

Anorganische und organische Fluor-Verbindungen – Wenn Chemie nicht gleich Chemie ist

Teil 1: Fluorid (anorganisches Fluor)

Maik Rudloff, Monika Strozynska, Katrin Schuhen

Wasser 3.0

Der Anteil von Fluor in der Lithosphäre beträgt 0,08 %, womit es zu den am häufigsten vorkommenden Halogenen gehört. Durch seine hohe Reaktivität kommt Fluor im natürlichen Zustand meist in Mineralien wie z. B. Flussspat (CaF_2), Kryolith (Na_3AlF_6) oder Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$) als Fluorid-Anion vor [1].

Werden bei Kohlenwasserstoffverbindungen die Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt, erlangen diese organischen Verbindung wegen der starken Kohlenstoff-Fluor-Bindung (C-F: 489 kJ/mol, vgl. C-H: 413 kJ/mol, C-C: 348 kJ/mol) einzigartige Eigenschaften, sodass in den letzten Jahrzehnten mit der Organofluorchemie eine eigene Sparte im Bereich Forschung und Entwicklung entstanden ist [2]. Zu dieser Sparte zählen auch die Gruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC), die bei chemischer und thermischer Stabilität beständig gegenüber UV-Licht und Verwitterung sind. Während das Fluorid-Ion selbst als reaktives Teilchen (Anion) wirkt, so ist das Fluor kovalent an das Kohlenstoffatom gebunden, womit die Reaktivität von Organofluorverbindungen von den organischen funktionellen Gruppen am Molekül abhängt.

Möchte man somit die Umweltauswirkungen von Fluorverbindungen untersuchen, so muss man zwischen anorganischen Fluor (Fluorid-Anion) und von Menschen synthetisierten Organofluorverbindungen (z. B. PFC) unterscheiden.

Anorganisches Fluorid

Obwohl Fluorid-Anionen natürlich in der Umwelt vorkommen und essenziell für

Pflanzen, Tiere und Menschen sind, stellen Grundwasserverunreinigung mit Fluoriden (F^-) eines der ernsthaften Probleme weltweit dar [3]. Anorganisches Fluorid gelangt durch die Verwitterung von fluorhaltigen Mineralien, vulkanische Gase und in Gebieten mit hoher geothermaler Aktivität auf natürlichem Wege in die Umwelt [4–6]. Anthropogene Eintragungspfade von Fluorid-Ionen in die Umwelt stellen fluoridhaltige Abwässer und Abgase in der industriellen Produktion von Keramik, Halbleitern, Galvanik, Eisenverarbeitung etc. dar (siehe Abbildung 1) [6–8]. Die Fluorid-Konzentration industrieller Abwässer liegt bei Konzentrationen von 10 bis 1000 mg/l und somit höher als im natürlichen Wasser [9]. Industrielle Abgase können sowohl gasförmige (z. B. HF , SiF_4 , F_2 und H_2SiF_4) als auch feste Fluorverbindungen (z. B. CaF_2 , NaF und Na_2SiF_6) enthalten, die mit dem Regen in

den Wasserkreislauf gelangen [6]. Eine weitere anthropogene Emissionsquelle entsteht durch die Zugabe von Fluorid in das Trinkwasser zur zahnmedizinischen Prophylaxe, z. B. in den USA [10].

Über den Wasserkreislauf gelangen die Fluorid-Ionen schlussendlich in die Nahrungskette, wo sie durch das Trinkwasser, die Nahrung (sowohl pflanzliche als auch tierische Lebensmittel), aber auch durch fluorhaltige Medikamente und Kosmetika durch den Menschen aufgenommen werden können [12]. Die Maximalkonzentration der Aufnahme von Fluorid für den Menschen beträgt nach WHO-Richtlinien 1,5 ppm, die minimal erforderliche Konzentration ungefähr 0,5 ppm [11].

Akute Fluoridvergiftung führt beim Menschen zu Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, Bauchschmerzen und Parästhesie. Eine tägliche Aufnahme von mehr als 20 mg

