

Methoden zur Bestimmung von Fluorid-Ionen in Zahnpasten

III. Trennung der Ionen in Gegenwart großer Mengen
von Aluminium-Verbindungen.

M. HERPOL-BORREMANS** , M. HANOCQ*
und M.-O. SCHMITZ-MASSE** .

Synopsis: A method is proposed for the separation of fluoride ions in toothpastes, which contain large amounts of aluminium compounds. The method involves distillation with superheated steam in a specially designed and fabricated apparatus. This technique has been validated during the examination of all types of toothpastes.

* Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie (Professeur L. Molle).
Institut de Pharmacie, Université libre de Bruxelles, Campus Plaine, C. P. 205/1,
1050 Bruxelles.

** Ministère de la Santé Publique.
Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie (Professeur Dr. Lafontaine)
14, rue J. Wytsman, 1050 Bruxelles.
Département Pharma-Toxicologie

Einleitung

Im Verlauf einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, daß die Bestimmung von Aluminiumfluorid, nach der Abtrennung des Anions durch Mikrodifusion, nicht quantitativ ist (1). Daraufhin haben wir eine Methode zur Bestimmung von Fluor-Ionen in Zahnpasten erarbeitet, die für alle Arten von Fluor-Verbindungen anwendbar ist (2). Hierfür empfehlen wir die Methode von Willard und Winter (3), die bei Gegenwart von Perchlorsäure in einer erprobten Spezialapparatur von ganz bestimmter Bauart ausgeführt wird (2). Ziel der vorliegenden Studie ist es, eine neue Methode der Trennung vorzuschlagen, die allgemeiner anwendbar ist als die vorhergehende, da sie von der Zusammensetzung des Präparates nicht beeinflußt wird und selbst in Gegenwart großer Mengen von Aluminiumoxid anwendbar ist; eine Substanz übrigens, die als Schleifmittel bei bestimmten Typen von Zahnpasten gebraucht wird. Obwohl zwei Bestimmungs-Methoden — eine potentiometrische (Lanthan-Fluorid-Membran-Elektrode) und eine spektrofotometrische (Komplex des Cer-III-alizarinkomplexon) — beschrieben wurden, die sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Genauigkeit als gleichwertig erwiesen haben (2), entschieden wir uns für die zweitgenannte bei den folgenden Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Apparaturen und Reagenzien

Apparatur

Sie ist bereits früher beschrieben worden (2).

Reagenzien

Außer den Reagenzien, die im Verlauf der beiden ersten Teile (1,2) gebraucht wurden, werden noch folgende angewendet:

Phosphorsäure Merck P. A. mind. 85%.

Antischaum Nalco 40-BO-3 Benelux Chemicals.

Die verschiedenen Ergebnisse, die man nach der spektrofotometrischen Bestimmung der Ionen im Destillat erhielt, sind auf der Tabelle I dargestellt. Deren Analyse zeigt klar, daß die Zersetzung des Musters durch die Perchlorsäure zu deutlich niedrigeren als den theoretischen Resultaten führt (~ 50%). Da der Fehler bei etwa 8% liegt, sind die Ergebnisse kaum reproduzierbar.

Tabelle 1
Microdestillation von Fluorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumoxid. Einfluß der verwendeten Säuren.
 (Die Zusammensetzung des untersuchten Gemisches steht im Anhang.)

Verwendete Säure: HClO ₄				Verwendete Säure: H ₃ PO ₄			
g Versuchs- probe	Theorie µg F ⁻	gefunden µg F ⁻	gefunden % F ⁻	g Versuchs- probe	Theorie µg F ⁻	gefunden µg F ⁻	gefunden % F ⁻
1,0032	450,7	244,6	54,3	0,9939	446,5	441,5	98,9
0,9949	446,9	222,2	49,7	1,0081	452,9	444,5	98,1
1,0065	452,2	269,3	59,5	0,9765	438,7	420,5	95,9
1,0423	468,3	244,9	52,3	0,7405	332,7	330,0	99,2
% F ⁻ gefunden 53,9 S* = 4,1				% F ⁻ gefunden 98,0 S* = 1,2			

S* : Standard-Abweichung

Anders verhält es sich, wenn man Phosphorsäure verwendet: unter diesen Bedingungen sind die Resultate befriedigend, die Messungen genau und wiederholbar. Unsere Arbeit hat sich daraufhin mit der Bestimmung von Fluor in zwei Zahnpasten befaßt, die wir selbst hergestellt hatten (siehe Anhang). Die eine enthielt 20%, die andere 50% Aluminiumoxid. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in der Tabelle II zusammengefaßt. Ihr Studium erweist, daß die Phosphorsäure-Methode völlig den Erwartungen entspricht, und bestätigt, daß die Trennung auch in Gegenwart großer Mengen von Aluminium quantitativ bleibt. Allenfalls könnte man noch anmerken, daß bei Anwesenheit von 50% Oxid der gefundene Prozentsatz von Fluor gegenüber der Theorie leicht erhöht ist: die Standard-Abweichung erreicht 2%; diesen Unterschied erklären wir mit den Schwierigkeiten, die wir bei der Zubereitung einer solchen Paste hatten, da deren feste Konsistenz die Homogenisation behinderte.

