

УДК 543.422:543.34:54

Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; Делеган-Кокайко С.В., к.х.н.; викл.;
Сухарев С.М., д.х.н., проф.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРИДІВ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 Україна; e-mail: oksana.sukhareva@uzhnu.edu.ua

Фториди відносяться до мікроелементів, надмірна кількість яких зумовлює накопичення його в кістках і зубах, м'язовій тканині, що зумовлює різноманітні патогенні відхилення в організмах тварин і людини, в т.ч. гепатотоксичній дії [1-4]. Тому ряд робіт [5-7] присвячена визначенню рівня забруднення об'єктів довкілля фторидами. В той же час, фториди необхідні організму, зокрема, для формування зубної емалі, тощо.

Для визначення фторидів застосовують різні методи аналізу, серед яких найбільшого поширення набули потенціометричні [8-18], хроматографічні [15, 19-25], люмінесцентні [26-28] та спектрофотометричні [27-33]. Спектрофотометричні методи, які використовуються для визначення фторидів, базуються, переважно, на послабленні забарвлення координаційних сполук Fe(III), Th(IV), Zr(IV) та інших іонів металів за рахунок конкуруючої реакції фторидів [30-32]. Такий підхід є простим та ефективним. З огляду на доступність спектрофотометрії, пошук нових аналітичних форм для спектрофотометричного визначення фторидів є актуальним.

Метою даної роботи є розробка нової методики спектрофотометричного визначення фторидів у природних водах, яка базується на послабленні інтенсивності забарвлення розчину іонного асоціату (ІА) Al(III) з бензоїлгідрозом саліцилового альдегіду (БГСА) та катіоном барвника астрафлосину (АФ) в присутності крохмалю. Остання система використовується для фотометричного визначення алюмінію у водах [34].

Експериментальна частина

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі «Solar PV

1252С» у кварцових кюветах з $l = 1,0$ см. Кислотність середовища створювали ацетатним буферним розчином (1,0 моль/дм³), контроль рН середовища проводили за допомогою рН-метра «ОР-211/1» із скляним електродом.

Вихідний стандартний розчин фторидів (0,01 моль/дм³) готували шляхом розчинення точної наважки NaF (кваліфікації «хч») у бідистильованій воді. Робочі розчини менших концентрацій (0,001-0,0001 моль/дм³) готували відповідним розведенням вихідного розчину.

Вихідний стандартний розчин алюмінію (0,01 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки металевого алюмінію (марки В-4) у розчині хлоридної кислоти. Робочі розчини алюмінію (0,001-0,0001 моль/дм³) готували відповідним розведенням вихідного бідистильованою водою в день проведення досліджень.

В роботі використовували комерційний реагент барвника астрафлосину FF (хлоридна сіль). Стандартний водний розчин АФ (0,001 моль/дм³) готували з точної наважки реагенту.

Вихідний стандартний розчин бензоїлгідрозону саліцилового альдегіду (0,01 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки реагенту у диметилформаміді (ДМФА) кваліфікації «ос.ч». Робочі розчини БГСА (0,001-0,0001 моль/дм³) готували відповідним розведенням вихідного ДМФА.

Робочий водний розчин крохмалю (1%) використовували свіжоприготовлений.

Експеримент проводили у скляних пробірках: додавали послідовно розчини алюмінію, БГСА, АФ, крохмалю і буферний розчин, а далі розчин NaF. Загальний об'єм водної фази становив 5,0 см³.

Результати та їх обговорення

В роботі [34] показано, що при рН 6,5-9,6 алюміній з БГСА та АФ утворює ІА, який в присутності крохмалю стабілізується в розчині. При цьому, спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання розчину АФ ($\lambda_{\max}(\text{АФ}) = 538 \text{ нм}$, ($\lambda_{\max}(\text{ІА}) = 588 \text{ нм}$), причому при $\lambda = 588 \text{ нм}$ світлопоглинання розчину самого АФ є незначним. Було досягнуто достатньо високої чутливості щодо спектрофотометричного визначення алюмінію (межа кількісного визначення $\text{LOQ} = 0,005 \text{ мг/дм}^3$, межі лінійності градуувального графіку $0,005 - 1,1 \text{ мг/дм}^3$, $\epsilon = 7,3 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Було показано, що визначенню алюмінію заважають F^- , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , РЗЕ.