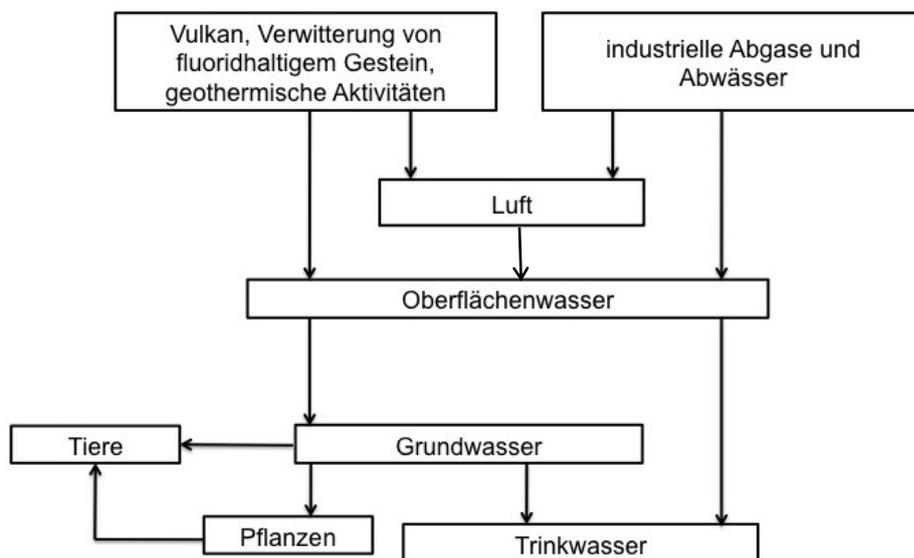


Abb. 1: Eintragungspfade von Fluorid-Ionen in die und Verbreitung von Fluorid-Ionen in der Umwelt (eigene Darstellung).

führt zur Fluorose, die in mehr als 20 Industrie- und Entwicklungsländern endemisch auftaucht, darunter die USA, China, Japan, Neuseeland und Indien (siehe Tabelle 1) [13,14].

Kinder können bei der Aufnahme von zu viel Fluorid während der Entwicklungsphase eine Dentalfluorose entwickeln. D. h., dass die Zahnschmelzbildung gestört wird, welche sich in kleinen weißen Flecken auf den Zähnen (milde Form) oder in Flecken, Sprenkeln oder Löchern an den betroffenen Zähnen (schwere Form) äußert. Betroffen sind sowohl die Milch- als auch die bleibenden Zähne. Bei der Skelettfluorose baut sich Fluor in die mineralische Matrix des Knochens ein und schwächt durch die Bildung von Calciumfluorid die Knochenstruktur.

Weiterhin führt eine chronische Aufnahme von Fluoriden u. a. zu Muskelfaserdegeneration, geringen Hämoglobin-Wert und Depression sowie zu Änderungen der funktionellen Mechanismen in Leber, Niere sowie des Nervensystems und zerstört rund 60 Enzyme. Die gleichen Effekte werden auch bei Tieren beobachtet, die fluoridhaltiges Wasser trinken [13].

Analytische Methoden zum Nachweis von Fluorid-Ionen in Wasser

Für diesen Zweck ist am häufigsten eine fluoridselektive Elektrode (F-ISE) im Einsatz. Die Nachweisgrenze liegt normalerweise im Bereich von 20 µg/l oder 10^{-6} mol/dm³. [19] Es gibt viele veröffentlichte Forschungen über die Verwendung dieser Methode für wässrige Proben, zum Beispiel Trinkwasser und Regenwasser [20,21]. Ionen, die einen Komplex mit Fluorid bilden, können zu Problemen bei der Messung führen. Deswegen ist die Anwendung von Maskierungsmitteln oft unvermeidbar [22–24].

Andere elektroanalytische Methoden, basierend auf Voltammetrie anstelle von Potentiometrie, wurden ebenfalls veröffentlicht. In den letzten 5 Jahren wurden jedoch nur sehr wenige Methoden für Wasserproben vorgestellt.

Tab. 1: Fluoridkonzentrationen in Grund- und Trinkwasser in verschiedenen Ländern.

Land, Gegend	Quelle	Fluoridkonzentration	Referenz
USA, Cleveland, Ohio	Fluorzugabe in das Trinkwasser	0,8-1,3 mg/l (Trinkwasser)	[10]
Kenia	vulkanische Aktivitäten und chemische Verwitterung	0,1-25 mg/l (Grundwasser)	[15]
China	fluorreiche Mineralien und Gesteine	2,5-10,3 mg/l (Grundwasser)	[16]
Brasilien	Phosphatdünger und industrielle Abfälle	0,1-4,79 mg/l (Grundwasser)	[17]
Pakistan, Punjab	Phosphatdünger und Kohleverbrennung	0,11-22,8 mg/l (Grundwasser)	[18]
Indien	fluorhaltige Gesteine	0,44-11,3 mg/l (Grundwasser)	[12]

Mao et al. präsentierten eine neue Festphasenmikroextraktion (SPME) Apatit-Beschichtung mit selektiver Adsorptionsfähigkeit für Fluorid-Ionen [25]. Ein indirekter voltammetrischer Nachweis wurde mit $K_3Fe(CN)_6$ als Indikator durchgeführt.

Culková et al. schlugen eine indirekte voltammetrische Methode mit Bor-dotierter Diamantelektrode zum Nachweis von Fluoriden in Trinkwasser auf Basis von $[FeF_6]^{3-}$ -Komplexen vor [26].

