УДК 543.554.6 doi: 10.25750/1995-4301-2026-3-039-047

Проточно-инжекционное ионометрическое определение фторидов в биологических объектах с применением автоматической установки «Титрион»

© 2026. Д. Б. Петренко[1, 2], к. х. н., доцент, А. В. Ерёмина[1], студент,
Н. В. Васильев[1], д. х. н., профессор, Е. В. Аристархова[2], аспирант,
[1]Государственный университет просвещения,
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, д. 10а, стр. 2,
[2]Геологический институт Российской академии наук,
119017, Россия, г. Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 1,
e-mail: aristarkhova_lisa@mail.ru

В статье представлена проточно-инжекционная методика определения фтора в биологических объектах с ионометрическим детектированием аналитического сигнала. Описаны возможности применения автоматического потенциометрического титратора «Титрион», позволяющего проводить управляемое дозирование раствора и регистрировать электродвижущую силу электродной системы для выполнения проточно-ионометрических измерений в комбинации со специально сконструированной измерительной ячейкой. Ячейка представляет собой смонтированный в едином пластиковом корпусе инжектор, позволяющий вводить пробу при помощи микрошприца, камеру смешивания, и камеры для рабочего электрода и электрода сравнения. Подобраны оптимальные условия выполнения измерений: скорость прохождения раствора через ячейку, параметры перемешивания пробы с буферным раствором, найден наиболее рациональный способ построения градуировочного графика. Успешно проведена апробация методики на стандартном образце состава фторапатита, а также образцах почечных камней и зубной эмали человека, раковины моллюска (*Viviparus viviparus* L.), переведённых в раствор обработкой соляной кислотой. Разработанная методика позволяет проводить экспрессное определение фтора в биологических объектах, используя малое количество исследуемого вещества (10–20 мг) с абсолютным пределом обнаружения 10 нг в объёме анализируемого раствора 1–25 мкл. Диапазон определения концентрации фторид-иона составил 30–500 нг в анализируемом объёме пробы. Относительная погрешность измерения для диапазона измеряемых концентраций не превышает ± 10 % отн. Предлагаемый подход к выполнению анализа перспективен для разработки методик микроопределения иодид-, нитрат-, хлорид- и других анионов в биологических пробах и объектах окружающей среды.

Ключевые слова: фториды, проточно-инжекционный анализ, биологические объекты, ионометрия.

Flow-injection ionometric fluorides detection in biological objects using automatic device “Titrion”

© 2026. D. B. Petrenko[1, 2] ORCID: 0000-0003-0640-5159, A. V. Eremina[1],
N. V. Vasiliev[1] ORCID: 0000-0002-8215-6687, E. V. Aristarkhova[2] ORCID: 0009-0002-3826-9446,
[1]Federal State University of Education
bld. 2, 10a, Radio St., Moscow, Russia, 105005,
[2]Geological Institute, Russian Academy of Sciences,
1, 7, Pyzhevsky Lane, Moscow, Russia, 119017,
e-mail: aristarkhova_lisa@mail.ru

The paper presents a flow-injection technique for ionometric fluorine detection in biological objects. The possibilities of automatic potentiometric titrator “Titrion” application, which allows carrying out controlled dosing of the solution and registering the electromotive force of the electrode system to perform flow ionometric measurements in combination with a specially designed measuring cell, are described. The cell consists of a single plastic housing containing an injector for sample injection with a micro syringe, a mixing chamber, and chambers for the working electrode and reference electrode. The optimum conditions for measurements were selected: the rate of solution passage through the cell, the parameters of mixing the sample with buffer solution, the most rational way of plotting the calibration graph was found. The method of standard fluorapatite composition was successfully tested, as well as samples of kidney stones and tooth enamel from humans and mollusks (*Viviparus viviparus* L.) shells, transferred into solution by treatment with hydrochloric acid. The

developed technique allows carrying out fluorine express determination in biological objects using a small amount of the test substance (10–20 mg) with an absolute detection limit of 10 ng in 1–25 μL of the analyzed solution. The range of fluoride ion concentration detection was 30–500 ng in the analyzed sample. The relative measurement error for the range of measured concentrations does not exceed ±10 % rel. The proposed approach to the analysis is promising for the development of methods for iodide-, nitrate-, chloride- and other anions micro-detection in biological samples and environmental objects.

Keywords: fluorides, flow injection analysis, biological objects, ionometry.

Проблемы техногенного распространения соединений фтора и вопросы их действия на биологические системы постоянно находятся в центре внимания современной экологии, что нашло отражение в ряде обзорных работ последних лет [1, 2]. Основными источниками выбросов фторсодержащих соединений являются предприятия по выплавке алюминия [3, 4], производству силикатных материалов, добыча и переработка фосфорных [5] и редкометальных руд [6], автомобильный транспорт [7].

Фтор является элементом с двойственной биологической ролью, неоптимальное поступление которого оказывает существенное негативное влияние на состояние организма человека. При недостатке фторидов возрастает риск возникновения кариеса. Избыточные количества фтора вызывают возникновение зубного и скелетного флюорозов [8], заболевания щитовидной железы [9], почек [10] и приводят к снижению умственных способностей у детей [11, 12], что обусловливает необходимость контроля его концентраций в зубной эмали [13], почечных камнях [14], тканях животных [15–17], слюне, крови и других биосубстратах при выполнении медико-биологических исследований.

Как показывает рассмотрение публикаций последних лет [18–21], для определения фтора в биологических объектах наиболее широкое применение получили ионометрические микрометоды, основанные на применении предложенного ещё в 1966 г. лантанфторидного электрода [22], благодаря своей доступности и надёжности. Наряду с ионометрией для анализа биообъектов находят применение ионная хроматография [23, 24] и капиллярный электрофорез [25].

