

## Использование кремний-титановых ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне

**М.А. Моросанова, З.В. Самоделов, Е.И. Моросанова\***

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1*

\*Адрес для переписки: Моросанова Елена Игоревна, E-mail: emorosanova@gmail.com

Поступила в редакцию 27 августа 2015 г., после исправлений – 22 сентября 2015 г.

Для твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне были предложены и использованы новые индикаторные материалы – модифицированные пирокатехиновым фиолетовым кремний-титановые ксерогели. Определение основано на разрушении окрашенных комплексов иммобилизованного титана(IV) с пирокатехиновым фиолетовым фторид-ионами. Выбраны условия комплексообразования титана(IV), включенного в матрицу кремний-титановых ксерогелей, с пирокатехиновым фиолетовым и условия разрушения иммобилизованных окрашенных соединений в присутствии фторид-ионов. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне: в зависимости от объема анализируемого раствора диапазоны определяемых содержаний составляют 0.05-1 мг/л (предел обнаружения 0.02 мг/л) и 5-100 мг/л (предел обнаружения 2 мг/л). Правильность методик проверена методом «введено-найдено», относительное стандартное отклонение – 0.05-0.23. Время анализа 10 минут.

**Ключевые слова:** фторид-ионы, определение, искусственная слюна, твердофазная спектрофотометрия, кремний-титановые ксерогели.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 4, pp. 357-362

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.4.001

## The use of silica-titania xerogels for the solid phase spectrophotometric determination of fluoride ions in the artificial saliva

**M.A. Morosanova, Z.V. Samodelov and E.I. Morosanova\***

*Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian Federation*

\*Corresponding author: Elena I. Morosanova, E-mail: emorosanova@gmail.com

Submitted 27 August 2015, received in revised form 22 September 2015

Silica-titania xerogels modified with the pyrocatechol violet have been proposed as new sensor materials for fluoride determination in the artificial saliva. The determination is based on the ability of fluoride ions to disrupt the colored titanium(IV)-pyrocatechol violet complexes. The complex reactions of matrix embedded titanium(IV) with pyrocatechol violet (resulting in blue colored xerogels) and with fluoride ions (resulting in bleaching of colored xerogels) have been investigated. The selected conditions have been used for developing the procedures of fluoride determination in the artificial saliva and water. Varying the volume of the analyzed solution two analytical ranges (0.05-1 ppm (LOD 2 ppm) and 5-100 ppm (LOD 0.02 ppm)) have been obtained. The procedures' accuracy has been evaluated using the spiked probes of the artificial saliva achieving the RSD of 5-23%. The developed sensor materials can be used for studying the efficiency of various fluor-containing products for medical diagnostics, scientific research, and also for the construction of new dental materials.

**Keywords:** silica-titania xerogels, solid phase spectrophotometry, fluoride ions, artificial saliva.

## ВВЕДЕНИЕ

Фтор является высокоактивным в биологическом отношении элементом. Фторид-ионы необходимы для поддержания хорошего состояния зубов и, как следствие, органов желудочно-кишечного тракта и всего организма в целом. С учетом токсичности фторид-ионов их избыточное поступление в организм опасно: развивается флюороз зубов, нарушается минерализация костной ткани, ухудшаются физиологические функции нервной и эндокринной систем, снижается иммунитет и ускоряются процессы физиологического старения [1].

Определение фторид-ионов в слюне является одним из самых распространенных способов неинвазивной диагностики фтордефицитных состояний. С целью исследования эффективности применения различных средств для гигиены полости рта [2-4], а также фторированной соли [5] определяют содержание фторид-ионов в слюне до и после применения таких средств. В зависимости от использования различных фторсодержащих средств содержание фторид-ионов в слюне человека может сильно различаться (табл. 1).

Другая важная задача, при которой необходимо определять фторид-ионы в слюне, – изучение разрушения и коррозии стоматологических материалов [6, 7]. В этом случае необходимо определять фторид-ионы в интервале 0.5-30 мг/л [6].

В настоящее время для определения фторид-ионов в слюне чаще всего используют фторид-селективные электроды [2, 4, 5]. С целью уменьшения влияния матрицы перед измерением анализируемый раствор разбавляют специальными буферными растворами.

