jeden poriadok nižší. Metóda bola aplikovaná na analýzu zubných pást.

Na stanovenie fluoridových aniónov sa môže použiť aj biosenzor na báze inkorporácie tkaniva zo špargle (slov. Asparágus lekárske; lat. *Asparagus officinalis*; čes. Chřest lékařský) do uhlíkovej pastovej elektródy modifikovanej ferocénom⁶⁷. V tomto prípade sa ampérometricky sleduje inhibičný efekt fluoridu na peroxidázovú aktivitu špargle. Stanovenie fluoridov je založené na znížení odozvy na H_2O_2 , ktorý chemicky generuje enzymatická reakcia za prítomnosti fluoridu. Merania boli robené v $0,05$ mol l^{-1} $NaH_2PO_4 - NaOH$ tlmivom roztoku (pH 5) obsahujúcom $1 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} roztok H_2O_2 pri potenciáli $-0,05$ V (vs. Ag/AgCl). Dosiadený detekčný limit bol $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} , pričom biosenzor vykazuje lineárnu ampérometrickú odozvu až do koncentrácie fluoridu $7,4 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} . Ako reálne vzorky slúžili farmaceutické prípravky obsahujúce fluoridy.

Nepriame voltampérometrické stanovenie fluoridov vo vodách môže byť založené aj na elektrodepozícii filmov na báze dihydrátu dikalcium fosfátu (DCPD)



Obr. 3. Cyklické voltampérogramy na holej GCE, n-DCPD/GCE (n-dihydrát dikalcium fosfát/GCE), n-HAP/GCE (n-hydroxyapatit/GCE), n-FD/GCE (n-DCPD/GCE ponorené do roztoku F^-) a n-FHA/GCE (n-HAP/GCE ponorené do roztoku F^-) v $0,01$ mol l^{-1} $[K_3Fe(CN)_6]$ pomocou $0,50$ mol l^{-1} KCl, polarizačná rýchlosť 50 mV s^{-1} . Štyri modifikované elektródy boli pripravené elektrodepozíciou 500 s pri $-1,0$ V, extrakcia v roztoku F^- s počiatočnou koncentráciou $40,0 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} (cit. ⁶⁸); — GCE, --- HAP, ... DCPD, - · - · - FD, - - - FHA

a hydroxyapatitu (HAP) na elektródu zo sklovitého uhlíka (GCE) ako vhodných sorbentov pre fluoridy⁶⁸. Metóda využívajúca $K_3[Fe(CN)_6]$ ako indikačnú sondu je založená na prírastku priestorovej zábrany a teda znížení aktívnej plochy GC elektródy po adsorpcii fluoridu, čo má za následok zníženie ampérometrického signálu $Fe[(CN)_6]^{3-}$. Lineárne dynamické rozsahy boli stanovené v koncentračnom rozmedzí $5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} pre n-DCPD/GCE s detekčným limitom $0,14 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} a $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} pre n-HAP/GCE s LOD $0,069 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} . Cyklické voltampérogramy rozlične modifikovanej GC elektródy sú na obr. 3. Nižší prúd na n-DCPD/GCE než na holej GCE naznačuje, že DCPV filmy majú nižšiu elektrónovú vodivosť. Vyvinutá technika je pomerne komplikovaná, avšak veľmi citlivá s detekčnými limitmi pod mikromolárnou koncentračnou úrovňou.

4. Záver

Predložený referát sa zaoberá významnými vlastnosťami fluoridových aniónov, ich vplyvom na ľudský organizmus a životné prostredie a analytickými metódami pre stanovenie fluoridového aniónu ako najčastejšej formy fluóru. Fluór je životne dôležitý prvok pre rastliny aj živočíchy pri nízkych koncentráciách, avšak pri vysokých koncentráciách je toxický, preto je dôležité poznať jeho koncentrácie v rozličných vzorkách. Elektroanalytické metódy založené na statickej potenciometrii s ISE sa javia byť

najpopulárnejšie a vhodné metódy na stanovenie fluoridov. Doteraz bolo publikovaných len niekoľko prác týkajúcich sa dynamickej elektrochémie, ktorá je rýchlejšia a presnejšia a môže slúžiť ako alternatíva k zaužívanej potencio-metrickej analýze s ISE. Elektroanalytické metódy sú v porovnaní s optickými a separačnými metódami jednoduchšie, lacnejšie a environmentálne šetrnejšie. Optické metódy sú rýchle a vysokoselektívne. Nevýhodou chromatografických metód je zložitá úprava vzorky, eliminovanie rušivých elementov a toxicita rozpúšťadiel.

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Slovenskej Republiky VEGA (projektmi č. 1/0051/13 a 1/0008/12).