Ионометрические микрометоды определения фтора можно разделить на две группы. Методы первой группы базируются на адаптации промышленно выпускаемых ионселективных электродов для выполнения измерений в микромасштабе. Известны методики микроопределения фторид-иона [26, 27], в которых 0,020–0,050 мл исследуемого раствора помещают между вертикально расположенными на одной оси фторид-селективным электродом и электродом сравнения либо погружают электроды в пробу, находящуюся в углублении специально изготовленной тефлоновой пластинки [28]. Описан ионометрический метод определения фторид-иона в пробах объёмом 0,050 мл с использованием двух виал, соединённых солевым мостиком, при этом фторид-селективный электрод помещают в виалу с пробой, а электрод сравнения – в виалу с буферным раствором [29]. Недостатками описанных методов являются неудобство применения в серийном анализе и риск механического повреждения мембраны электрода, что приводит к его выходу из строя.

Методы второй группы основаны на применении фторид-селективного электрода в качестве детектора в проточно-инжекционном анализе. Достоинствами проточно-инжекционных методов определения фторидов является их высокая экспрессность и возможность работы с малыми объёмами проб (0,005–0,010 мл) [30, 31]. Вместе с тем следует отметить, что применение проточно-инжекционных анализаторов в рутинном анализе биологических объектов весьма ограничено из-за отсутствия доступного стандартного оборудования, хотя в ряде работ и применены анализаторы заводского изготовления [32]. Установки для ионометрических измерений в потоке, предложенные в большинстве работ по определению фторидов, являются довольно сложными изделиями, сконструированными с применением узлов различных производителей (насос для подачи фонового раствора, блок регистрации) и нестандартного оборудования (система перемешивания образца, блок ввода пробы, детектор).

Настоящая работа посвящена разработке проточного ионометрического микрометода определения фтора в биологических объектах (твёрдых тканях организмов и их производных – зубной эмали и почечных камней животных, костей, раковин моллюсков) с использованием доступного оборудования и минимальным применением нестандартных деталей.

Материалы и методы исследования

Аппаратура. Для определения фторид-иона использовали электродную систему, состоящую из фторид-селективного электрода «ЭЛИТ-221» и вспомогательного хлорид-серебряного электрода «ЭВЛ-1М4». Регулирование скорости подачи раствора проводили с применением автоматического потенциометрического титратора «Титрион» производства ООО «Эконикс-Эксперт». Регистрацию потенциала фторидного электрода проводили с помощью pH-метра/иономера «Эксперт 001», входящего в состав титратора, с применением компьютерной программы регистрации данных «Эксперт 00х» (версия 26.03.2018). Высоты и площади пиков на кривых зависимостей электродвижущей силы (ЭДС) от времени или массы раствора, пропущенного через ячейку, определяли при помощи программы «CHROMuLAN» (версия 0.91). Для взятия навесок использовали весы аналитические «Pioneer PA214» («Ohaus», США) с точностью измерения $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г.

Реагенты. В работе использовали реактивы марки «х.ч.». Растворы готовили на бидистиллированной воде. Рабочие растворы фторид-иона готовили разбавлением стандартного раствора фторида натрия, приготовленного по [33]. В растворе-носителе для измерений применяли буферный раствор состава (г/л): хлорид натрия (NaCl, х.ч.) – 5,85; цитрат натрия 3-замещённый 5,5-водный ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$, ч.д.а.) – 0,36; ацетат натрия 3-водный ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ч.д.а.) – 10,20; кислоту уксусную (CH^3COOH, х.ч.) – 1,50, представляющий собой буферный раствор (соответственно ГОСТ 4386-81), разбавленный в 10 раз. Для ввода пробы использовали микрошприц «SPEC 80208» объёмом 25 мкл («Hamilton», США). Для контроля правильности анализа использовали международный стандартный образец фторапатита SARM-32 («Mintek», ЮАР), содержащий 2,40 ± 0,23 % фтора. Макрокомпонентный состав образца (масс. %): P_2O_5 – 39,96; CaO – 54,44; CO_2 – 1,61; MgO – 0,50; SrO – 0,52; Fe_2O_3 – 0,14.

Обработку полученных данных осуществляли при помощи программы exp2pr.exe, входящей в стандартную комплектацию «Титриона». Данные сохраняли в виде текстового файла с расширением «.DAT», полученный файл открывали при помощи программы CHROMuLAN (версия 0.91), предназначенной для обработки хроматографических данных, размечали границы пиков и в автоматическом режиме находили их высоты и площади. Построение градуировочных зависимостей в координатах «высота пика» и «площадь пика» проводили в программе MS Excel.

Результаты и обсуждение

Конструкция проточно-ионометрической установки. В настоящей работе предлагается использовать для выполнения проточно-ионометрических измерений автоматический потенциометрический титратор «Титрион» производства ООО «Эконикс-Эксперт» [34]. Титратор представляет собой модульную систему в виде расположенных на корпусе устройств, позволяющую проводить управляемое дозирование раствора из расположенного на весах стакана в ёмкость с анализируемым раствором, расположенную на магнитной мешалке, при помощи перистальтического насоса. Основную управляющую функцию выполняет иономер «Эксперт-001», разработанный специально для работы в составе автоматического титратора, к которому подключены весы, позволяющие контролировать расход раствора по убыли его массы в стакане, перистальтический насос и электродная система. Таким образом, титратор «Титрион» содержит все необходимые для проточно-ионометрических измерений узлы, за исключением ячейки для электродов.

Ячейка для электродов была сконструирована на основе технического решения, предложенного в работе [35] для проточного определения сульфид-иона. В отличие от прототипа, сконструированная нами ячейка имеет камеру для рабочего электрода диаметром 10 мм вместо полости, в которую помещается электрод в форме таблетки с осевым отверстием. Это позволяет использовать для выполнения измерений электроды заводского изготовления, которые при необходимости легко заменять. Ячейка представляет собой смонтированный в едином пластиковом корпусе инжектор, позволяющий вводить пробу при помощи микрошприца, камеру смешивания, и камеры для рабочего электрода и электрода сравнения (рис. 1).