В основу различных спектрофотометрических способов определения фторид-ионов в разных объектах положена способность фторид-ионов образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов. Применительно к анализу слюны этот подход еще не получил широкого распространения [8].

В рамках развития этого подхода значительный интерес представляет создание новых чувствительных материалов, содержащих окрашенные комплексы металлов. Недавно нами была установлена способность кремний-титановых золь-гель материалов к комплексообразованию с полифенолами, дофамином и пероксидом водорода [9-11].

С использованием новых индикаторных материалов разработаны простые твердофазно-спектрофотометрические методики определения 50-700 мг/л фторид-ионов в зубных пастах и ополаскивателях для полости рта [12].

Цель настоящей работы состояла в разработке простого и чувствительного способа твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне на основе использования кремний-титановых ксерогелей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы: тетраэтоксилан («х.ч.»); тетраэтоксититан («х.ч.»); серная кислота (0.01-1 М), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ, Acros Organics, США); этиловый спирт (95 %), хлорид натрия («х.ч.»), хлорид калия («х.ч.»), хлорид кальция моногидрат («х.ч.»), дигидрофосфат натрия моногидрат («х.ч.») и сульфид натрия моногидрат («х.ч.»). Растворы ПКФ готовили растворением точной навески вещества в деионизованной воде.

Кремний-титановые ксерогели синтезировали, как описано ранее [12]. Для высушивания ксерогелей использовали микроволновой комплекс Ethos (Milestone, Италия). Структурные характеристики кремний-титановых ксерогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием комплекса ASAP 2000 (США).

Оптическую плотность порошков измеряли на спектрофотометре КФК-3 (ЗОМЗ, Россия) в кварцевых кюветах толщиной 0.1 см относительно ксерогеля с тем же размером частиц. Кюветы заполняли мокрым способом. Для измерения pH использовали иономер Эксперт-001 (Россия), для перемешивания – вибропривод ВП-Т/220 (Россия).

Для получения кремний-титанового ксерогеля, модифицированного ПКФ, 5.0 г кремний-титанового ксерогеля перемешивали в течение 30 минут с 90.0 мл раствора ПКФ нужной концентрации с нужным значением pH. Порошок отделяли от модифицирующего раствора, промывали три раза деионизованной водой и высушивали на воздухе.

Определение емкости кремний-титанового ксерогеля по ПКФ проводили следующим образом: к 1.0 г кремний-титанового ксерогеля добавляли 18.0 мл  $6.7 \times 10^{-5}$  М раствора ПКФ с pH = 7.3 и перемешивали в течение 30 минут. Измеряли оптиче-

Таблица 1

Содержание фторид-ионов в слюне

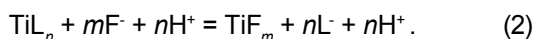
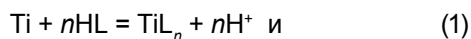
Источник фторид-ионов	Концентрация в слюне, мг/л		Литература
	До использования	После использования	
Зубная паста	1-2	7-8	[2]
Лак для зубов	0.02	25	[3]
Ополаскиватель	0.02	3	[3]
	0.1	5-150	[4]
Биоадгезивная таблетка	0.1	6	[4]
Фторированная соль	0.01	0.08	[5]

скую плотность модифицирующего раствора при 650 нм ( $l = 0.5$  см) после перемешивания, а также после каждого из трех промываний 20.0 мл дистиллированной воды. Концентрацию ПКФ в растворах определяли по заранее построенному градуировочному графику. Емкость определяли как отношение закрепившегося количества ПКФ к массе навески.

Для выбора условий взаимодействия модифицированного кремний-титанового ксерогеля с фторид-ионами к 4.5 мл раствора фторид-ионов нужной концентрации добавляли 0.5 мл серной кислоты (0.01-10 М) и 0.1 г модифицированного ксерогеля. Через нужное время постоянного перемешивания измеряли оптическую плотность ксерогеля при 560 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в основу твердофазно-спектрофотометрического определения положено конкурирующее комплексообразование в системе кремний-титановый ксерогель - хромогенный комплексообразующий реагент - фторид-ионы, которое может быть описано следующими реакциями:



Для выявления условий твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов было необходимо выбрать комплексообразующий реагент и условия проведения реакций (1) и (2).