LITERATÚRA

- El Jaoudi R., Mamouch F., El Cadi M. A., Bousliman Y., Cherrah Y., Bouklouze A.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **89**, 390 (2012).
- Itai K., Thunoda H.: *Clin. Chim. Acta* **308**, 163 (2001).
- Bhatti M. E., Al-Rashdan A., Boota A. S., Al-Rashid Z., Al-Ruwaih S.: *Kuwait J. Sci. Eng.* **37**, 75 (2010).
- Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-España E. (ed.): *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York 1997.
- Martinez-Manez R., Sancenon F.: *Chem. Rev.* **103**, 4419 (2003).
- Geddes C. D.: *Meas. Sci. Technol.* **12**, R53 (2001).
- Yuwono M., Ebel S.: *Arch. Pharm.* **330**, 348 (1997).
- Lipka R., Sobczak M., Kuś S., Oszałdowski S., Jarosz M.: *Microchem. J.* **65**, 51 (2000).
- Douglas M. C.: *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, 8. vyd. Van Nostrand Reinhold, New York 1995.
- Yang Y. C., Baker J. A., Ward J. R.: *Chem. Rev.* **92**, 1729 (1992).
- Wallace K. J., Fagbemi R. I., Folmer-Andersen F. J., Morey J., Lynch V. M., Anslyn E. V.: *Chem. Commun.* 3886 (2006).
- Dale T. J., Rebek J.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4500 (2006).
- World Health Organization (WHO), *Fluoride in Drinking Water* **5** (2006).
- Santini A. O., Pezza H. R., Pezza L.: *Sens. Actuators, B* **128**, 117 (2007).
- Queste A., Lacombe M., Hellmeier W., Hillermann F., Bortolussi B., Kaup M., Ott K., Mathys W.: *Int. J. Hyg. Environ. Health* **203**, 221 (2001).
- Twetman S., Axelsson S., Dahlgren H., Holm A. K., Kallestal C., Lagerlof F., Lingstrom P., Mejare I., Nordenram G., Norlund A., Petersson L. G., Soder B.: *Acta Odontol. Scand.* **61**, 347 (2003).
- Featherstone J. D. B.: *Community Dent. Oral. Epidemiol.* **27**, 31 (1999).
- Madlěna M., Dombi C., Gintner Z., Banoczy J.: *Oral Dis.* **10**, 294 (2004).
- Duckworth R. M., Jones Y., Nicholson J., Jacobson A. P., Chestnutt I. G.: *Adv. Dent. Res.* **8**, 202 (1994).
- Wiegand A., Buchalla W., Attin T.: *Dent. Mater.* **23**, 343 (2007).
- Rajković M. B., Novaković I. D.: *J. Agric. Sci.* **52**, 155 (2007).
- Christe K. O.: *Inorg. Chem.* **25**, 3721 (1986).
- Tsai W. T.: *J. Hazard. Mater.* **190**, 1 (2011).
- Shayeganrad G.: *Opt. Laser Eng.* **51**, 1192 (2013).
- Som P., Atkins H. L., Bandyopadhyay D., Fowler J. S., MacGregor R. R., Matsui K., Oster Z. H., Sacker D. F., Shiue C. Y., Turner H., Wan C. N., Wolf A. P., Zabinski S. V.: *J. Nucl. Med.* **21**, 670 (1980).
- Das T. K., Susheela A. K., Gupta I. P., Dasarathy S., Tandon R. K.: *J. Clin. Gastroenterol.* **18**, 194 (1994).
- Viswanathan G., Jaswanth A., Gopalakrishnan S., Ilango S.: *Sci. Total Environ.* **407**, 1579 (2009).
- Shen X., Hu J. B.: *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4437.
- Moskvin L. N., Nikitina T. G.: *J. Anal. Chem.* **53**, 282 (1998).
- Lee C., Lee D. H., Hong J.-I.: *Tetrahedron Lett.* **42**, 8665 (2001).
- Lee K. H., Lee H.-Y., Lee D. H., Hong J.-I.: *Tetrahedron Lett.* **42**, 5447 (2001).
- Kumar V., Kaushik M. P., Srivastava A. K., Pratap A., Thiruvengatam V., Row T. N. G.: *Anal. Chim. Acta* **663**, 77 (2010).
- Zhou L. L., Zhang X. H., Wu S. K.: *Sens. Actuators, B* **106**, 343 (2005).
- Marques T. L., Coelho N. M. M.: *Talanta* **105**, 69 (2013).
- Ruiz-Payan A., Ortis M., Duarte-Gardea M.: *Microchem. J.* **81**, 19 (2005).
- Conceicao A. C., Correia dos Santos M. M., Alves M. L. S., Santos F. J. V.: *Talanta* **50**, 1245 (2000).
- Conceicao A. C., Correia dos Santos M. M., Alves M. L. S.: *Talanta* **76**, 107 (2008).
- Yuchi A., Matsunaga K., Niwa T., Terao H., Wada H.: *Anal. Chim. Acta* **388**, 201 (1999).
- Zaporozhets O. A., Tsyukalo L. Y.: *Anal. Chim. Acta* **597**, 171 (2007).
- Khalifa M. E., Hafez M. A. H.: *Talanta* **47**, 547 (1998).
- Zhu C. Q., Chen J. L., Zheng H., Wu Y. Q., Xu J. G.: *Anal. Chim. Acta* **539**, 311 (2005).
- Maliyekkai S. M., Sharma A. K., Philip L.: *Water Res.* **40**, 3497 (2005).
- Gao X., Zheng H., Shang G., Xu J. G.: *Talanta* **73**, 770 (2007).
- Ramkumar J.: *Talanta* **68**, 902 (2006).
- Miyake Y., Yamashita N., Rostkowski P., So M. K., Taniyasu S., Lam P. K. S., Kannan K.: *J. Chromatogr. A* **1143**, 98 (2007).
- Kapinus E. N., Revelsky I. A., Ulogov V. O., Lyalikov Y. A.: *J. Chromatogr. B* **800**, 321 (2004).
- Matsunaga H., Kanno C., Yamada H., Takahashi Y., Suzuki T. M.: *Talanta* **68**, 1000 (2006).
- Nishimoto J., Yamada T., Tabata M.: *Anal. Chim. Acta* **428**, 201 (2001).