Ячейку помещали на магнитную мешалку потенциометрической установки и при помощи перистальтического насоса подавали в неё буферный раствор (рис. 2).

Оптимизация условий изменения. Использование системы «Титрион» для проточно-

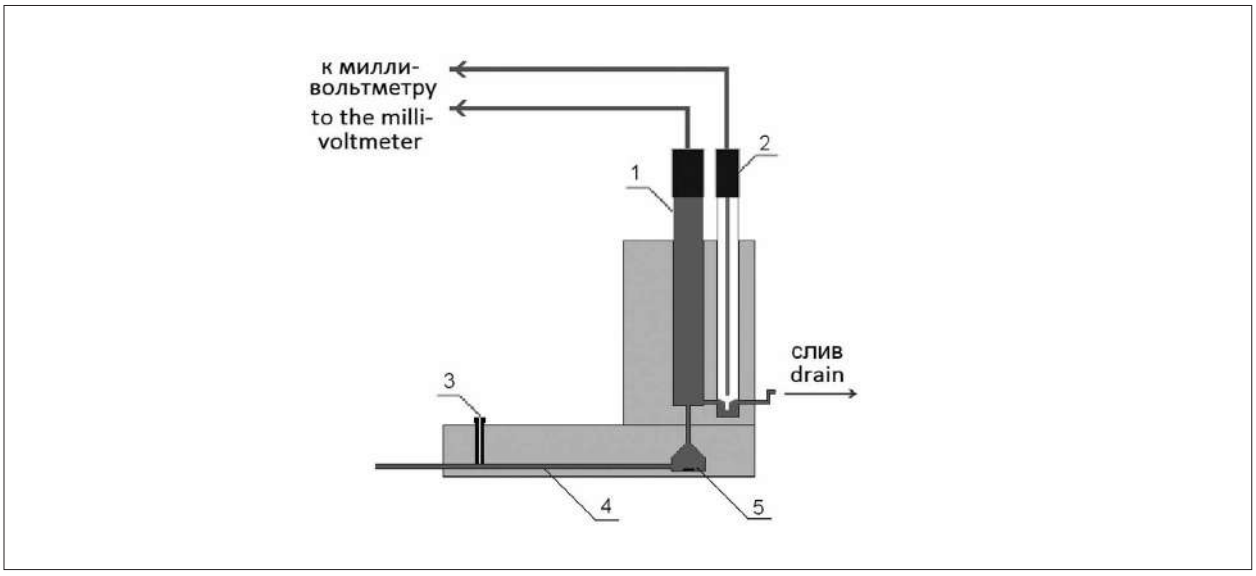

Рис. 1. Устройство ячейки для проточно-ионометрического определения фторид-иона.
1 – фторид-селективный электрод, 2 – хлорид-серебряный электрод сравнения, 3 – порт для ввода пробы, 4 – канал подачи раствора, 5 – камера смешивания с якорем магнитной мешалки
Fig. 1. Cell device for flow ionometric detection of fluoride ion.
1 – fluoride-selective electrode, 2 – silver chloride reference electrode, 3 – port for sample input, 4 – solution supply channel, 5 – mixing chamber with magnetic stirrer anchor

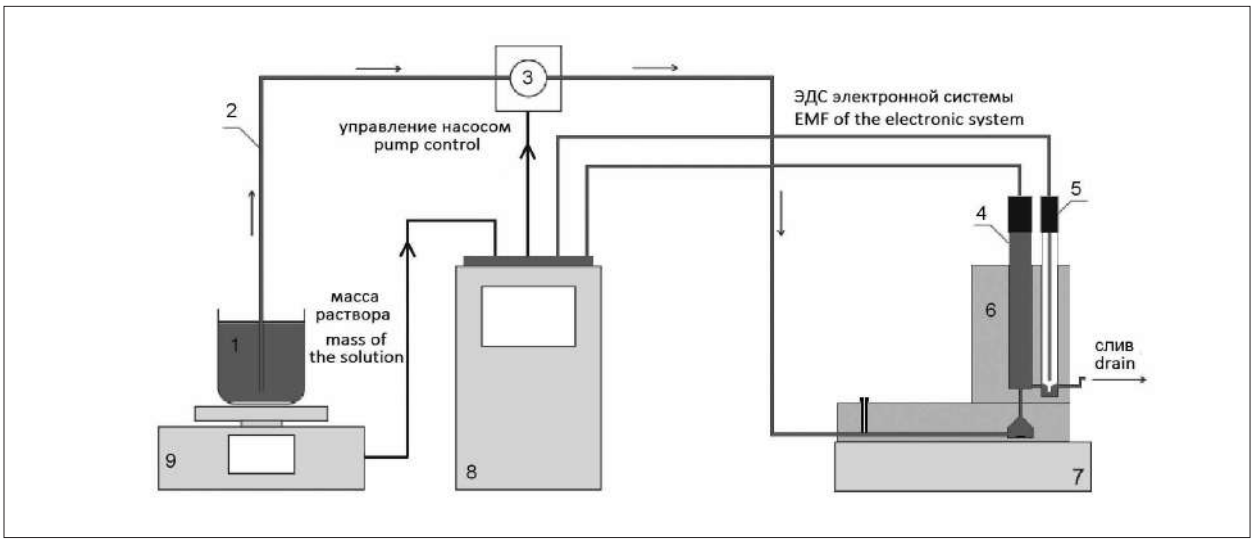

Рис. 2. Схема проточно-инжекционной системы для определения фторид-иона:
1 – стакан с буферным раствором, 2 – трубка насоса, 3 – перистальтический насос, 4 – фторид-селективный электрод, 5 – хлорид-серебряный электрод сравнения, 6 – проточная ячейка, 7 – магнитная мешалка, 8 – анализатор «Эксперт-001», 9 – весы
Fig. 2. Scheme of flow-injection system for fluoride ion detection.
1 – beaker with buffer solution, 2 – pump tube, 3 – peristaltic pump, 4 – fluoride-selective electrode, 5 – silver chloride reference electrode, 6 – flow cell, 7 – magnetic stirrer, 8 – analyzer "Expert-001", 9 – scales