Trotz der Einfachheit, Robustheit und der niedrigen Kosten der ionenselektiven Elektrode ist die Chromatographie immer noch die wichtigste Technik für die Messung von Fluorid. Drei Arten dieser Trenntechnik (kombiniert mit verschiedenen Detektionsmethoden) werden für die F-Analyse angewendet: Ionenchromatographie (IC), Gaschromatographie (GC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).

Die Ionenchromatographie (IC) ist das am häufigsten eingesetzte Instrument zur Bestimmung von Fluorid in Umwelt- oder Trinkwasserproben. Diese Technik trennt Ionen und polare Moleküle und die Retention basiert auf ihrer Affinität zu dem Ionenaustauscher. Andere Parameter wie pH, Ionenstärke und Gegenionen in der mobilen Phase beeinflussen ebenfalls die Trennleistung. Während die F-ISE ausschließlich Fluorid-Ionen selektiv detektiert, ermöglicht die

Ionenchromatographie die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Ionen in einem einzigen Durchgang. Es ist definitiv ein großer Vorteil dieser Methode, jedoch kann die sehr kurze Retentionszeit von Fluorid-Ionen zu Problemen bei der Messung führen. Der Fluoridpeak liegt sehr nahe am Injektionspeak (welcher Lösungsmittel und nicht zurückgehaltene Verbindungen enthält), was den Nachweis und die Interpretation sehr schwierig macht [27].

Für die F⁻-Analyse ist eine Ionenchromatographie gekoppelt mit einem Leitfähigkeitsdetektor eine sehr häufig verwendete Kombination [28,29]. Es werden jedoch auch andere Techniken wie die Kombination mit UV/Vis-Detektoren, ICP-MS oder Fluoreszenz-Detektoren verwendet [27,30–32].

Für die Messung durch (HPLC) muss das Fluorid-Ion in die Form eines organischen Komplexes umgewandelt werden, um die Retention in der Säule und die richtige Trennung zu ermöglichen.

Canbay und Alsancak analysierten Leitungswasser und Trinkwasser in Plastikflaschen, um Spuren von Zirkonium und Fluorid zu bestimmen. Beide Analyten bildeten einen Komplex mit 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenol. Die Proben wurden unter Verwendung von SPE (Festphasenextraktion) extrahiert und die Analyse wurde mittels RP-HPLC-DAD (Reversed Phase

HPLC mit Diodenarray Detektor) durchgeführt [33].

Xu et al. beschrieben eine Methode, bei der Fluorid einen ternären Komplex mit La^{3+} und Alizarin-Komplexon bildet. Die Trennung wurde an einer RP C18-Säule mit Methanol-Wasser als mobiler Phase durchgeführt, gefolgt von einer Detektion durch einen Photodiodenarray-Detektor [34].

Die RP-HPLC mit UV-Detektion wurde auch für den Fluoridnachweis in Form von Triphenylfluorosilan nach der Derivatisierung mit Triphenylsilanol verwendet [35].

Vor der gaschromatographischen Analyse muss die Verflüchtigung von Fluorid (Derivatisierungsreaktion) durchgeführt werden. Koc et al. derivatisierten Fluorid zu Triphenylfluorosilan und verglichen drei Nachweismethoden: Flammenionisationsdetektion (FID), Elektroneneinfang-Detektion (ECD) und Massenspektrometrie (MS). Die letztgenannte Methode zeigte die beste instrumentelle Nachweisgrenze (NWG, oder englisch: LOD). Die Nachweisgrenze wurde jedoch besser mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) [36].

Kaykhani und Ghalehno schlugen die Reaktion von Fluorid mit Trimethylchlorosilan bei saurem pH-Wert vor. Zur Messung wurde die Einzeltropfen-Mikroextraktion gefolgt von GC-FID verwendet [37].

Eine andere interessante Derivatisierungsreaktion wurde von Pagliano et al. vorgeschlagen, wobei die Fluorid-Ionen mit Triethyloxoniumtetrachloroferrat(III) reagieren und gasförmiges Fluorethan bilden. Dieses gasförmige Reaktionsprodukt wurde mittels GC-MS bestimmt [38].

Es existieren eine Vielzahl an Veröffentlichungen über den Vergleich von Kapillarelektrophorese (CE) und Ionenchromatographie.

Haddad kam zu dem Schluss, dass die beiden Techniken als komplementär und nicht als kompetitiv betrachtet werden können und dass die Trennung, die in einem dieser Verfahren schwierig ist,

relativ einfach mit dem anderen erreicht werden kann [39]. Der Vergleich von CE, IC und Ionenselektiver Elektrode (ISE) von van der Hoop zeigte sehr ähnliche Fluoridkonzentrationen unter Verwendung von CE und ISE, während die durch IC erhaltenen Ergebnisse signifikant höher waren [40]. Der Grund für diesen Unterschied war wahrscheinlich das Vorhandensein von Aluminiumkationen.