Die Verwendung von Phosphorsäure stellt dennoch ein Problem dar, und zwar in Bezug auf die Wahl der Antischaummittel, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Im allgemeinen empfehlen die meisten Autoren, wie übrigens wir selbst in den vorangehenden Arbeiten [1, 2], die Anwendung entweder von Octanol oder auch von Oleyl-Alkohol. Nun werden aber in Anwesenheit der verwendeten Säure die Phosphor-Ester, die sich im Verlauf der Reaktion bilden, durch den Wasserdampf mitgerissen; sie verstopfen das zentrale Ablaufrohr des Kühlers und behindern so den gleichmäßigen Weitergang der Analyse. Um diesen Übelstand zu beseitigen, schlagen wir die Anwendung des Anti-Schaummittels vor, das unter dem Namen NALCO 40-BO-3 im Handel ist, dessen genaue chemische Zusammensetzung uns aber nicht bekannt ist.

Tabelle II
Bestimmung von Fluor-Ionen in einer Zahnpasta mit hohem Aluminiumoxid-Gehalt
 [Microdestillation in Gegenwart von H₃PO₄; Spektrophotometrie.]

Zahnpaste I* 50% Al ₂ O ₃ ; Theorie 127,2 mg F ⁻ -% g			Zahnpaste II* 20% Al ₂ O ₃ ; Theorie 126,4 mg F ⁻ -% g		
Versuchs- probe in g	mg F ⁻ -% g gefunden = x	x-Theorie mg F ⁻ -% g	Versuchs- probe in g	mg F ⁻ -% g gefunden = x	x-Theorie mg F ⁻ -% g
0,9360	134,9 135,4	+ 7,7 + 8,2	0,5471	128,1 128,9	+ 1,7 + 2,5
1,0214	138,8 138,8	+ 11,6 + 11,6	0,5253	127,5 126,6	+ 1,1 + 0,2
0,5496	131,0 130,5	+ 3,8 + 3,3	0,6194	126,6 127,5	+ 0,2 + 1,1
0,6080	133,1 134,4	+ 5,9 + 7,2	0,7153	126,2 126,9	- 0,2 + 0,7
0,5372	134,6 135,9	+ 7,4 + 8,7	0,6266	124,5 124,9	- 1,9 - 1,5
0,6309	130,4 130,4	+ 3,2 + 3,2	0,6372	127,9 127,9	+ 1,5 + 1,5
Ergebnis	m̄g F ⁻ -% g : 134,0 S** = 2,9		Ergebnis	m̄g F ⁻ -% g : 126,9 S** = 1,4	

* Die genaue Zusammensetzung der untersuchten Zahnpasten steht im Anhang.
 ** S = Standard-Abweichung

Zusammenfassung

Die Methode der Abtrennung von Fluor-Ionen durch Mikrodestillation in Anwesenheit von Phosphorsäure in einer Apparatur bestimmter Bauart eignet sich besonders gut zur Auffindung und Bestimmung dieser Ionen in einer Zahnpaste, die viel Aluminiumoxid enthält.

Anhang

Zusammensetzung der von uns hergestellten Mischung und der zwei analysierten Zahnpasten.

Hergestellte Mischung

Natriumsulfat, wasserfrei 50,0050 g — Aluminiumoxid 50,0043 g — Natriumfluorid 0,0995 g — Indigocarmin 0,0931 g.

Zahnpaste I

Natriummonofluorphosphat (95,71%) 1,0071 g — Aluminiumoxid 50,01 g — Sorbit (Subst.) 17,53 g — Natriumdodecylhydrogensulfat 2,30 g — Natriummonohydrogenphosphat, Dihydrat 0,59 g — Natriumbenzoat 0,84 g — Natriumsaccharinat 0,02 g — Phenol 0,01 g — Carraghen 1,29 g — Indigotine 0,02 g — destilliertes Wasser ad 100,0 g.

Zahnpaste II

Natriummonofluorphosphat (97,71%) 1,008 g — Aluminiumoxid 20,00 g — gefällte Kreide 16,00 g — Sorbit (Subst.) 17,53 g — Natriumdodecylhydrogensulfat 2,06 g — Natriummonohydrogenphosphat, Dihydrat 0,49 g — Natriumbenzoat 0,97 g — Natriumsaccharinat 0,01 g — Phenol 0,02 g — Carraghen 1,32 g — Indigocarmin 0,02 g — destilliertes Wasser ad 100,0 g.

Literatur

- [1] Hanocq, M., Schmitz-Masse M. O. und Herpol-Borremans M., Methoden zur Bestimmung von Fluoridionen in Zahnpasten I. Studium der Trennung der zu bestimmenden Ionen durch Mikrodiffusion, **J. Soc. Cosmet. Chem.** **27**, 533-541 (1976)
- [2] Hanocq, M., Schmitz-Masse M. O. und Herpol-Borremans M., Methoden zur Bestimmung von Fluoridionen in Zahnpasten. II. Untersuchung der Trennung der zu bestimmenden Ionen mit Hilfe der Wasserdampfdestillation, **J. Soc. Cosmet. Chem.** **27**, 593-605 (1976).
- [3] Willard, W. H. and Winter, O. B., Volumetric method of determination of fluorine, **Ind. Chem. Anal. Ed.**, **5**,7 (1933).
- [4] Hanocq, M., Contribution à l'étude analytique de dérivés fluorés Applications à l'analyse pharmaceutique, 1971 (Ed. Arscia Bruxelles).
- [5] Hanocq, M. et Molle, L., Etude sur le dosage spectrophotométrique direct de l'ion fluorure à l'aide du complexe cérium(III)-alizarinecomplexon, **Analyt. Chim. Acta**, **40**, 13 (1968).
- [6] Hanocq, M. et Molle, L., Dosage par spectrophotométrie dans l'ultraviolet à l'aide des chélates cérium (III)-alizarinecomplexon et lanthane-(III)-alizarinecomplexon, en présence de diméthylsulfoxyde, **Analyt. Chim. Acta**, **42**, 349 (1968).