ионометрических измерений позволяет получать зависимости ЭДС электродной системы от времени (1) и от объёма раствора, прошедшего через измерительную ячейку (2), что позволяет использовать в качестве аналитического сигнала высоты и площади пиков на графиках зависимостей:

$$E = f(t) \quad (1),$$

$$E = f(V_{\text{раствора}}) \quad (2),$$

Форму аналитического сигнала при введении в ячейку различных количеств фторид-иона иллюстрируют рисунки 3 и 4.

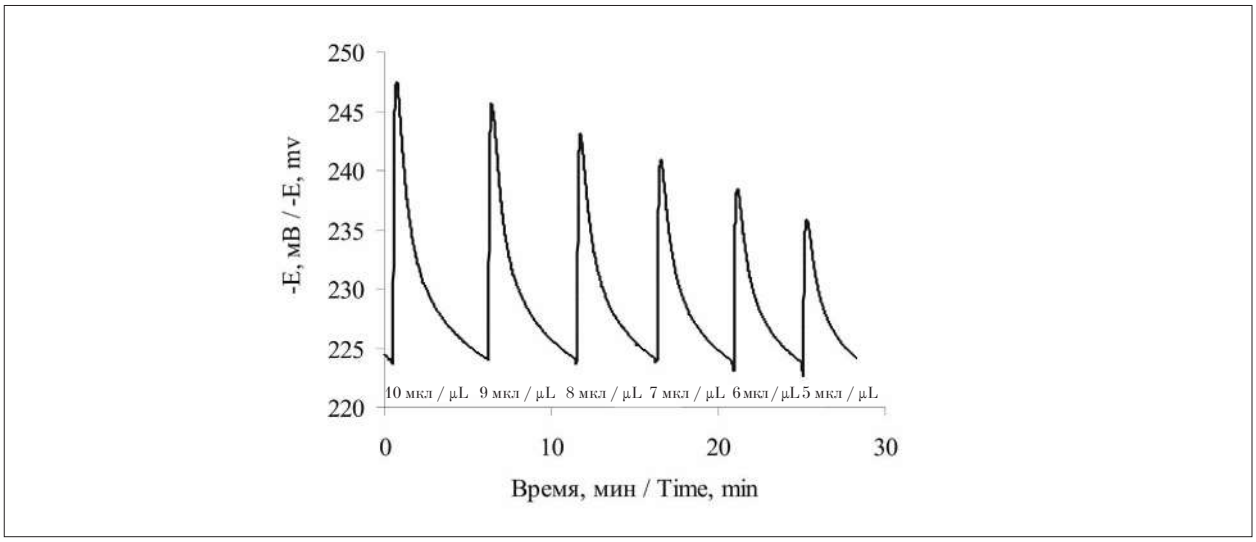

Рис. 3. Зависимость ЭДС электродной системы от времени при введении различных объёмов раствора с c(F-) = 20 мг/л
Fig. 3. Time dependence of the electrode system EMF when injecting different volumes of solution with c(F-) = 20 mg/L

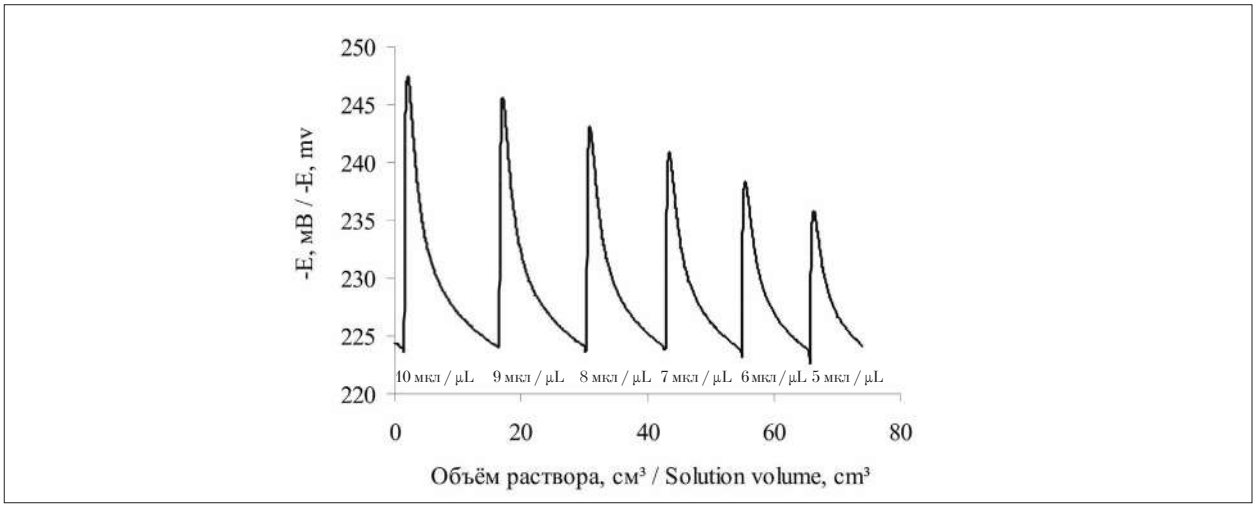

Рис. 4. Зависимость ЭДС электродной системы от объёма раствора, прошедшего через ячейку при введении различных объёмов раствора с c(F-) = 20 мг/л
Fig. 4. Dependence of EMF of the electrode system on the volume of solution passed through the cell when injecting different volumes of solution with c(F-) = 20 mg/L

В предварительных экспериментах установлено, что использование амплитуды пиков как аналитического сигнала приводит к меньшим погрешностям измерений, чем использование их площадей (R^2 составляет 0,992 и 0,985 соответственно), поэтому при построении градуировочных зависимостей использовали именно амплитуду.

