

Methoden zur Bestimmung von Fluoridionen in Zahnpasten

II. Studie zur Trennung der zu bestimmenden Ionen durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf

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

Synopsis — **Methods for the Determination of Fluoride Ions in Toothpastes. II: Study of the Separation of the Ionic Species of Interest with the Aid of Super-heated Systems.** — In the first part of this study the conditions for the separation of fluoride ion in toothpastes are examined. The method which depends on the codistillation of hexafluorosilicic acid with super-heated steam, which is generated in a suitable apparatus, has proved itself useful. The procedure is independent of the method of preparation of the toothpaste and of the type of fluoride derivative present in the product. The second part is a comparison of two assay procedures. The first one — a spectrophotometric procedure — utilizes formation of a complex between cerium***, alizarin, Complexon, and fluoride. The other — a potentiometric assay — depends on the use of a lanthanum fluoride membrane electrode. From the point of view of sensitivity, reproducibility, and precision the two methods are comparable.

Einleitung

Im Verlauf des ersten Teils der vergleichenden Arbeit (1) haben wir gezeigt, daß die Bestimmung des Aluminiumfluorids nach seiner Abtrennung vom Anion durch Mikrodifffusion nicht quantitativ war.

Unser Ziel bei der Inangriffnahme dieser neuen Arbeit ist es, eine brauchbare Bestimmungsmethode von Fluoridionen in Zahnpasten vorzuschlagen, und

* Laboratoire de Chimie Analytique, Chimie Pharmaceutique inorganique et de Toxicologie (Professeur L. Molle). Institut de Pharmacie, Université Libre de Bruxelles, Campus de la Plaine, 1050 Bruxelles.

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

zwar ganz gleich, welches Fluor-Derivat verwendet wird und welcher Art die Zusammensetzung des kosmetischen Präparates ist, die dem Bearbeiter sehr oft unbekannt ist.

Um das zu erreichen, benutzten wir die Trennungsmethode von Willard und Winter (2), die darin besteht, mit Hilfe eines Wasserdampfstromes Hexafluorkieselsäure überzutreiben, die durch Einwirkung einer starken Mineralsäure (HCl, ClQ_4 , H_2SO_4) in Gegenwart von Kieselsäure auf das Fluoridion erhalten wird. Das so isolierte Fluorid wird dann im Destillat bestimmt.

Sehr viele Bearbeiter nehmen ihre Zuflucht zu dieser Technik (3 bis 6). Sie erfordert eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen, vor allem eine konstante Einstellung der Destillationstemperatur auf ungefähr $135\text{--}140^\circ$. Um Nachteile zu vermeiden, haben wir eine Apparatur benutzt, die auf das von J. M. Icken und B. M. Blank (7) und von R. Truhaut (8) vorgeschlagene Gerät zurückgeht.

Nach Vergleich der beiden Trennungsmethoden, die wir studiert haben, Destillation und Mikrodiffusion, betrachten wir nachfolgend diese zwei Bestimmungsmethoden.

Die erste, spektrophotometrische, basiert auf der Bildung des Komplexes Cerium(III)-Alizarin-complexon-fluorid in Anwesenheit einer 25 %igen wäßrigen Dimethylsulfoxidlösung; diese empfindliche und spezifische Methode war schon Gegenstand früherer Arbeiten (9 bis 11).

Für die zweite, die potentiometrische Methode, braucht man eine spezifische Lanthanfluorid-Membranelektrode nach Frant und Ross (12), mit der man die Konzentration von Fluoridionen in einer Lösung genau so bequem mißt, wie man den pH-Wert nach der klassischen Methode mit der Glas-Elektrode bestimmt. Es sei betont, daß diese spezifische Elektrode bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten geworden ist. Sie wurde angewendet, um durch direkte Messung Spuren von Fluor in den Zähnen (13), in Grundstoffen (14), in Gewässern (15, 16) und in der Luft (17) zu bestimmen. Diese Methode ist ständig bei der Analyse solcher Arzneimittel wie Multivitaminpräparaten (18) und Zahnpasten verwendet worden, die Fluoride von Natrium und Zinn enthielten (19).