В данной работе в качестве модифицирующего реагента применен трифенилметановый краситель – пирокатехиновый фиолетовый. При выборе реагента, в первую очередь, учитывали наличие в его молекуле гидроксильных групп. На основании проведенных нами ранее исследований была установлена способность родственных реагентов к комплексообразованию с кремний-титановыми ксерогелями. В данной работе использовали порошки кремний-титановых ксерогелей (**Si-Ti**) со следующими характеристиками: площадь поверхности 535 м<sup>2</sup>/г, площадь микропор 314 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор 0.3 см<sup>3</sup>/г, объем микропор 0.14 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 19 Å.

Твердофазная спектрофотометрия была использована для выбора условий и последующего определения фторид-ионов благодаря достаточной оптической прозрачности влажных порошков этих материалов в тонких слоях ( $\leq 1$  мм) [11].

### Изучение комплексообразования Si-Ti с ПКФ.

Изучено влияние pH модифицирующего раствора, его концентрации, а также времени контакта на взаимодействие ПКФ с кремний-титановыми ксерогелями. При контакте с растворами ПКФ в широком интервале pH белые порошки кремний-титановых ксерогелей (Si-Ti) окрашиваются в синий цвет, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования ПКФ с титаном(IV), входящим в состав

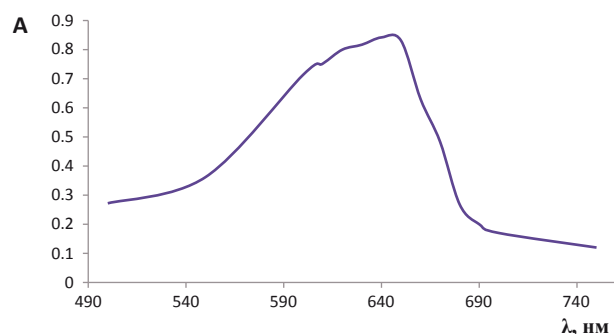


Рис. 1. Спектр поглощения кремний-титанового ксерогеля после взаимодействия с  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствором пирокатехинового фиолетового. Время контакта 30 минут, pH = 7.3

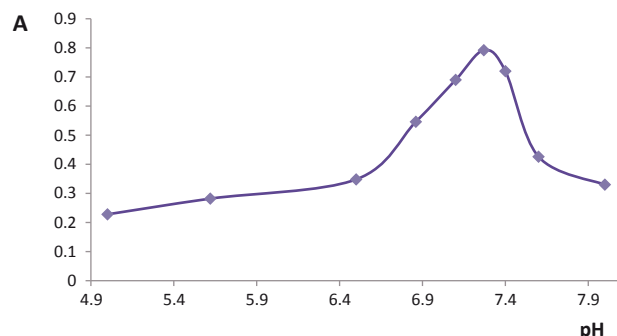


Рис. 2. Влияние pH на оптическую плотность кремний-титанового ксерогеля после взаимодействия с  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствором пирокатехинового фиолетового. Время контакта 30 минут,  $\lambda = 640$  нм.

кремний-титановых ксерогелей. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр поглощения кремний-титанового ксерогеля после взаимодействия с раствором ПКФ с pH в интервале 6.0-8.0.

Изучено влияние pH раствора на оптическую плотность ксерогелей после их взаимодействия с раствором ПКФ. Наибольшие значения оптической плотности ксерогелей наблюдаются в интервале pH = 6.6-7.5 (рис. 2). В дальнейших экспериментах иммобилизацию ПКФ проводили при pH = 7.3.

В статических условиях сорбционная емкость кремний-титанового ксерогеля составила  $0.48 \pm 0.02$  мкмоль ПКФ/г ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ). Такой материал – **Si-Ti/ПКФ** – был использован в дальнейших экспериментах.