Градуировочные зависимости для определения фторид-иона, полученные путём ввода в ячейку одинаковых объёмов (25 мкл) растворов с концентрацией фторид-иона 1–20 мг/л и путём ввода разных объёмов (2–25 мкл) раствора с концентрацией фторид-иона 20 мг/л линейны и практически идентичны (рис. 5а, б). Таким образом, отсутствует необходимость приготовления серии градуировочных растворов, что позволяет повысить экспрессность анализа.

В проточной ячейке проводили измерения для различных скоростей подачи раствора (100, 150, 200 усл. ед.), которые задавали программно с помощью анализатора «Эксперт 001». Из рисунка 6 видно, что градуировочные графики линейны в диапазоне до содержаний фторид-иона 500 нг/25 мкл. Скорости пропускания раствора через ячейку 250 усл. ед. соответствует наибольший наклон градуи-

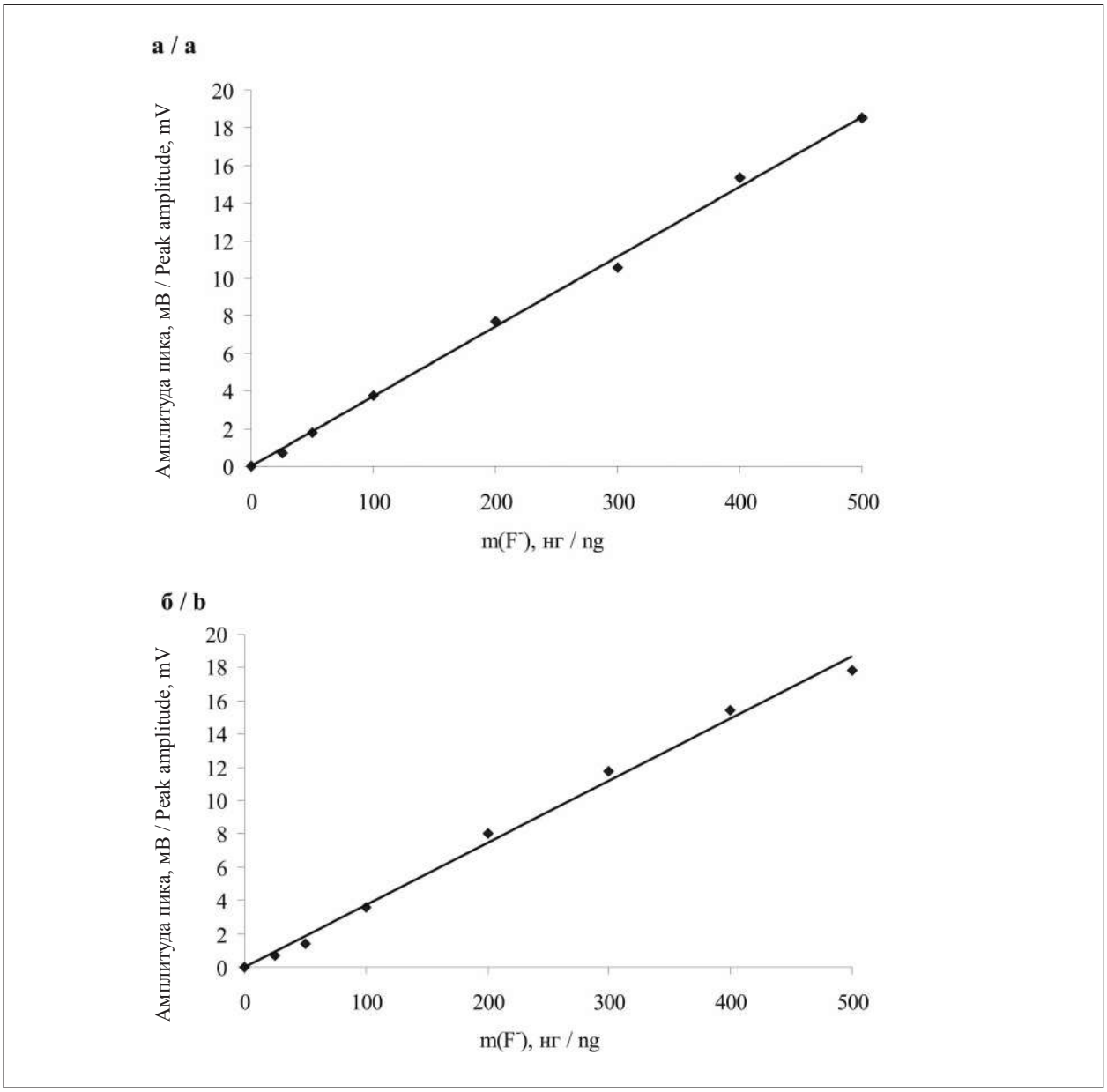

Рис. 5. Влияние способа введения градуировочного раствора на высоту пиков.
Градуировка построена путём введения: а) растворов (25 мкл) с разной концентрацией фторид-иона;
б) разных объёмов растворов (2,5–25 мкл) с концентрацией фторид-иона 20 мг/л
Fig. 5. Calibration dependence of fluoride ion content on peak amplitude.
Graduation is constructed by injecting: a – solutions (25 μL) with different fluoride ion content,
b – different volumes of solutions (2.5–25 μL) with fluoride ion content of 20 mg/L

ровочного графика, а, следовательно, и наибольшая чувствительность. Кроме того, при этой скорости время регистрации одного пика уменьшается с 4 до 1,5 мин.