Ein anderer Vergleich wurde von Oehrle unter Verwendung von Kapillarelektrophorese und indirekter UV-Detektion und Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Die Ergebnisse waren vergleichbar, jedoch wurden schnellere Analysezeiten und eine einfachere Peak-Identifizierung durch CE festgestellt [41].

Das Kapillarzonenlektrophorese-system (CZE) mit einem UV-DAD wurde erfolgreich zum Nachweis und zur Quantifizierung von Fluorid und anderen Anionen in Wasser und Abwässern mit Nachweisgrenzen zwischen 3 und 5 ppm eingesetzt [42]. Ein ähnliches Instrument wurde von Ertürk et al. zur Untersuchung der Quellen und Qualität des öffentlichen Wassersystems entwickelt [43].

Fukushi et al. entwickelten eine Kapillarzonenlektrophorese mit indirekter UV-Detektion für Meerwasserproben mittels Isotachophorese als Online-Konzentrationsverfahren [44].

Sowohl atomare als auch molekulare Spektroskopietechniken können für die Fluoridanalyse in Wasserproben angewendet werden. Der Nachweis durch Atomemissionsspektrometrie (AES) mit induktiv gekoppeltem Plasma wurde von Okamoto et al. durchgeführt [45].

Manzoori und Miyazaki verwendeten induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) für Wasserproben in Kombination mit Fließinjektion und Lösungsmittelextraktion [46]. Bei dieser Methode bildet Fluorid einen Komplex mit Lanthan/Alizarin-Komplexen und kann in Hexanol mit N,N-Diethylanilin extrahiert werden.

Bayón et al. verglichen post-column Fluorimetrie und ICP-MS-Detektoren in Kombination mit Ionenchromatographie zum Nachweis von Fluorid in natürlichen Gewässern [27]. Der ICP-MS-Nachweis erwies sich als mindestens zwei Größenordnungen empfindlicher als die Fluorid-ISE. Darüber hinaus wird diese Technik nicht durch Interferenzen von Aluminium und Eisen beeinflusst.

Üblicherweise wird die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) zur Bestimmung von Metallen verwendet. Gleisner vermaß mehrere Trinkwasserproben und Mineralwasserproben mittels Graphitrohr-AAS zur Fluorbestimmung über die molekulare Absorption von Galliummonofluorid (GaF) [47].

Ozbek und Akman ermittelten Fluorkonzentrationen in verschiedenen Wasserproben unter Verwendung der molekularen Absorption von Strontiummonofluorid (SrF), das in einem elektrothermischen Atomisator gebildet wurde [48].

Fluorid-Ionen können stabile farblose Komplexe bilden, z.B. $(\text{FeF}_6)^{3-}$. Die Bestimmung von Fluorid basiert häufig auf dem Bleichen von farbigen Komplexen mit organischen Farbstoffen, wenn Fluorid zugegeben wird (WHO 1984). Parham und Rahbar adsorbierten Spuren von Fluorid-Ionen auf magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln. Dann induzierten die extrahierten Fluorid-Ionen eine Verfärbung des $\text{Fe(III)-SCN-Komplexes}$. Die quantitative Bestimmung von Fluorid in verschiedenen Wasserproben erfolgte mittels Spektrophotometer bei $\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$ [49].

Die meisten der hier vorgestellten Detektionsmöglichkeiten von Fluorid-Ionen aus flüssigen Proben benötigen teure analytischen Geräte und erfahrenes Personal [50]. Für eine anwendungsfreundlichere und mögliche Vor-Ort-Detektion wurde bisher eine Vielzahl molekularer Sonden entwickelt, die Fluorid mittels folgender Strategien detektieren: Lewis-Säure-Koordination, Metall-Fluorid-Detektion, Anionen- π -Wechselwirkung, die Bildung von

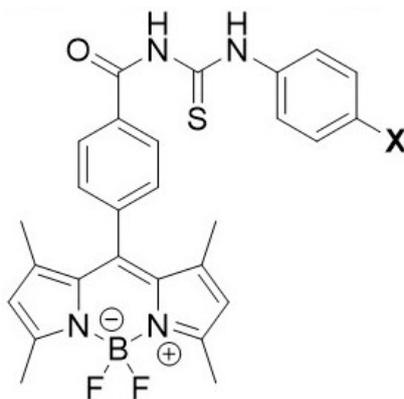
Silicium-Fluor-Bindungen oder der Aufbau einer hydrophoben Mikroumgebung um die Bindungsstellen herum [51–55].

Cho et al. stellten Naphthalin-harnstoff-derivate zur Detektion von Fluorid-Ionen her (Schema 1). Dabei binden die Fluorid-Ionen an die vier Harnstoff-Wasserstoffe, sodass es bei Anwesenheit von F^- im Absorptions- und Emissionsspektrum zu einer bathochromen Verschiebung des Maximums kommt [56,57].