### Изучение комплексообразования Si-Ti/ПКФ с фторид-ионами.

Изучено влияние pH раствора и времени контакта фаз на оптическую плотность Si-Ti/ПКФ после взаимодействия с растворами фторид-ионов. Ранее нами было установлено, что конкурирующее комплексообразование в системе кремний-титановый ксерогель - полифенолы (пирокатехин, кверцетин, кофейная кислота) - фторид-ионы успешно протекает при pH = 1.0-2.0 [12]. В кислой среде при контакте синих порошков Si-Ti/ПКФ с растворами фторид-ионов наблюдается их обесцвечивание, что свидетельствует о разрушении окрашенного комплекса иммобилизованного титана(IV) с ПКФ в результате конкурирующего образования бесцветных комплексов иммобилизованно-

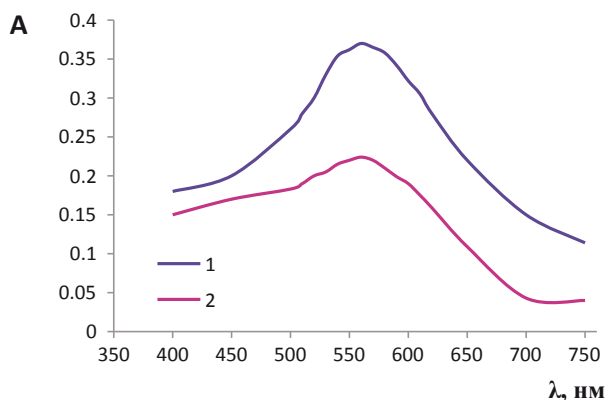


Рис. 3. Спектры поглощения кремний-титановых ксерогелей, модифицированных пирокатехиновым фиолетовым. Время контакта 10 минут, pH = 2.0: 1 – в отсутствие фторид-ионов, 2 – в присутствии 200 мг/л фторид-ионов

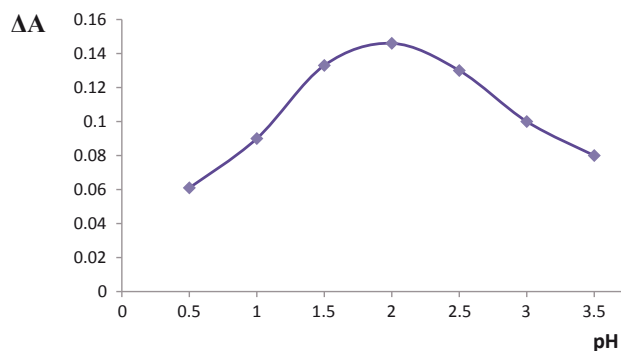


Рис. 4. Зависимость  $\Delta A$  кремний-титановых ксерогелей, модифицированных пирокатехиновым фиолетовым, от pH. Время контакта 10 минут,  $\lambda = 560$  нм.  $\Delta A = A_0 - A_{200}$ , где  $A_0$  и  $A_{200}$  – оптические плотности модифицированных кремний-титановых ксерогелей в отсутствие фторид-ионов и в присутствии 200 мг/л фторид-ионов, соответственно

го титана(IV) с фторид-ионами. При этом раствор приобретает желтоватую окраску за счет перехода в раствор протонированных форм ПКФ.

В условиях кислой среды максимум поглощения Si-Ti/ПКФ наблюдается при 560 нм (рис. 3). Изучено влияние кислотности среды на уменьшение окраски комплексов титана(IV), включенного в кремний-титановые ксерогели, с ПКФ в интервале pH = 0.5-3.5. Наибольшее различие в значениях оптической плотности ксерогелей, связанное с образованием фторидных комплексов, наблюдается при pH = 1.8-2.2 (рис. 4). Все дальнейшие эксперименты проводили при pH = 2.0, измеряя оптическую плотность при 560 нм.