Trotz der sehr großen Spezifität einer solchen Elektrode ist es möglich, theoretisch verschiedene Arten von Abweichungen durch bestimmte Ionen zu erhalten:

Kationen, wie die von Silicium (IV), Aluminium (III), Eisen (III), Zirkonium (IV), Thor (IV) etc., bilden Komplexe oder fällen das Fluoridion.

Die Anwesenheit fremder Ionen — ob sie nun das Fluoridion binden oder nicht — bewirkt eine Änderung der Ionenkonzentration der Lösung.

Bestimmte Kationen oder Anionen können auf der Membranfläche mit einem der gebildeten Ionen der letzteren eine unlösliche Verbindung eingehen.

Diese verschiedenen Möglichkeiten sind von dem einen von uns (9) experimentell untersucht und seitdem von verschiedenen Forschern bestätigt worden. So hat auch H. Zentner (20) in Anwesenheit großer Mengen von Ca^{+} -Ionen ein nicht typisches Ergebnis mit der Lanthanfluorid-Membranelektrode festgestellt. Er führt dieses Phänomen auf eine Adsorption sich überlagernder Ionen auf der Membranfläche zurück.

Manche Autoren empfehlen den Gebrauch eines Puffers, allgemein TISAB* genannt, dessen Aufgabe es ist, den pH-Wert und die Ionen-Konzentration konstant zu halten. Er dient durchweg dazu, gewisse störende Ionen komplex zu binden, wie die Kationen Si (IV), Al (III) und Fe (III). Diese Wirksamkeit der komplexierenden Stoffe ist jedoch eine Funktion des Verhältnisses zwischen der Menge der Fluoridionen und der der Kationen, die ausgeschaltet werden müssen (21). Nun ist, worauf wir bereits hingewiesen haben, die genaue Zusammensetzung der Zahnpaste dem Analytiker sehr oft unbekannt. Darum erscheint es uns unerlässlich, selbst wenn man von einer spezifischen Lanthanfluorid-Membranelektrode Gebrauch macht, vorab die zu bestimmenden Ionen zu isolieren.

Experimenteller Teil

Geräte und Reagenzien

Geräte

- Spektrophotometer Beckman Acta V mit 1 cm Quarz-Küvette
- pH-Meter-Millivoltmeter Radiometer PHM 52
- Orion Lanthanfluorid-Membranelektrode Modell 94-09
- Calomel-Elektrode Beckman, Modell 39170
- Hamilton-Spritze zu 100 μl
- Apparatur zur Entwicklung von überhitztem Wasserdampf zwecks Abführung des Fluorwasserstoffes

Schema der letzteren ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Apparatur besteht aus einem Glaskolben B 1, in dem der aus der Analysenprobe und Kieselsäure in stark saurem Milieu gebildete Silicofluorwasserstoff in der Hitze zu Fluorwasserstoff hydrolysiert wird; dieser wird dann durch einen Wasser-

* Eisessig, Kochsalz, Natriumzitat

dampfstrom, der im Kolben B 2 entwickelt wird, mitgerissen. Die Temperatur muß im Verlauf einer solchen Destillation so genau geregelt werden, daß eine vollständige Mitnahme des Fluorwasserstoffs erreicht, ein Übergehen der verwendeten Perchlorsäure aber vermieden wird. Die Gleichmäßigkeit der Destillation wird durch das Tetrachloräthan erreicht, das im Glaskolben B 3 am Kochen gehalten wird (146°). Dieses Lösungsmittel destilliert so in den Mantel B 4, daß der übergehende Wasserdampf überhitzt wird, während er die Glaswindungen durchströmt, die den Behälter B 1 umgeben.