Rao et al. nutzen Bordipyromethen(BODIPY)-Systeme mit Trimethylsilylethynyl-Substituenten, die in Dichlormethan unter Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) irreversibel entschützt wurden (Schema 1) [58]. Dadurch wird aus der elektronenreichen Trimethylsilylethynyl-Gruppe eine elektronenarme Ethynylgruppe durch Bildung von Trimethylfluorosilan, was eine hypsochrome Verschiebung des Absorptions- und Emissionmaximums um 20 nm zur Folge hat.

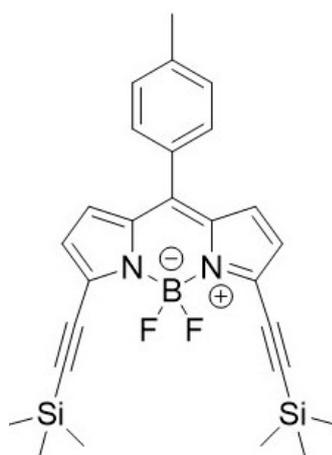
Hu et al. stellten ein silyliertes Benzothiazolhydroxyphenylbenzamid her, welches nach Abspaltung der Silylgruppe durch Fluorid-Anionen seine Fluoreszenz von blauviolett zu gelb ändert (Schema 1) [55]. Die Desilylierungsreaktionen lassen sich zwar in Wasser einsetzen, haben aber in der vergleichsweise langsamen Ansprechzeit von zehn Minuten bis mehrere Stunden ihren Nachteil. Die meisten Sensoren können jedoch nicht unter relevanten Umweltbedingungen eingesetzt werden, da das Anion und die Bindungsstelle des Sensors stark solvatisieren [59].

Ashokkumar et al. entwickelten eine Fluoridsonde auf Basis eines BODIPY-Amidothioharnstoffs (Schema 1) [59]. In DMSO/Wasser (1:1, v / v) erreichten sie durch Fluoreszenzlöschung eine Nachweisgrenze von 0,01 ppm. Zur besseren Anwendbarkeit und F^- -Vorortmessung in wässrigen Proben wurde der Fluoreszenzfarbstoff zu einem Teststreifen mit einer Nachweisgrenze von 0,2 ppm weiterentwickelt.

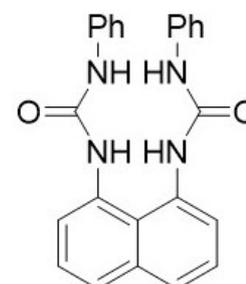


X = H, OCH₃, NO₂

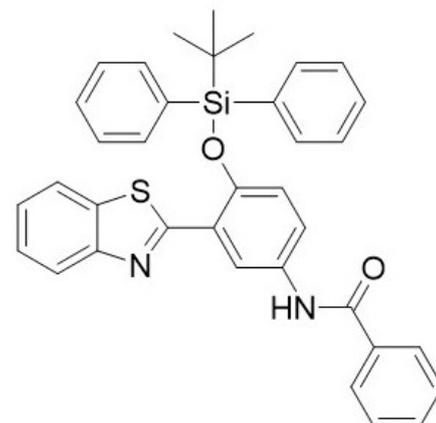
Ashokkumar



Rao



Nam



Hu

Schema 1: Verschiedene Fluoridsensoren [55,57–59].

Zusammenstellungen unterschiedlicher molekularer Sensoren für die Fluorid-detektion finden sich in den Reviews von Boens et al. sowie Cametti und Rissanen [60,61].

Entfernung von Fluorid aus Wässern

Die traditionelle Methode zur Fluoridentfernung ist Kalkung mit anschließender Ausfällung von Fluorit und wird überwiegend bei hohen Fluoridkonzentrationen in industriellen Abwässern verwendet [9,62]. Neben weiteren Fällungs- und Koagulationsprozessen durch Eisen(III) oder aktiviertes Aluminium wurden Methoden wie Ionenaustauscher, Umkehrosiose und Elektrodialyse zur Verringerung hoher Fluoridkonzentrationen in Trinkwasser untersucht [9,62]. Jedoch sind die meisten

Techniken kompliziert und kostenintensiv in ihrer Anwendung und/oder erzeugen Sekundärverschmutzungen (giftige Schlämme).