Изучение влияния интенсивности перемешивания вводимой пробы с буферным раствором в смесительной камере ячейки показало, что наиболее воспроизводимые результаты наблюдаются при скоростях перемешивания 900–1200 об./мин. Определению фторид-иона не мешают, по крайней мере, 250-кратные концентрации ионов Ca^{2+}, Fe^{3+} и Al^{3+}, наличие которых потенциально способно приводить к получению заниженных результатов определения фторид-иона за счёт образования малорастворимых или устойчивых комплексных соединений.

Метрологические характеристики разрабатываемой методики. Предел обнаружения фторид-иона, рассчитанный по 3σ-критерию, составил 10 нг, а диапазон определения концентрации фторид-иона составил 30–500 нг в анализируемом объёме пробы (1–25 мкл). Относительная погрешность измерения для

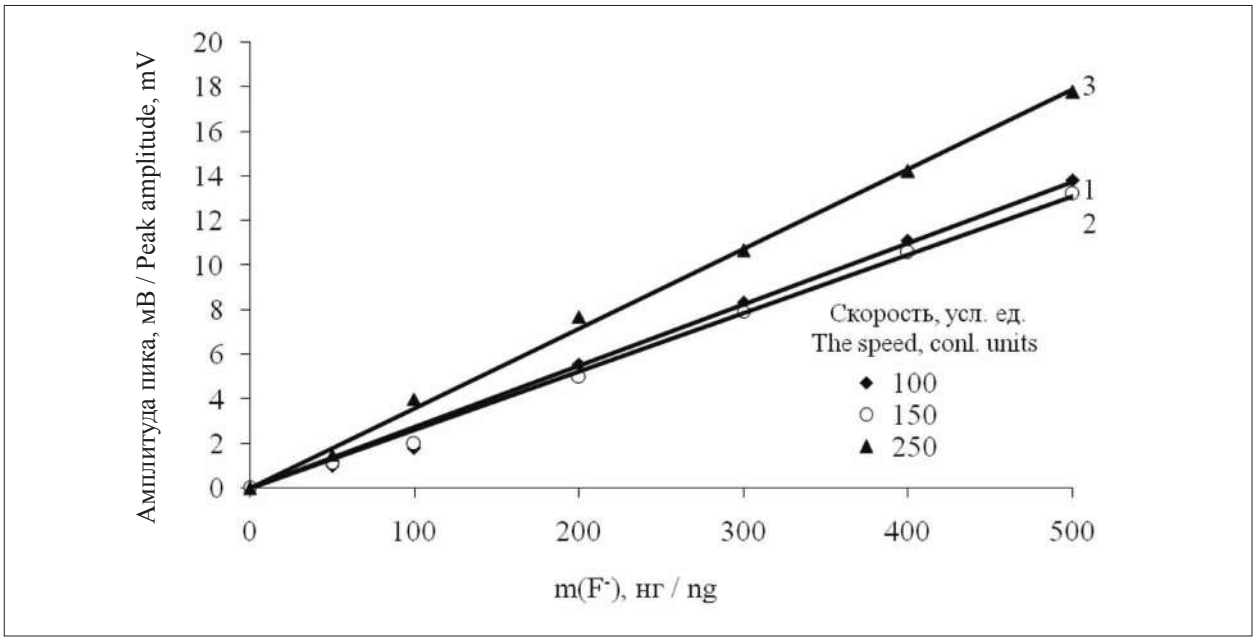

Рис. 6. Зависимость высот пиков от количества введённого фторид-иона при скоростях (усл. ед.) пропускания раствора через ячейку: 1) 100; 2) 150; 3) 250
Fig. 6. Dependence of peak heights on the amount of injected fluoride ion at different flow rates of the solution through the cell. Flow rate of the solution, conl. units: 1) 100; 2) 150; 3) 250

Таблица / Table

Результаты определения фтора в стандартном образце состава фторапатита и реальных биологических объектов (n = 5, P = 0,95) / Fluoride detection in a standard sample of fluorapatite composition and biological objects (n = 5, P = 0.95)

Проба / Sample	Содержание фтора, мг/кг Fluorine content, mg/kg
Стандартный образец SARM-32 (заявленное содержание фтора 24000 ± 2300 мг/кг) / SARM-32 standard sample (declared fluoride content 24,000 ± 2,300 mg/kg)	22800 ± 800
Зубная эмаль (проба 1) / Tooth enamel (sample 1)	1250 ± 150
Зубная эмаль (проба 1) + добавка стандартного раствора фторида 1000 мг/кг / Tooth enamel (sample 1) + addition of standard fluoride solution 1000 mg/kg	2300 ± 170
Зубная эмаль (проба 2) / Tooth enamel (sample 2)	2200 ± 210
Почечные камни (проба 1) / Kidney stones (sample 1)	< 100
Почечные камни (проба 2) / Kidney stones (sample 2)	900 ± 70
Почечные камни (проба 2) + добавка стандартного раствора фторида 1000 мг/кг / Kidney stones (sample 2) + addition of standard fluoride solution 1000 mg/kg	1920 ± 120
Раковина моллюска *Viviparus viviparus* L. *Viviparus viviparus* L. shell	2700 ± 250
Раковина моллюска *V. viviparus* + добавка стандартного раствора фторида 1000 мг/кг / *V. viviparus* shell + addition of standard fluoride solution 1000 mg/kg	3800 ± 310

диапазона измеряемых концентраций не превышает ±10 % отн.

Апробация методики на реальных объектах. Методика испытана на стандартном образце состава фторапатита SARM-32, а также реальных образцах почечных камней, зубной эмали человека и раковины моллюска *Viviparus viviparus* L. Для перевода в раствор навеску образца массой 10–20 мг, взвешенную с точностью ±0,2 мг растворяли в пластиковой пробирке при комнатной температуре в 0,20 мл концентрированной соляной кислоты, доводили буферным раствором до определённого объёма (1–25 мл в зависимости от содер-

жания фтора) и вводили аликвотную часть полученного образца в проточную систему. Для увеличения точности приготовления малых объёмов растворов их разведение выполняли гравиметрическим методом. Результаты представлены в таблице.