49. Kuban P., Karlberg B.: *Anal. Chem.* 69, 1169 (1997).
50. Guanghan L., Qiongling W., Xiaogang W., Tong Z., Xin Y.: *Food Chem.* 66, 519 (1999).
51. Shimada K., Shimoda T., Kokusen H., Nakano S.: *Talanta* 66, 80 (2005).
52. Arancibia J. A., Rullo A., Olivieri A. C., Nezio S. D., Pistonesi M., Lista A., Fernandes Band B. S.: *Anal. Chim. Acta* 512, 157 (2004).
53. Tzanavaras P. D., Themelis D. G.: *Anal. Chim. Acta* 467, 83 (2002).
54. Parham H., Rahbar N.: *Talanta* 80, 664 (2009).
55. Kovács M., Nagy M. H., Borszédi J., Halmos P.: *J. Fluorine Chem.* 130, 562 (2009).
56. Hang Y., Wu C.: *Anal. Chim. Acta* 661, 161 (2010).
57. Wejnerowska G., Karczmarek A., Gaca J.: *J. Chromatogr. A* 1150, 173 (2007).
58. Guimarães I. C., Rezende C. C., da Silva J. A. F., de Jesus D. P.: *Talanta* 78, 1436 (2009).
59. Oszwałdowski S., Połec K., Jarosz M.: *Talanta* 51, 817 (2000).
60. Frant M. S., Ross. J. W. Jr.: *Anal. Chem.* 40, 1169 (1968).
61. Dressler V. L., Pozebon D., Flores É. L. M., Paniz J. N. G., Flores É. M. M.: *Anal. Chim. Acta* 466, 117 (2002).
62. Pérez-Olmos R., Soto J. C., Zárete N., Díez I.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 47, 170 (2008).
63. Gámiz-García L., de Castro M. D. L.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 22, 909 (2000).
64. Švarc-Gajić J., Z. Stojanović Z., Vasiljević A., Kecojić I.: *J. Food Drug Anal.* 21, 384 (2013).
65. Galvis-Sánchez A. C., Santos J. R., Rangel A. O. S. S.: *Talanta* 133, 1 (2015).
66. Čerňanská M., Tomčík P., Jánošíková Z., Rievaj M., Bustin D.: *Talanta* 83, 1472 (2011).
67. Liawruangrath S., Oungpipat W., Watanesk S., Liawruangrath B., Dongduen C., Purachat P.: *Anal. Chim. Acta* 448, 37 (2001).
68. Mao Y., Chen Y., Chu L., Zhang X.: *Talanta* 115, 500 (2013).

E. Culková^a, P. Tomčík^a, L. Švorc^b, K. Cinková^b, D. Melicherčíková^a, R. Bellová^a, P. Glončák^a, and J. Durdiak^a (^a *Department of Chemistry and Physics, Faculty of Education, The Catholic University, Ružomberok, Slovakia* ^b *Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Novel Analytical Methods and Procedures for the Determination of Fluorides**

Fluorides may enter into human body with drinking water, food and also with fluoridized salt. Fluorides play a crucial role in osteoporosis treatment. They are essential in normal development of teeth and bones. However, at high concentrations fluorides are toxic causing fluorosis, osteosclerosis and failure of kidneys. This is why more sophisticated methods for their monitoring are developed. This review describes the features, importance and current state of analytical techniques used for determination of fluorides by optical and electrochemical methods.