Im Verlauf der verschiedenen Versuche, die wir mit einer solchen Apparatur durchgeführt haben, stellten wir fest, daß das Übertreiben von Fluorwasserstoff, welcher aus der Säureeinwirkung auf Aluminiumfluorid stammte, nicht quantitativ erfolgte. Um diesen Nachteil, der schon andernorts in der Literatur erwähnt wird (22, 23), abzustellen, haben wir einen Versuch durchgeführt,

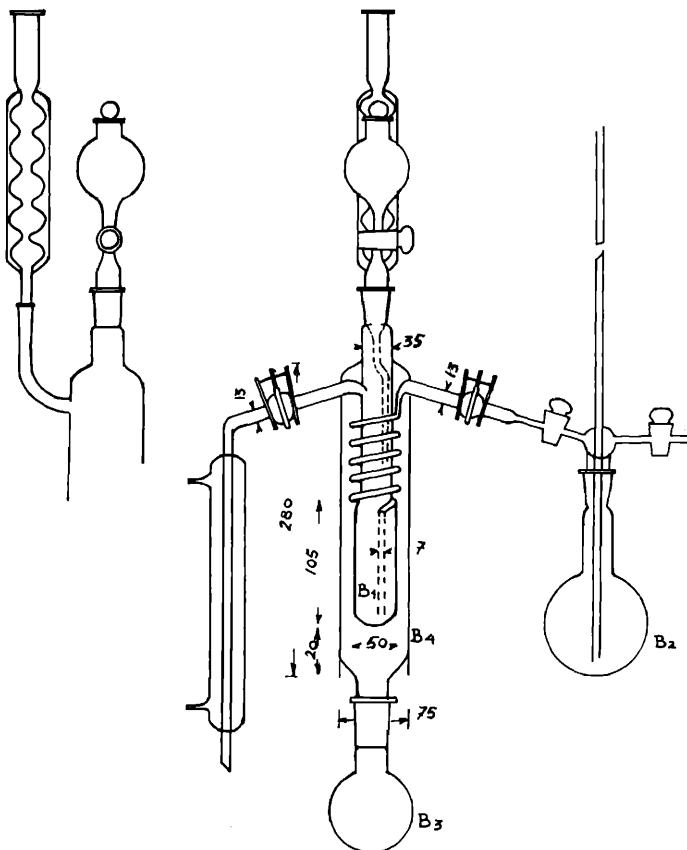


Abbildung 1

der den Einfluß der Konzentration der Perchlorsäure, das Volumen des Destillats, die Dauer der Destillation und vor allem die Maße der Apparatur berücksichtigt. Aus diesem Grunde ist das Schema des Destillationsapparates, den wir empfehlen, in *Abbildung 1* genau dargestellt.

Reagenzien

— Außer den Reagenzien, die im Verlauf des 1. Teils der Arbeit (1) verwendet wurden, sind folgende benutzt worden:

— W ä ß r i g e N a t r o n l a u g e 0,02 N

4 g Natriumhydroxid (Merck p. a.) in etwa 200ml doppelt destilliertem Wasser lösen. Nach Abkühlung auf 500 ml mit doppelt destilliertem Wasser auffüllen und 10fach verdünnen.

— P u f f e r l ö s u n g p h 5,7

294 g neutrales Natriumcitrat-Dihydrat (Merck p. a.) in etwa 500 ml doppelt destilliertem Wasser lösen; danach 33,6 ml einer 70%igen Perchlorsäurelösung (Merck p. a.) hinzufügen und mit doppelt destilliertem Wasser auf 1 Liter auffüllen.

— O l e y l - A l k o h o l (B D H)*

Arbeitsweise

Trennung der Fluoridionen durch Destillation

Zunächst wird ein Leerversuch durchgeführt. Zu diesem Zweck füllt man in den Kolben B 1 einige Glaskugeln, 500 mg Silbersulfat (das dazu dient, eventuell vorhandene Chloride zu binden), 0,5—2 ml Oleyl-Alkohol (Antischaummittel) und 25 ml der 70%igen Perchlorsäurelösung. Man bringt das im Glaskolben B 3 enthaltene Tetrachloräthan zum Kochen (146°) und regelt den Wasserdampfstrom so, daß in einer Stunde etwa 180 ml abdestilliert werden, die in einem geeichten 200-ml-Glaskolben aufgefangen werden, der 10 ml einer 0,02 N Natronlauge enthält. Man wäscht den Kühler R (*Abb. 1*) mit einigen ml doppelt destilliertem Wasser und füllt bis zum Eichstrich auf. Nach Abkühlung der Apparatur wird eine Versuchsprobe der Zahnpasta von ungefähr 500 mg auf einem Cellophanpapier genau abgewogen und mit dem Papier in den Kolben B 1 gegeben. Man führt die Destillation genau so aus wie bei dem Leerversuch. Nach Filtrierung des Destillats durch Papier What-