In Entwicklungsländern (z. B. Indien, Kenia, Senegal und Tansania) wird zur Reinigung von hochgradig fluoridbelasteten Wässern die Naldgonda-Technik angewendet [9,63]. Zum Wasser wird eine quantitative Menge an Alaunen, Baukalk und Bleichpulver gegeben. Im Anschluss wird das Gemisch ordentlich verrührt, ausgefällt, sedimentiert, filtriert und desinfiziert. Während der Zugabe von Baukalk und Alaunen entsteht im Wasser unlösliches, flockiges Aluminiumhydroxid, das beim Sedimentieren die Fluorid-Ionen und das Bleichpulver, welches für die Desinfizierung verwendet wird, in den Sedimentationsschlamm

mitträgt. Der Prozess selbst dauert zwei bis drei Stunden. Nachteil des Verfahrens ist der hohe Einsatz von Aluminium, der zwischen 2–7 mg/l beträgt.

Ein weiteres Feld, welches zur Entfernung von Fluorid-Ionen aus dem Wasser untersucht wurde, stellen Adsorptionsmaterialien (u. a. aktiviertes Aluminium, Aktivkohle, Calcit, Eisenhydroxid) dar [9,13,62]. Während des Adsorptionsmechanismus kann das Fluorid-Ion mit den strukturellen Elementen des Adsorbens wechselwirken oder durch Reaktionen in seine interne Struktur eingebaut werden [62]. Vorteil von Adsorptionsmethoden sind die Entfernungsraten von über 90 % und ihren geringen Kosten. Jedoch können diese nur in einem engen pH-Bereich (pH 5–6) angewendet werden. Die Anwesenheit von weiteren Anionen wie Sulfaten, Carbonaten und Phosphaten verringert die Adsorptionskapazität. Auch muss die Regeneration alle vier bis fünf Monate erfolgen [13].

Danksagung

Die Forschungsprojekte von Wasser 3.0 werden durch die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch die Bereitstellung von ZIM-Fördermitteln (Zentrales Innovationsprogramm für KMU) durchgeführt. Die Firmen abcr GmbH aus Karlsruhe und Zahnen Technik aus Arzfeld sind direkte Projekt-involvierte Industriepartner. Analytische Unterstützung bekommt Wasser 3.0 von SAS Hagmann aus Horb am Neckar und von Limbach Analytics aus Mannheim. Zusätzlich dankt Maik Rudloff der Stiftung der Deutschen Wirtschaft (sdw) für den Erhalt eines Promotionsstipendiums.

Literatur

- [1] Wiberg N, Holleman AF, Wiberg E, Fischer G. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. de Gruyter; n.d.
- [2] Schuhen K, Rudloff M, Hiller C, Duchscherer M. *Per- und polyfluorierte Chemikalien. Eintragungspfade, Akkumulationsfaktoren, Abbauege und Ansätze zur Entfernung dieser Verbindungen aus Prozessen und dem Ökosystem.* gwf-Wasser/Abwasser 2017;158:55–67.

[3] Amini M, Mueller K, Abbaspour KC, Rosenberg T, Afyuni M, Møller KN, et al. *Statistical Modeling of Global Geo-genic Fluoride Contamination in Groundwaters.* Environ Sci Technol 2008;42:3662–8.

[4] Apambire WB, Boyle DR, Michel FA. *Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana.* Environmental Geology 1997;33:13–24.

[5] Banks D, Reimann C, Røyset O, Skarphagen H, Sæther OM. *Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters.* Applied Geochemistry 1995;10:1–16.

[6] Ozsvath DL. *Fluoride and environmental health: a review.* Rev Environ Sci Biotechnol 2009;8:59–79.

[7] Reardon EJ, Wang Y. *A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters.* Environ Sci Technol 2000;34:3247–53.

[8] Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. *Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater.* Chemical Engineering Science 2003;58:987–93.

[9] Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. *Fluoride removal from water by adsorption—A review.* Chemical Engineering Journal 2011;171:811–40.

[10] Lalumandier JA, Ayers LW. *Fluoride and Bacterial Content of Bottled Water vs Tap Water.* Archives of Family Medicine 2000;9:246.

[11] WHO. *Fluoride in Drinking-Water – Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* n.d.

[12] Jagtap S, Yenkie MK, Labhsetwar N, Rayalu S. *Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water.* Chem Rev 2012;112:2454–66.

[13] Meenakshi, Maheshwari RC. *Fluoride in drinking water and its*

removal. Journal of Hazardous Materials 2006;137:456–63.

[14] Ghosh A, Mukherjee K, Ghosh SK, Saha B. *Sources and toxicity of fluoride in the environment.* Res Chem Intermed 2013;39:2881–915.

[15] Gaciri SJ, Davies TC. *The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya.* Journal of Hydrology 1993;143:395–412.

[16] Genxu W, Guodong C. *Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China.* Journal of Arid Environments 2001;49:601–14.

[17] Mirlean N, Roisenberg A. *Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate-fertilizer production emission (southern Brazil).* Environ Geochem Health 2007;29:179–87.