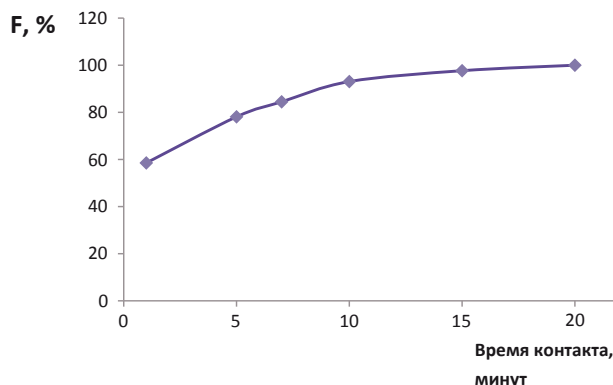


Рис. 5. Зависимость степени достижения равновесия (F) от времени протекания реакции в системе кремний-титановый ксерогель, модифицированный пирокатехиновым фиолетовым - фторид-ионы.  $C_{\text{фториды}} = 200$  мг/л, pH = 2.0,  $\lambda = 560$  нм

Изучено влияние времени контакта фаз на уменьшение окраски ксерогелей, модифицированных ПКФ, в присутствии фторид-ионов (рис. 5). Степень достижения равновесия рассчитывали следующим образом:  $F = (A_{\text{max}} - A_i) / (A_{\text{max}} - A_{\text{min}})$ , где  $A_{\text{max}}$  – оптическая плотность ксерогеля до контакта с фторид-ионом,  $A_{\text{min}}$  – оптическая плотность ксерогеля после 20 мин контакта с раствором фторид-ионов,  $A_i$  – оптическая плотность ксерогеля после определенного времени контакта с раствором фторид-ионов. Для достижения равновесия в системе Si-Ti/ПКФ - фторид-ионы достаточно 10 мин.

Выбранные условия взаимодействия Si-Ti/ПКФ с фторид-ионами использованы для разработки методик твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне.

**Твердофазно-спектрофотометрическое определение фторид-ионов.** Новый индикаторный материал (Si-Ti/ПКФ) использован для разработки методик твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов. Зависимость оптической плотности модифицированных ПКФ кремний-титановых ксерогелей от концентрации фторид-ионов изучали в разных диапазонах концентраций фторид-ионов при разных соотношениях объем раствора / масса порошка =  $V / m$ : 5.0 мл / 0.1 г и 50.0 мл / 0.1 г.

**Методики определения фторид-ионов.** К 4.5 мл анализируемого раствора, содержащего 5-100 мг/л фторид-ионов, добавляли 0.5 мл 0.1 М серной кислоты 0.1 г модифицированного ксерогеля Si-Ti/ПКФ, после перемешивания в течение 10

Таблица 2

Аналитические характеристики разработанных методик твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов

Соотношение $V(\text{мл})/m(\text{г})$	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Уравнение градуировочной зависимости	$R^2$	Предел обнаружения, мг/л ( $n = 4, P = 0,95$ )
5.0 / 0.1	5.0 – 90.0	$A = -0.001 \times C + 0.370$	0.9989	2
50.0 / 0.1	0.05 – 1.0	$A = -0.145 \times C + 0.375$	0.9973	0.02

минут и измеряли оптическую плотность ксерогеля при 560 нм. Концентрацию фторид-ионов определяли по заранее построенному градуировочному графику или методом добавок.

К 49.5 мл анализируемого раствора, содержащего 0.05-1 мг/л фторид-ионов, добавляли 0.5 мл 1 М серной кислоты и 0.1 г модифицированного ксерогеля Si-Ti/ПКФ, после перемешивания в течение 10 мин и измеряли оптическую плотность ксерогеля при 560 нм. Концентрацию фторид-ионов определяли по заранее построенному градуировочному графику или методом добавок.

Диапазоны определяемых содержаний, уравнения градуировочных зависимостей и рассчитанные по 3s критерию пределы обнаружения, полученные при различных соотношениях объем раствора / масса порошка, приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, при увеличении объема анализируемого раствора за счет попутного сорбционного концентрирования чувствительность определения значительно повышается: коэффициент чувствительности увеличился в 145 раз.

Правильность разработанных методик определения фторид-ионов в искусственной слюне проверена методом «введено-найденно». Искусственную слюну состава: 0.4 г/л хлорида натрия, 0.4 г/л хлорида калия, 0.795 г/л моногидрата хлорида кальция, 0.69 г/л моногидрата дигидрофосфата натрия и 5 мг/л моногидрата сульфида натрия готовили согласно [6]. Полученные данные приведены в табл. 3. Относительные стандартные отклонения составляют 0.05-0.23.