* British Drug House.

man Nr. 1 trocken wird die Gehaltsbestimmung mit 10 ml des Filtrats nach einer der beschriebenen Methoden ausgeführt.

Spektrophotometrische Bestimmung

Die Technik ist weiter oben beschrieben worden (1).

Potentiometrische Bestimmung

In einen Polyäthylenbecher von 50 ml gibt man 10 ml des Destillats und 10 ml Pufferlösung pH 5,7. Nachdem man die Calomel-Elektrode darin angebracht und geeicht hat, wird unter stetigem Schütteln das Millivoltmeter so eingestellt, daß es eine gleichbleibende Abweichung von 100 anzeigt; letztere entspricht einer unbekanntem Menge von Fluoridionen $x \mu\text{g}$. Wenn das Gerät auf diese Weise eingestellt ist, führt man mit der Hamilton-Spritze $100 \mu\text{l}$ der Lösung von 100 ppm Fluoridionen ein, entsprechend $10 \mu\text{g}$ Anionen. Unter diesen Bedingungen zeigt das Millivoltmeter eine neue Abweichung an:

$$\begin{array}{l} \text{Bei} \qquad \qquad 100 = x \mu\text{g} \\ \text{und} \qquad \qquad y = x \mu\text{g} + 10 \mu\text{g} \end{array}$$

läßt sich die unbekanntem Menge Fluoridionen x , ausgedrückt in μg , mit Hilfe folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{100}{y} = \frac{x \mu\text{g}}{x \mu\text{g} + 10 \mu\text{g}}$$

Alle Messungen werden bei $25^\circ \pm 0,1^\circ$ ausgeführt.

Versuchsergebnisse

Diese Trennungsmethode wurde gleich zu Anfang bei verschiedenen reinen Fluor-Derivaten angewendet. Die verschiedenen Resultate, die man mit der spektrophotometrischen Bestimmung der Ionen im Destillat erhielt, werden auf *Tabelle 1* wiedergegeben; sie sind, da die Messungen genau und reproduzierbar sind, sehr zufriedenstellend.

Die Analyse dieser Tabelle zeigt durchweg, daß im Gegensatz zur Methode der Mikrodifffusion, die wir früher betrachtet hatten (1), die Methode der Trennung mit überhitztem Wasserdampf in der Apparatur, die wir genau beschrieben haben, es erlaubt, das Aluminiumfluorid quantitativ zu trennen. Andererseits sind in gleicher Weise Versuche mit bekannten Mengen von Natriumfluorid zusammen mit fremden Stoffen, wie Kieselsäure und Tricalcium-

Tabelle I

Spektrophotometrische Bestimmung der Fluoridionen nach der Trennung durch überhitzten Wasserdampf.

Derivat	µg F ⁻ theor.	Bearbeiter	n(1)	x, µg F ⁻ gefunden (2)	\bar{x} , µg F ⁻ gefunden	\bar{x} - theor. Wert µg F ⁻	% F gefunden	% F gefunden	s (3)
NaF	500	1	6	493.2-502	497.83	- 2.17	99.57	99.84	0.99
	500	2	5	494.8-501.9	498.58	- 1.42	99.70		
	382	2	6	374.0-390.0	383.00	+ 1.00	100.21		
AlF ₃	500	1	6	492.2-497.2	494.66	- 5.34	98.93	99.25	1.15
	500	2	6	482 -503.1	494.53	- 5.47	98.91		
	485	1	3	486.6-489	487.7	+ 2.7	100.56		
SnF ₂	500	1	7	495.2-503.3	499.77	- 0.23	99.95	99.97	0.47
	450	2	4	448 -452.0	450.02	+ 0.02	100.00		
PO ₃ FN _a 2	500	1	7	497.2-503.2	499.61	- 0.39	99.22	98.61	2.54
	494	1	3	481 -499	487.2	- 6.8	99.33		
	501	2	2	475 -490	482.5	- 18.5	96.31		
MgSiF ₆	507.4	1	6	491 -510	501.5	- 5.9	99.13	99.42	1.37
	461.8	2	4	460.1-466.8	463.2	+ 1.4	100.30		