[18] Farooqi A, Masuda H, Kusakabe M, Naseem M, Firdous N. *Distribution of highly arsenic and fluoride contaminated groundwater from east Punjab, Pakistan, and the controlling role of anthropogenic pollutants in the natural hydrological cycle.* Geochem J 2007;41:213–34.

[19] Moritz W, Lisdat F, van der Schoot BH, de Rooij NF, van den Vlekkert HH, Ligtenberg HCG, et al. *Flow injection analysis using pH/pF ISFET combinations for determination of very low fluoride concentrations.* Sensors and Actuators B: Chemical 1993;15:223–7.

[20] Bratovic A, Odobasic A. *Determination of Fluoride and Chloride Contents in Drinking Water by Ion Selective Electrode.* Environmental Monitoring, n.d.

[21] Hara H, Huang C. *Buffer composition suitable for determining very low fluoride concentrations using a fluoride ion-selective electrode and its application to the continuous analysis of rain water.* Analytica Chimica Acta 1997;338:141–7.

[22] Borjigin S, Ashimura Y, Yoshioka T, Mizoguchi T. *Determination of Fluoride Using Ion-selective Electrodes in the*

- Presence of Aluminum. Analytical Sciences* 2009;25:1437–43.
- [23] Hosseini MS, Rahiminegad H. *Potentiometric determination of ultratrace amounts of fluoride enriched by zirconia in a flow system. J Anal Chem* 2006;61:166–71.
- [24] Kandil A-HT, Gado HS, Cheira MF, Soliman MH, Akl HMM. *Potentiality of Fluoride Determination from Egyptian Phosphogypsum Using an Ion Selective Electrode. IOSR-JAC* 2016;9:1–11.
- [25] Mao Y, Chen Y, Chu L, Zhang X. *Electrodeposited apatite coating for solid-phase microextraction and sensitive indirect voltammetric determination of fluoride ions. Talanta* 2013;115:500–5.
- [26] Culková E, Tomčík P, Švorc L, Cinková K, Chomisteková Z, Durdiak J, et al. *Indirect Voltammetric Sensing Platforms For Fluoride Detection on Boron-Doped Diamond Electrode Mediated via [FeF₆]³⁻ and [CeF₆]²⁻ Complexes Formation. Electrochimica Acta* 2014;148:317–24.
- [27] Bayón MM, Garcia AR, Alonso JIG, 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.
- [28] Haddad PR, Jackson PE, Shaw MJ. *Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. Journal of Chromatography A* 2003;1000:725–42.
- [29] Kubáň P, A. Müri M, C. Hauser P. *Application of a contactless conductivity detector to the determination of inorganic ions in ion chromatography. Analyst* 2004;129:82–6.
- [30] Binghui Z, Zhixiong Z, Jing Y. *Ion chromatographic determination of trace iodate, chlorite, chlorate, bromide, bromate and nitrite in drinking water using suppressed conductivity detection and visible detection. Journal of Chromatography A* 2006;1118:106–10.
- [31] Fernández RG, Alonso JIG, Sanz-Medel A. *Coupling of ICP-MS with ion chromatography after conductivity suppression for the determination of anions in natural and waste waters. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001;16:1035–9.
- [32] Jones P. *Development of a high-sensitivity ion chromatography method for the determination of trace fluoride in water utilizing the formation of the AlF²⁺ species. Analytica Chimica Acta* 1992;258:123–7.
- [33] Canbay HS. *Determination of Trace Amounts of Zirconium and Fluoride in Tap Water and Bottled Water Samples Using High Performance Liquid Chromatography. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* 2016;6:321–8.
- [34] Xu XR, Li HB, Gu J-D, Paeng KJ. *Determination of Fluoride in Water by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography using F⁻ -La³⁺ -Alizarin Complexone Ternary Complex. Chromatographia* 2004;59:745–7.
- [35] Musijowski J, Szostek B, Koc M, Trojanowicz M. *Determination of fluoride as fluorosilane derivative using reversed - phase HPLC with UV detection for determination of total organic fluorine. J Sep Sci* 2010;33:2636–44.
- [36] Koc M, Donten MA, Musijowski J, Xinghua Guo, Fauland A, Lankmayr E, et al. *Application of Gas Chromatography to Determination of Total Organic Fluorine after Defluorination of Perfluorooctanoic Acid as a Model Compound. Croat Chem Acta* 2011;84:399–406.
- [37] Kaykhani M, Hosseini Ghalehno M. *Rapid and sensitive determination of fluoride in toothpaste and water samples using headspace single drop microextraction- gas chromatography. Analytical Methods* 2013;5:5622–6.
- [38] Pagliano E, Meija J, Ding J, Sturgeon RE, D'Ulivo A, Mester Z. *Novel Ethyl-Derivatization Approach for the Determination of Fluoride by Headspace Gas Chromatography / Mass Spectrometry. Anal Chem* 2013;85:877–81.
- [39] Haddad PR. *Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for the determination of inorganic ions. Journal of Chromatography A* 1997;770:281–90.
- [40] van den Hoop MAGT, Cleven RFMJ, van Staden JJ, Neele J. *Analysis of fluoride in rain water comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion-selective electrode potentiometry. Journal of Chromatography A* 1996;739:241–8.
- [41] Oehrle SA. *Analysis of anions in drinking water by capillary ion electrophoresis. Journal of Chromatography A* 1996;733:101–4.
- [42] Varden L, Smith B, Bou-Abdallah F. *Detection and Quantification of Inorganic and Organic Anions in Natural, Potable, and Wastewaters in Northern New York Using Capillary Zone Electrophoresis and Indirect UV Detection. J Chromatogr Sep Tech* 2017;8.
- [43] Ertürk AS, Göde F, Bozdoğan AE. *Chemometric approach integrated with capillary electrophoresis for the investigation of public water system sources and quality. Int J Environ Sci Technol* 2017;14:2459–70.
- [44] Fukushi K, Fujita Y, Nonogaki J, Tsujimoto J, Hattori T, Inui H, et al. *Capillary zone electrophoresis determination of fluoride in seawater using transient isotachopheresis. Anal Bioanal Chem* 2018;410:1825–31.
- [45] Okamoto Y, Yasukawa N, Fujiwara T, Iwamoto E. *Determination of fluoride ion in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with tungsten boat furnace vaporiser. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2000;15:809–11.
- [46] Manzoori JL, Miyazaki A. *Indirect inductively coupled plasma atomic emission determination of fluoride in water samples by flow injection solvent extraction. Anal Chem* 1990;62:2457–60.
- [47] Gleisner H, Welz B, Einax JW. *Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium*

mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2010;65:864–9.

[48] Ozbek N, Akman S. *Method development for the determination of fluorine in water samples via the molecular absorption of strontium monofluoride formed in an electrothermal atomizer. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2012;69:32–7.

[49] Parham H, Rahbar N. *Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. Talanta* 2009;80:664–9.

[50] Gleisner H. *Die Bestimmung des Nichtmetalls Fluor mit High-Resolution-Continuum Source-Molekülabsorptionspektrometrie (HR-CS-MAS) 2011.*

[51] Hudnall TW, Kim Y-M, Bebbington MWP, Bourissou D, Gabbai FP. *Fluoride Ion Chelation By a Bidentate Phosphonium/Borane Lewis Acid. J Am Chem Soc* 2008;130:10890–1.

[52] D. Beer P, P. Cormode D, J. Davis J. *Zinc metalloporphyrin-functionalised nanoparticle anion sensors. Chemical Communications* 2004;0:414–5.

[53] Best MD, Tobey SL, Anslyn EV. *Abiotic guanidinium containing receptors for anionic species. Coordination Chemistry Reviews* 2003;240:3–15.

[54] Guha S, Saha S. *Fluoride Ion Sensing by an Anion- π Interaction. J Am Chem Soc* 2010;132:17674–7.

[55] Hu R, Feng J, Hu D, Wang S, Li S, Li Y, et al. *A Rapid Aqueous Fluoride Ion Sensor with Dual Output Modes. Angewandte Chemie International Edition n.d.;49:4915–8.*

[56] Cho EJ, Ryu BJ, Lee YJ, Nam KC. *Visible Colorimetric Fluoride Ion Sensors. Org Lett* 2005;7:2607–9.

[57] Cho EJ, Moon JW, Ko SW, Lee JY, Kim SK, Yoon J, et al. *A New Fluoride Selective Fluorescent as Well as Chromogenic Chemosensor Containing a Naphthalene Urea Derivative. J Am Chem Soc* 2003;125:12376–7.

[58] Rao MR, Mobin SM, Ravikanth M. *Boron-dipyrromethene based specific chemodosimeter for fluoride ion. Tetrahedron* 2010;66:1728–34.

[59] Ashokkumar P, Weißhoff H, Kraus W, Rurack K. *Fluorometrischer Nachweis von Fluorid in wässriger Lösung mittels Teststreifen und einem BODIPY-Wasserstoffbrückenrezeptor-Konjugat. Angew Chem* 2014;126:2257–61.

[60] Boens N, Leen V, Dehaen W. *Fluorescent indicators based on BODIPY. Chemical Society Reviews* 2012;41:1130–72.

[61] Cametti M, Rissanen K. *Recognition and sensing of fluoride anion. Chem Commun* 2009;0:2809–29.

[62] Mohapatra M, Anand S, Mishra BK, Giles DE, Singh P. *Review of fluoride removal from drinking water. Journal of Environmental Management* 2009;91:67–77.

[63] Ayoob S, Gupta AK. *Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2006;36:433–87.