В даній роботі нами використано саме заважаючий вплив фторидів, у присутності яких проходить руйнування ІА алюмінію та зникнення максимуму світлопоглинання розчинів при $\lambda = 588 \text{ нм}$.

Кислотність середовища для реакції, згідно [34], обирали слаболужну (рН 8,0), адже в більш кислому середовищі не утворюється ІА алюмінію, а при рН $> 9,5$ проходить руйнування ІА за рахунок гідролізу комплексу алюмінію (λ_{\max} водних розчинів становить 538 нм , що відповідає максимуму світлопоглинання розчину АФ).

Вивчення кінетики взаємодії ІА алюмінію з фторидами показало, що реакція проходить швидко і для забезпечення повноти взаємодії достатньо 10-15 с. При збільшенні концентрації фторидів у розчині, проходить поступове руйнування ІА алюмінію (зменшення оптичної густини при $\lambda = 588 \text{ нм}$), що видно з рис. 1, а при концентрації $> 3,8 \text{ мг/дм}^3$, ІА у розчині відсутній.

На основі цих досліджень побудований градуувальний графік (за ΔA) для спектрофотометричного визначення фторид-іонів. Розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики пропонованого методу спектрофотометричного визначення фторидів:

- рівняння градуувального графіка: $\Delta A = 0,7059 \times C(\text{F}^-) + 0,0335$ ($R^2=0,9884$), де A – світлопоглинання розчину, $C(\text{F}^-)$ – концентрація фторид-іонів, мг/дм^3 ;

- межі лінійності градуувального графіка $0,012-1,52 \text{ мг/дм}^3$;

- чутливість визначення фторидів: межа виявлення (LOD) – $3,6 \text{ мкг/дм}^3$, межа кількісного визначення (LOQ) – $11,8 \text{ мкг/дм}^3$.

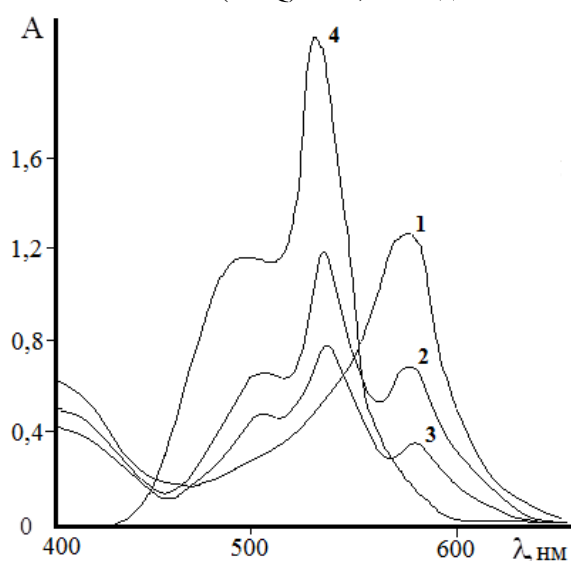


Рис. 1. Вплив концентрації фторид-іонів на спектри світлопоглинання розчинів ІА алюмінію з БГСА та АФ в присутності крохмалю:

$C(\text{Al}^{3+}) = 2 \times 10^{-5}$; $C_{\text{БГСА}} = 2 \times 10^{-4}$; $C_{\text{АФ}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $C(\text{ДМФА}) = 5\% \text{ об.}$; $C(\text{крохмалю}) = 0,01\%$; рН = 8,0; $l = 1,0 \text{ см}$; $C(\text{F}^-)$, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 0,76; 3 – 1,52; 4 – 3,8.

З приведених даних видно, що запропонована система для спектрофотометричного визначення фторидів є достатньо чутливою.

Вивчення впливу сторонніх компонентів на спектрофотометричне визначення фторидів, яке базується на послабленні світлопоглинання розчинів ІА алюмінію з БГСА і АФ в присутності крохмалю показало, що визначенню не заважають понад 2000 кратні кількості катіонів лужних і лужноземельних металів, сульфатів, хлоридів, нітратів, карбонатів, фосфатів та оксалатів, 100 кратні кількості Cu(II) , Cr(III) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) . Заважають визначенню фторидів Fe(III) , сполуки бору, Zr(IV) , Th(IV) . Серед інтерферентів, які поширені у природних водах слід, в першу чергу, враховувати вплив Fe(III) , який усувається аскорбіновою кислотою.