- (1) Anzahl der Versuche.
- (2) Die beiden in dieser Kolonne eingeschriebenen Zahlen stellen die Extremwerte dar, die im Laufe einer Versuchsserie erhalten wurden.
- (3) Standardabweichung $s = \sqrt{\sum(x-\bar{x})^2/(x-1)}$

phosphat, durchgeführt worden. Die Resultate, auf *Tabelle II* wiedergegeben, zeigen, daß unter diesen Bedingungen die Methode anwendbar bleibt, sogar in Anwesenheit von Natriumsilikat, das den normalen Prozeß der Mikrodiffusion behindert, worauf wir hingewiesen haben.

Die Trennungsmethode durch Mikrodestillation erscheint also durchführbar, welches auch immer das zu untersuchende Derivat und die beigegebene fremde Substanz sei. In allen Fällen kommen die Mittelwerte der Resultate, die durch zwei Prüfer in zwei verschiedenen Laboratorien erarbeitet und in Prozenten Fluoridionen ausgedrückt wurden, den theoretischen Konzentrationen sehr nahe. Die Fehler, die maximal 2,5 % erreichten, sind mit den in der Mikroanalyse gegebenen Normen vereinbar.

Unser Versuch hat zur Bestimmung von Fluor in vier Zahnpasten geführt, deren genaue Zusammensetzung im Anhang dieser Arbeit aufgeführt ist. Einige von ihnen sind im Handel (I, II), andere sind unter unserer Aufsicht hergestellt worden (III, IV): alle enthalten eine Mischung von zwei Fluorderivaten Zinn(II)fluorid — Natriumfluorid; Natriummonofluorphosphat — Natriumfluorid; Calciumfluorid — Natriumfluorid und Aluminiumfluorid — Natriummonofluorphosphat.

Tabelle II

Mikrodestillation von Fluorwasserstoff in Anwesenheit von Fremdstoffen
(spektrophotometrische Bestimmung).

$\mu\text{g F}^-$ (NaF) theor.	zugefügte Fremd- substanzen	n (1)	x, $\mu\text{g F}^-$ gefunden (2)	\bar{x} , $\mu\text{g F}^-$ gefunden	\bar{x} - theor. ret. Wert $\mu\text{g F}^-$	% F^- gefunden	$\frac{\% \text{F}^-}{\text{gefunden}}$	s (3)
500	$(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$	3	495.6-499.1	497.7	- 2.4	99.5	99.8	0.63
250		3	248.5-252.4	250.1	+ 0.1	100.0		
500	SiO_2	3	497.3-502.7	499.5	- 0.5	99.9	99.85	0.41
250		3	248.8-250.3	249.5	- 0.5	99.8		
500	SiO_3Na_2	3	496.3-503.4	499.5	- 0.5	99.9	100.06	0.71
250		3	248.3-252	250.6	+ 0.6	100.2		

(1) Anzahl der Versuche.

(2) Die beiden in dieser Kolonne eingeschriebenen Zahlen stellen die Extremwerte dar, die im Laufe einer Versuchsserie erhalten wurden.

(3) Standardabweichung.

Tabelle III

Bestimmung der Fluoridionen in einer Zahncreme
(Mikrodestillation — Spektrophotometrie).