**Таблица 3**

Проверка правильности методик твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в искусственной слюне ( $n = 3, P = 0.95$ )

Объем анализируемого раствора, мл	Введено фторид-ионов, мг/л	Найдено фторид-ионов, мг/л	$s_r$
5.0	10	10 ± 2	0.12
	20	21 ± 3	0.07
	50	51 ± 4	0.05
50.0	0.1	0.10 ± 0.04	0.23
	0.2	0.21 ± 0.06	0.16
	0.5	0.49 ± 0.08	0.09

Разработанная методика отличается простой и не требует сложного оборудования. Простота методики определяется тем, что индикаторные порошки содержат иммобилизованные окрашенные комплексы и полностью готовы к работе. Ранее при разработке индикаторные порошков на основе силикагеля и кремниевых ксерогелей удалось закрепить только комплексообразующие реагенты; ионы металлов, образующих комплексы, находились в растворе [8, 13]. Кроме того, при использовании силикагеля, модифицированного метилтимоловым синим, влияние сульфатов удаляли в результате их осаждения в виде сульфата бария и последующим его отделением [8]. По сравнению с другими методиками твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов [8, 12, 13] предложенные методики с использованием моди-

**Таблица 4**

Аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения фторид-ионов в различных объектах

Индикаторная система	Диапазон определяемых содержаний, мг/л (V, мл / m, г)*	Время анализа, мин	Объект анализа	Литература
Силикагель, последовательно модифицированный КПАВ, метилтимоловым синим + ионы циркония в растворе	0.76-3.8 (100.0/0.1)	10	Воды, слюна, зубная паста	[8]
Кремниевый ксерогель, модифицированный ксиленовым оранжевым + ионы циркония в растворе	0.5-10 (30.0/0.2)	35	Воды	[13]
Кремний-титановые ксерогели, модифицированные полифенолами	50-700 (2.5/0.05)	5	Зубные пасты, ополаскиватели для полости рта	[12]
Кремний-титановый ксерогель, модифицированный пирокатехиновым фиолетовым	0.05-1 (50.0/0.1) 5-100 (5.0/0.1)	10	Искусственная слюна	Данная работа

Примечание: \* – соотношение объема анализируемого раствора к массе индикаторного материала.

фицированных кремний-титановых ксерогелей отличаются большей чувствительностью (табл. 4).

Предложенные индикаторные порошки могут быть использованы как для оценки эффективности тех или иных фторсодержащих средств в диагностических и научных целях, так и для разработки и изучения новых стоматологических материалов.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-23-00012.

## Acknowledgements

The study was funded by Russian Science Foundation (Grant N 14–23–00012).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманин Ю.А., Кирьянова Л.Ф., Михайлова Р.И.. Кариес и фтор: роль водного фактора, проблемы и решения // Вестник Российской Академии медицинских наук. 2001. Т. 6. С. 34-39.
2. Campus G., Rosaria M., Carboni L.R. Fluoride concentration in saliva after use of oral hygiene products // *Caries Res*. 2003. V.37. P. 66-70.
3. Salivary fluoride levels following application of fluoride varnish or fluoride rinse / W.S. Eakle [et al.] // *Community Dent. Oral. Epidemiol*. 2004. V. 32. P. 462-469.
4. Salivary fluoride concentrations following applications of bioadhesive tablets and mouthrinses / N. Vivien-Castioni [et al.] // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2000. V. 49. P. 27-33.
5. Fluoride concentration in saliva after consumption of a dinner meal prepared with fluoridated salt / J. Hedman [et al.] // *Caries Res*. 2004. V.40. P. 158-162.
6. El Mallakh B.F., Sarkar N.K. Fluoride release from glass-ionomer cements in de-ionized water and artificial saliva // *Dent. Mater*. 1990. V.6. P. 118-122.
7. Kocijan A., Merl D.K., Jenko M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. P. 776–783.
8. 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. V. 597. P. 171-177.
9. Моросанова Е.И., Беяков М.В., Золотов Ю.А. Кремний-титановые ксерогели: получение и использование для определения аскорбиновой кислоты и полифенолов // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. С. 17-23.
10. Моросанова Е.И., Беяков М.В., Золотов Ю.А. Кремний-титановые ксерогели: твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение пероксида водорода в дезинфицирующих средствах // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. С. 186-190.
11. Morosanova E.I. Silica and silica–titania sol–gel materials: Synthesis and analytical application // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 114-122.
12. Using silica-titania xerogels for solid phase spectrophotometric determination of fluoride in oral hygiene products /