Таким чином, чутливість та селективність пропонованого методу спектрофотометричного визначення фторидів дозволяє

безпосередньо визначати вміст фторид-іонів у природних водах.

Методика визначення фторидів у природних водах. У пробірки додають 4,0 см³ досліджуваної води, яка містить від 0,012 до 1,52 мг/дм³ фторидів, 0,1 см³ стандартного розчину алюмінію (0,001 моль/дм³), 0,3 см³ розчину БГСА (0,01 моль/дм³), 0,1 см³ водного розчину АФ (0,001 моль/дм³) і до об'єму 5,0 см³ доводять ацетатним буферним розчином (рН 8,0). Розчин ретельно перемішують. Через одну хвилину вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda = 588$ нм у кюветах з $l = 1,0$ см.

Вміст фторидів знаходять за градувальним графіком, який побудований у аналогічних умовах з використанням стандартного розчину фторид-іонів.

Результати визначення вмісту фторид-іонів у річкових водах представлені у табл. Дані показують, що вміст фторидів у водах є невеликим, пропонується методика має задовільні метрологічні характеристики. При цьому пропонується методика спектрофотометричного визначення фторидів є простою у виконанні і має кращу збіжність результатів, ніж стандартна.

Таблиця. Результати визначення вмісту фторид-іонів у річкових водах ($n=6$; $P=0,95$)

Зразок річкової води	Знайдено F ⁻ , мг/дм ³ $\bar{x} \pm \delta / S_r$	
	Пропонована методика	за [35]
р. Уж	0,24 ± 0,01 / 0,033	0,22 ± 0,01 / 0,041
р. Боржава	0,31 ± 0,01 / 0,031	0,32 ± 0,01 / 0,038
р. Латориця	0,17 ± 0,3 / 0,035	0,19 ± 0,01 / 0,042

Висновки

Запропоновано нову чутливу систему для спектрофотометричного визначення фторид-іонів, яка базується на послабленні світлопоглинання розчинів іонних асоціатів алюмінію з БГСА та АФ в міцелярному середовищі крохмалю. Розроблено та апробовано нову методику спектрофотометричного визначення фторидів у природних річкових водах, яка має задовільні метрологічні характеристики.

Список використаних джерел

1. Левицкий А.П., Гороховский В.Н., Селивановская И.А. Гепатотоксическое действие фторидов и роль кальцийсодержащих препаратов в его профилактике. *Актуальные проблемы транспортной медицины*. 2014, 3(37), 136–139.
2. Inkielewicz I., Czarnowski W., Krechniaka J. Determination of fluoride in soft tissues. *Fluoride*. 2003, 36(1), 16–20.
3. Whitford GM. The physiological and toxicological characteristics of fluoride. *J. Dent. Res.* 1990, 69 (Special Issue), 539–549.
4. Михайлова Н.Н., Анохина А.С., Уланова Е.В., Фоменко Д.В., Кизиченко Н.В. Экспериментальные исследования патогенеза хронической фтористой интоксикации. *Патологическая физиология и экспериментальная терапия*. 2006, 3, 19–21.
5. Савченков М.Ф., Николаева Л.А. Загрязнение почвенного покрова фтористыми соединениями. *Сибирский медицинский журнал*. 2011, 1, 10–13.
6. Руденко С.С., Перепелиця О.О. Вплив едафічних факторів на накопичення фторидів рослинами лучних біотопів Чернівецької області. *Проблеми екології та медицини*. 2007, 11(1-2), 3–7.
7. Петренко Д.Б., Новикова Н.Г., Дмитриева В.Ю., Нестеров И.С., Корсакова Н.В., Кригман Л.В., Васильев Н.В. Фтор в растениях придорожных территорий Московской области (на примере Ярославского шоссе, г. Мытищи). *Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки*. 2014, 5, 48–54.
8. Kissa E. Determination of Inorganic Fluoride in Blood with a Fluoride Ion-Selective Electrode. *Clin. Chem.* 1987, 33(2), 253–255.
9. Tokalioğlu Ş., Kartal Ş., Şahin U. Determination of Fluoride in Various Samples and Some Infusions Using a Fluoride Selective Electrode. *Turk. J. Chem.* 2004, 28, 203–211.
10. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Потенциометрическое определение фторид-ионов в обессоленных водах энергетических установок. *Известия Томского политехнического университета*. 2005, 308(4), 85–89.
11. Ganjali M.R., Rasoolipour S., Rezapour M., Norouzi P., Tajarodi A., Hanifehpour Y. Novel Ytterbium(III) Selective Membrane Sensor Based on N-(2-Pyridyl)-N'-(2-Methoxyphenyl)-Thiourea as an Excellent Carrier and Its Application to Determination of Fluoride in Mouth Wash Preparation Samples. *Electroanalysis*. 2005, 17(17), 1534–1539.
12. Malde M.K., Bjorvatn K., Julshamn K. Determination of fluoride in food by the use of alkali fusion and fluoride ion-selective electrode. *Food Chem.* 2001, 73(3), 373–379.