Bear- beiter	Zahn- creme I (SnF_2 - NaF)	theoretisch 100 mg F^- /100 g			Zahn- creme II (Na_2FPO_3 - NaF)	theoretisch 100 mg F^- /100 g		
	Versuchs- menge g	F^- mg/ 100 g gefunden x	x - theor. Wert mg/100g	$\bar{\text{F}}^-$ mg/ 100 g	Versuchs- menge g	F^- mg/ 100 g gefunden x	x - theor. Wert mg/100g	$\bar{\text{F}}^-$ mg/ 100 g
1	0.5082	102.2	+ 2.2	102.8	0.4920	98.8	- 1.2	97.6
		102.4	+ 2.4			98.1	- 1.9	
	0.5044	102.7	+ 2.7		0.4991	99.6	- 0.4	
		102.7	+ 2.7			99.8	- 0.2	
	0.4995	103.6	+ 3.6	0.4974	95.9	- 4.1		
		103.1	+ 3.1	0.4974	95.1	- 4.9		
2	0.5024	101.8	+ 1.8	102.5	0.5037	99.3	- 0.7	98.1
		102.7	+ 2.7			99.1	- 0.9	
	0.5018	102.2	+ 2.2		0.5083	96.2	- 3.8	
		103.1	+ 3.1			96.9	- 3.1	
	0.5035	102.6	+ 2.6		0.4962	98.1	- 1.9	
		102.8	+ 2.8		98.6	- 1.4		
Ergeb- nis	102.7 mg % g s = 0.48				97.9 mg % g s = 1.57			

Tabelle IV
Bestimmung der Fluoridionen in einer Zahncreme
 (Mikrodestillation — Spektrophotometrie).

Bear- beiter	Zahn- creme III theoretisch 200,7 mg F ⁻ /100 g				Zahn- creme IV theoretisch 101,8 mg F ⁻ /100 g			
	Versuchs- menge g	F ⁻ mg/ 100 g gefun- den x	x - theor. Wert mg/100g	F ⁻ mg/ 100 g	Versuchs- menge g	F ⁻ mg/ 100 g gefun- den x	x - theor. Wert mg/100g	F ⁻ mg/ 100 g
1	0.4494	195.8	- 4.9	197.2	0.3730	99.9	- 1.9	100.8
	0.4388	198.7	- 2.0		0.3757	101.8	0	
2	0.5040	199.4	- 1.3	199.0	0.4284	100.5	- 1.3	100.4
		199.4	- 1.3			101.4	- 0.4	
	0.4132	200.2	- 0.5		0.3910	100.3	- 1.5	
		199.6	- 1.1			98.8	- 3.0	
	0.4287	198.9	- 1.8		0.3885	99.5	- 2.3	
	197.1	- 3.6			101.9	+ 0.1		
Ergeb- nis	198.6 mg F ⁻ % g s = 1.44			100.5 mg F ⁻ % g s = 1.12				

Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche sind in den *Tabellen III* und *IV* zusammengefaßt. Ihr Studium erweist, daß sich die Methode für den angestrebten Zweck vollkommen eignet und bestätigt im besonderen, daß die Trennung auch in Anwesenheit kleiner Mengen von Aluminium-Kationen quantitativ ist. Der normale Analysengang wird selbst durch die Anwesenheit großer Mengen von Kieselsäure, Phosphat-, Calcium- und Magnesiumionen nicht gestört. Die mittleren Werte der verschiedenen Resultate sind den theoretischen Konzentrationen nahe; die Standard-Abweichung erreicht maximal nicht mehr als 1,6 %.

Vergleich der beiden vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden

Es erschien uns interessant, die Genauigkeit der beiden Methoden zur Bestimmung von Fluoridionen nach ihrer Trennung durch Wasserdampfdestillation zu vergleichen. Zu diesem Zweck haben wir diese Anionen bestimmt, sowohl mit der spektrophotometrischen wie mit der potentiometrischen Methode mit Hilfe der Lanthanfluorid-Membranelektrode. Die Resultate, die wir nach der einen oder anderen Methode erhalten haben, sind auf *Tabelle V* abgebildet. Der Vergleich zeigt, daß die durch Spektrophotometrie erhaltenen Werte um

Tabelle V

Bestimmung des Fluoridions durch Spektrophotometrie und Potentiometrie nach Destillation.
Ein Vergleich.