Представленные данные (табл.) демонстрируют высокую точность определения фтора в различных биологических матрицах, что подтверждается анализом международного стандартного образца фторапатита SARM-32 (аттестовано 24000 ± 2300 мг/кг фтора, получено 22800 ± 800 мг/кг фтора) и результатом анализа твёрдых тканей организмов и их производных методом добавок. Относительная погрешность измерения для диапазона измеряемых концентраций не превышает ±10 % отн.

Одной из возможных областей применения предложенного в настоящей работе проточно-ионометрического метода определения содержания фторид-иона является его использование при анализе широкого диапазона биологических объектов и объектов окружающей среды – горных пород, руд, а также объектов, расположенных вблизи источников фторидного загрязнения (почвы, донные отложения, растения).

Заключение

В результате проведённых исследований предложен подход, позволяющий с применением серийно выпускаемого потенциометрического титратора «Титрион» и специальной ячейки проводить проточно-инжекционное определение фторид-иона с ионометрическим детектированием в биологических объектах. Область применения предлагаемого подхода к выполнению проточно-ионометрических измерений не ограничивается определением фторид-иона. Аналогичный подход, по всей видимости, может оказаться полезен для микроопределения и других ионов – иодидов, нитратов, хлоридов и др. Разработанная методика позволяет проводить экспрессное определение фтора в биологических объектах, используя малое количество исследуемого вещества (10–20 мг) с абсолютным пределом обнаружения 10 нг в анализируемом объёме пробы (1–25 мкл).

Авторы выражают глубокую признательность за поддержку и ценные консультации к.х.н. Надежде Валентиновне Корсаковой (ГЕОХИ РАН).

Исследование выполнено в рамках реализации государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации (KFRF-2026-0026; рег. № 1025112100002-1-5.3.1; Тема: «Научно-методическое обоснование совершенствования системы подготовки педагогических кадров по профилям математика, физика, химия, биология, география в вузах Министерства просвещения в условиях интеграции науки и образования»).

References

1. Gornostaeva E.A., Fuks S.L. The effect of fluorinated compounds on living organisms (review) // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 1. P. 14–24 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-1-014-024

2. Kozvonin V.A., Kutyavina T.I., Ashikhmina T.Ya. Perfluorocarbon compounds as potential environmental and human health risks: a review // Theoretical and Applied Ecology. 2025. No. 2. P. 6–15 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2025-2-006-015

3. Nikiforova V.A., Vardanyan M.A., Lapina S.F. Chemical and ecological-biological characteristics of fluorine in the environment // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki. 2021. V. 1. P. 245–250 (in Russian).

4. Evdokimova G.A., Mozgova N.P. Comparative estimation of soil and plant pollution in the impact area of air emissions from an aluminium plant after technogenic load reduction // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No 4. P. 64–68 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-4-064-068

5. Lieberman R.N., Izquierdo M., Córdoba P., Palmerola N.M., Querol X., de la Campa A.M.S., Font O., Cohen H., Knop Y., Torres-Sánchez R., Sánchez-Rodas D., Muñoz-Quiros C., de la Rosa J. The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications // Sci. Total Environ. 2020. V. 700. Article No. 134444. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134444

6. Krasavtseva E.A., Kaganovich N.I. Geoecological assessment of fluorine contamination of environmental components in the zone of influence of an abandoned rare-metal mine in the Murmansk region // Ecology and Industry of Russia. 2024. V. 28. No 10. P. 66–71 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2024-10-66-71

7. Petrenko D.B., Korsakova N.V., Vasiliev N.V. Accumulation of fluorine-containing compounds in soils of roadside territories in the Moscow Region // Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 1. P. 52–59 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-1-052-059

8. Agalakova N.I., Gusev G.P. Effect of inorganic fluorine on living organisms of different phylogenetic level // J. Evol. Biochem. Phys. 2011. V. 47. No. 5. P. 393–406. doi: 10.1134/S002209301105001X

9. Barberio A.M., Hosein F.S., Quiñonez C., McLaren L. Fluoride exposure and indicators of thyroid functioning in the Canadian population: implications for community water fluoridation // J. Epidemiol. Commun. Health. 2017. V. 71. No. 10. P. 1019–1025. doi: 10.1136/jech-2017-209129

10. Jiménez-Córdova M.I., Cárdenas-González M., Aguilar-Madrid G., Sanchez-Peña L.C., Barrera-Hernandez Á., Domínguez-Guerrero I.A., González-Horta C., Barbier O.C., Del Razo L.M. Evaluation of kidney injury biomarkers in an adult Mexican population environmentally exposed to fluoride and low arsenic levels // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2018. V. 352. P. 97–106. doi: 10.1016/j.taap.2018.05.027

11. Tang Q.Q., Du J., Ma H.H., Jiang S.J., Zhou X.J. Fluoride and children's intelligence: a meta-analysis // Biol. Trace Elem. Res. 2008. V. 126. P. 115–120. doi: 10.1007/s12011-008-8204-x

12. Trivedi M.H., Verma R.J., Chinoy N.J., Patel R.S., Sathawara N.G. Effect of high fluoride water on intelligence of school children in India // Fluoride. 2007. V. 40. No. 3. P. 178–183.