13. Itai K., Tsunoda H. Highly sensitive and rapid method for determination of fluoride ion concentrations in serum and urine using flow injection analysis with a fluoride ion-selective electrode. *Clin. Chim. Acta.* 2001, 308(1-2), 163–171.
14. Dressler V.L., Pozebon D., Flores É.L.M., Paniz J.N.G., Flores É.M.M. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. *Anal. Chim. Acta.* 2002, 466(1), 117–123.
15. Itota Toshiyuki, Carrick T.E., Rusby S., Al-Naimi O.T., Yoshiyama M., McCabe J.F. Determination of fluoride ions released from resin-based dental materials using ion-selective electrode and ion chromatograph. *Journal of Dentistry.* 2004, 32, 117–122.
16. Konieczka P., Zygmunt B., Namiesnik J. Comparison of Fluoride Ion-Selective Electrode Based Potentiometric Methods of Fluoride Determination in Human Urine. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2000, 64(6), 794–803.
17. Dressler V.L., Pozebon D., Flores É.L.M., Paniz J.N.G., Flores É.M.M. Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14(2), 334–338.
18. Zamani H.A. Determination of Fluoride Ions in Mouthwash Samples by a PVC Membrane Samarium(III) Sensor. *Anal. Lett.* 2009, 42(3), 615–629.
19. Kapinus E.N., Revelsky I.A., Ulogov V.O., Lyalikov Yu.A. Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulfate in aqueous solutions at 10^{-9} to $10^{-8}\%$ level by ion chromatography. *J. Chromatogr. B.* 2004, 800(1-2), 321–323.
20. Yiping H., Caiyun W. Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride. *Anal. Chim. Acta.* 2010, 661(2), 161–166.
21. Bayón M.M., Garcia A.R., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A. Indirect determination of trace amounts of fluoride in natural waters by ion chromatography: a comparison of on-line post-column fluorimetry and ICP-MS detectors. *Analyst.* 1999, 124, 27–31.
22. Wejnerowska G., Karczmarek A., Gaca J. Determination of fluoride in toothpaste using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection. *J. Chromatogr. A.* 2007, 1150 (1-2), 173–177.
23. Калякина О.П., Долгонос А.М. Ионохроматографическое определение фторид-ионов в атмосферных осадках и природных водах. *Журн. аналит. химии.* 2003, 58(10), 1064–1067.
24. Елипашева Е.В., Максимова Т.В., Куликов П.Н., Сергеев Г.М. Ионохроматографическое определение некоторых токсичных анионов в воде централизованных систем питьевого водоснабжения и природных водах. *Вода: химия и экология.* 2011, 1, 61–65.
25. Капинус Е.Н., Ревельский И.А., Улогов В.О., Леликов Ю.А. Ионохроматографическое определение анионов F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} в водных растворах на уровне 10^{-9} – $10^{-8}\%$. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2004, 45(4), 246–249.
26. Garrido M., Lista A.G., Palomeque M., Band B.S.F. Fluorimetric determination of fluoride in a flow assembly integrated on-line to an open/closed FIA system to remove interference by solid phase extraction. *Talanta.* 2002, 58(5), 849–853.
27. Nishimoto J., Yamada T., Tabata M. Solvent extraction and fluorometric determination of fluoride ion at ppb level in the presence of large excess of aluminum(III) and iron(III) by using an expanded porphyrin, sapphyrin. *Anal. Chim. Acta.* 2001, 428(2), 201–208.
28. Descalzo A.B., Jiménez D., Haskouri J.El, Beltrán D., Amorós P., Marcos M.D., Martínez-Máñeza R., Sotoa J. A new method for fluoride determination by using fluorophores and dyes anchored onto MCM-41. *Chem. Comm.* 2002, 562–563.
29. Zhu C.-Q., Chen J.-L., Zheng H., Wu Y.-Q., Xu J.-G. A colorimetric method for fluoride determination in aqueous samples based on the hydroxyl deprotection reaction of a cyanine dye. *Anal. Chim. Acta.* 2005, 539(1-2), 311–316.
30. Parham H., Rahbar N. Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta.* 2009, 80(2), 664–669.
31. Khalifa M.E., Hafez M.A.H. Spectrophotometric and complexometric methods for the determination of thorium and fluoride using bromocresol orange reagent. *Talanta.* 1998, 47(3), 547–559.
32. 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(1), 171–177.
33. Arancibia J.A., Rullo A., Olivieri A.C., Di Nezio S., Pistonesi M., Lista A., Band B.S.F. Fast spectrophotometric determination of fluoride in ground waters by flow injection using partial least-squares calibration. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 512(1), 157–163.
34. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ. *Химия и технология воды.* 1996, 18(3), 254–257.
35. Якість води. Визначення фториду. Частина 1. Електрохімічний метод для питної та слабозабрудненої води: *ДСТУ ISO 10359-1:2017.* Дійсний з 01.10.2017.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2018.