M.A.Morosanova [et al.] // *Curr. Anal. Chem*. 2015. V. 11. P. 291-299.

13. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для определения фторид- и хлорид-ионов / Е.И. Моросанова [и др.] // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56. С. 320-326.

## REFERENCES

1. Rakhmanin Iu.A., Kir'ianova L.F., Mikhailova R.I. [Cavities and fluor: the role of water factor, problems and solutions]. *Vestnik Rossiiskoi Akademii meditsinskikh nauk* [Annals of the Russian Academy of Medical Sciences], 2001, no. 6, pp. 34-39 (in Russian).
2. Campus G., Rosaria M., Carboni L.R. Fluoride concentration in saliva after use of oral hygiene products. *Caries Res*, 2003, vol. 37, pp. 66-70. doi: 10.1159/000068220
3. Eakle W.S., Featherstone J.D.B., Weintraub J.A., Shain S.G., Gansky S.A. Salivary fluoride levels following application of fluoride varnish or fluoride rinse. *Community Dent Oral Epidemiol*, 2004, vol. 32, pp. 462-469. doi: 10.1111/j.1600-0528.2004.00185.x.
4. Vivien-Castioni N., Gurny R., Baehni P., Kaltsatos V. Salivary fluoride concentrations following applications of bioadhesive tablets and mouthrinses. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2000, vol. 49, pp. 27-33. doi: 10.1016/S0939-6411(99)00041-7.
5. Hedman J., Sjöman R., Sjöström I., Twetman S. Fluoride concentration in saliva after consumption of a dinner meal prepared with fluoridated salt. *Caries Res*, 2004, vol. 40, pp. 158-162. doi: 10.1159/000091064.
6. El Mallakh B.F., Sarkar N.K. Fluoride release from glass-ionomer cements in de-ionized water and artificial saliva. *Dent Mater*, 1990, vol. 6, pp. 118-122. doi: 10.1016/S0109-5641(05)80041-7.
7. Kocijan A., Merl D.K., Jenko M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, pp. 776-783. doi: 10.1016/j.corsci.2010.11.010.
8. 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, vol. 597, pp. 171-177. doi: 10.1016/j.aca.2007.06.029.
9. Morosanova E.I., Belyakov M.V., Zolotov Yu.A. Silicon–titanium xerogels: synthesis and application to the determination of ascorbic acid and polyphenols. *J. Anal Chem*, 2012, vol. 67, pp. 14-20. doi: 10.1134/S1061934812010108.
10. Morosanova E.I., Belyakov M.V., Zolotov Yu.A. Silica–titania xerogels: solid phase spectrophotometric and field test determination of hydrogen peroxide in disinfectants. *J Anal Chem*, 2012, vol. 67, pp. 151-155. doi: 10.1134/S1061934812020086.
11. Morosanova E.I. Silica and silica–titania sol–gel materials: Synthesis and analytical application. *Talanta*, 2012, vol. 102, pp. 114-122. doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.043.
12. Morosanova M.A., Morosanova E.I., Anisimov D.I., Zolotov Yu.A. Using silica-titania xerogels for solid phase spectrophotometric determination of fluoride in oral hygiene products. *Curr Anal Chem*, 2015, vol. 11, pp. 291-299. doi: 10.2174/1573411011666150422235146.
13. Morosanova E.I., Velikorodnyi A.A., Myshlyakova O.V., Zolotov Yu. A. Indicator tubes and indicator powders for determining fluoride and chloride ions. *J. Anal Chem*, 2001, vol. 56, pp. 284-289. doi: 10.1023/A:1009418909736.