13. Carvalho M.L., Karydas A.G., Casaca C., Zarkadas C., Paradellis T., Kokkoris M., Nsouli B., Chinha A.S. Fluorine determination in human healthy and carious teeth using the PIGE technique // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2001. V. 179. No. 4. P. 561–567. doi: 10.1016/S0168-583X(01)00684-X

14. Hering F., Briellmann T., Seiler H., Rutishauser G. Fluoridation of drinking water: Effects on kidney stone formation // Urol. Res. 1985. V. 13. No. 4. P. 175–178. doi: 10.1007/BF00261819

15. Kierdorf U., Kierdorf H. Temporal variation of fluoride concentration in antlers of roe deer (*Capreolus capreolus*) living in an area exposed to emissions from iron and steel industry, 1948–2000 // Chemosphere. 2003. V. 52. No. 10. P. 1677–1681. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00443-0

16. Droganova T.S., Polikarpova L.V., Petrenko D.B., Vasilev N.V. Acid phosphatase activity in the hepar of a river snail (*Viviparus viviparus*) under the influence of fluoride ion // Bulletin of the Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2014. No. 5. P. 14–19 (in Russian).

17. Palczewska-Komsa M., Kalisińska E., Kosik-Bogacka D.I., Łanocha N., Budis H., Baranowska-Bosiacka I., Gutowska I., Chlubek D. Fluoride accumulation in dog bones // Fluoride. 2014. V. 47. No. 2. P. 98–108.

18. Jáudenes-Marrero J.R., Paz-Montelongo S., Hardisson A., Rubio C., Cerdán-Pérez S., Gutiérrez-Fernández Á.J. Fluoride exposure from consumption of some animal-based foods in an outermost region of Europe // J. Food Compos. Anal. 2024. V. 133. Article No. 106395. doi: 10.1016/j.jfca.2024.106395

19. Yokoyama Y., Kano K., Kondo Y., Miyahara Y., Miyazaki K., Abe T. Fluoride ion-selective electrode for organic solutions // Anal. Chem. 2021. V. 93. No. 45. P. 15058–15062. doi: 10.1021/acs.analchem.1c03064

20. Mondal N.K. Diagnosis of fluorosis by analysis of fluoride content in body fluids using ion selective electrode method // Adv. Exp. Med. Biol. 2021. V. 1306. P. 121–127. doi: 10.1007/978-3-030-63908-2_9

21. Zhang C., Aarts M.G.M., van der Ent A. A simple and low-cost method for fluoride analysis of plant materials using alkali extraction and ion-selective electrode // Plant Methods. 2025. V. 21. No. 1. Article No. 98. doi: 10.1186/s13007-025-01412-6

22. Frant M.S., Ross J.W.Jr. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution // Science. 1966. V. 154. No. 3756. P. 1553–1555. doi: 10.1126/science.154.3756.1553

23. Yusenko E.V., Kapsargin F.P., Nesterenko P.N. Determination of fluoride ions in urinary stones by ion chromatography // J. Anal. Chem. 2014. V. 69. No. 5. P. 474–479. doi: 10.1134/S1061934814050128

24. Hu K.K., Huang W., Su Y.H., Hu R.Z. Simultaneous determination of fluorine and iodine in urine by ion chromatography with electrochemical pretreatment // Chin. Chem. Lett. 2009. V. 20. No. 12. P. 1483–1486. doi: 10.1016/j.cclet.2009.05.030

25. Guimarães I.C., Rezende C.C., Fracassi da Silva J.A., Pereira de Jesus D. Simultaneous determination of free fluoride and monofluorophosphate in toothpaste by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // Talanta. 2009. V. 78. No. 4–5. P. 1436–1439. doi: 10.1016/j.talanta.2009.02.041

26. Durst R.A., Taylor J.K. Modification of the fluoride activity electrode for microchemical analysis // Anal. Chem. 1967. V. 39. No. 12. P. 1483–1485. doi: 10.1021/ac60256a033

27. Brambilla E., Felloni A., Fadini B.L., Strohmenger C.L. A simplified micromethod for fluoride analysis // Arch. Oral Biol. 1998. V. 43. No. 10. P. 819–823. doi: 10.1016/s0003-9969(98)00060-0

28. Tyler J.E., Poole D.F. The rapid measurement of fluoride concentrations in stored human saliva by means of a differential electrode cell // Arch. Oral Biol. 1989. V. 34. No. 12. P. 995–998. doi: 10.1016/0003-9969(89)90058-7

29. Petrenko D.B., Dmitrieva V.Yu., Gazarov R.A., Vasil'ev N.V. Potentiometric micromethod for the determination of fluoride ion in natural objects // Fluorine Notes. 2018. V. 3 (118). Article No. 1–2. doi: 10.17677/fn20714807.2018.03.01

30. Hara H., Yabuuchi K., Higashida M., Ogawa M. Determination of free and total fluoride in rain water using a continuous-flow system equipped with a fluoride ion-selective electrode detector // Anal. Chem. Acta. 1998. V. 364. No. 1–3. P. 117–123. doi: 10.1016/S0003-2670(98)00169-X

31. Santos J.R., Lapa R.A., Lima J.L. Development of a tubular fluoride potentiometric detector for flow analysis: evaluation and analytical applications // Anal. Chem. Acta. 2007. V. 583. No. 2. P. 429–436. doi: 10.1016/j.aca.2006.10.020

32. Flow chemical analysis // Problems of analytical chemistry / Ed. Yu.A. Zolotov. Moskva: Nauka, 2014. 428 p. (in Russian).

33. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical-analytical works. Moskva: Nauka, 1964. 398 p. (in Russian).

34. Orlitskaya A.O., Shorin S.V., Zaitsev N.K., Yuritsyn V.V. Application of the automatic weighing titrator "Titrion" for the analysis of tap water // Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. 2013. No. 5. P. 16–20 (in Russian).

35. Korsakova N.V., Kokina T.A., Sushchevskaya T.M., Varshal G.M. Potentiometric determination of sulfide sulfur in solutions filling inclusions in minerals // Geokhimiya. 1991. V. 29. No. 1. P. 46–56 (in Russian).