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDES IN NATURAL WATERS

Sukhareva O.Yu., Delegan-Kokaiko S.V., Sukharev S.M.

The interaction of fluoride ions with solutions of ionic aluminum associate with benzoyl-hydrazone of salicylic aldehyde (BHSA) and polymethine dye with astraflorin FF (AF) in a solution, in the presence of starch was studied. It was demonstrated that fluorides destroy the ionic aluminum associate, which leads to the release of the dye ($\lambda_{\max} = 538 \text{ nm}$) and the decrease in the intensity of light absorption of solutions at $\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$. This was underlain as the basis for the spectrophotometric determination of fluoride ions.

Under optimal conditions of interaction (pH 6.5-9.5; $C(\text{Al}^{3+}) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $C_{\text{BGSA}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; $C_{\text{AF}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $C(\text{starch}) = 0,01\%$) the chemical-analytical characteristics of the system for the spectrophotometric determination of fluoride ions were calculated: the limits of the linearity of the calibration plot 0.012-1.52 mg/L; regression equation for the calibration plot $y = 0.7059x + 0.0335$ ($R^2 = 0.9884$), where x - concentration of fluorides, mg/L; limit of detection (LOD) – 3.6 $\mu\text{g/L}$, limit of quantitative determination (LOQ) – 11.8 $\mu\text{g/L}$.

A sufficiently high selectivity of spectrophotometric determination of fluorides was shown. Determination of fluorides is not interfered with more than 2000-fold amounts of cations of alkaline and alkaline earth metals, sulfates, chlorides, nitrates, carbonates, phosphates and oxalates, 100-fold the amount of Cu(II), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II). The spectrophotometric determination of fluorides is hindered already by equal amounts of Boron compounds, Zr(IV), Th(IV) and Fe(III). The effect of Fe(III) is eliminated by ascorbic acid.

On the basis of the conducted research, a new express method of spectrophotometric determination of fluoride ions in natural river waters which has satisfactory metrological characteristics was developed and tested. The proposed method has accuracy, relative standard deviation was 3.1-3.5%, it is simple in execution and fast, and all the necessary reagents and equipment are available. It is found that the content of fluorides in the river waters of Transcarpathia is small.

Keywords: fluorides; natural waters; spectrophotometric determination; ion association pair.