Theoretischer Wert 100 mg F ⁻ /100 g								
Unter- suchte Zahn- creme	Spektrophotometrie				Potentiometrie			
	Versuchs- menge g	F mg/ 100 g gefun- den x	x - theor. mg/100 g	F mg/ 100 g s	Versuchs- menge g	F mg/ 100 g gefun- den x	x - theor. mg/100 g	F mg/ 100 g s
I	0.5082	102.3	+ 2.3	102.5 s = 0.67	0.4905	105.6	+ 5.6	103.4 s = 1.66
	0.5044	102.7	+ 2.7		0.5044	104.3	+ 4.3	
	0.4995	103.3	+ 3.3		0.4981	102.7	+ 2.7	
	0.5024	101.3	+ 1.3		0.5135	101.2	+ 1.2	
	0.5018	102.7	+ 2.7		0.4804	103.1	+ 3.1	
	0.5035	102.7	+ 2.7					
II	0.4920	98.5	- 1.5	97.8 s = 1.66	0.4991	102.7	+ 2.7	100.7 s = 1.49
	0.4991	99.7	- 0.3		0.4928	101.4	+ 1.4	
	0.4974	95.4	- 4.6		0.4974	100.5	+ 0.5	
	0.5037	99.2	- 0.8		0.5032	100.1	+ 0.1	
	0.5083	96.5	- 3.5		0.5188	98.7	- 1.3	
	0.4962	98.4	- 1.6					
V	0.4689	95.9	- 4.1	97.3 s = 0.88	0.4689	99.2	- 0.8	98.0 s = 1.42
	0.4800	97.3	- 2.7		0.4685	99.3	- 0.7	
	0.4907	98.0	- 2.0		0.4800	99.2	- 0.8	
	0.5109	96.9	- 3.1		0.5008	96.3	- 3.7	
	0.4781	97.4	- 2.6		0.5042	97.2	- 2.8	
	0.5019	98.4	- 1.6		0.4981	96.6	- 3.4	

1,5 %o niedriger sind als die durch Potentiometrie erzielten; die Reproduzierbarkeit beider Methoden scheint sonst identisch zu sein.

Wenn es auch nicht verwunderlich ist, daß zwei Analysen-Methoden, die sich überhaupt nicht ähneln, dennoch zu wenig unterschiedlichen Resultaten führen, scheint uns trotzdem die Versicherung erlaubt, daß sie sich sowohl vom Standpunkt der Spezifität als dem der Genauigkeit aus als gleichwertig erwiesen haben.

Schlußfolgerung

Wir meinen, folgendes bewiesen zu haben: Mit Hilfe einer Apparatur von angemessenen Ausmaßen ist die Methode einer Trennung durch Mikrodestillation, die durch eine spektrophotometrische oder potentiometrische Bestimmung ergänzt wird, besonders gut verwendbar zur Feststellung und Bestimmung von Fluoridionen in einer Zahnpasta, und zwar unabhängig von der Art der Zubereitung und der zu untersuchenden Derivate.

Hauptsächlich ist sie anwendbar für Serienmessungen, weil vom Augenblick an, in dem ein Muster der Wasserdampfdestillation unterliegt, schon eine zweite Versuchsmenge in die Apparatur eingeführt werden kann.

Wir haben allerdings festgestellt, daß die Anwesenheit einer erhöhten Menge von Aluminiumoxid (40—50 %) den Analysengang stört. Wir rechnen damit, im Laufe weiterer Untersuchungen die vorgeschlagene Methode diesem besonderen Fall anpassen zu können.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Bedingungen zur Trennung von Fluoridionen in Zahnpasten untersucht. Die Methode, die auf der Mitnahme von Hexafluorkieselsäure durch überhitzten Wasserdampf beruht, der in diesem Apparat von geeigneten Ausmaßen erzeugt wird, hat sich als brauchbar erwiesen, unabhängig von der Zubereitung der untersuchten Zahnpasten und der Natur des im Präparat enthaltenen Fluorderivats.

Der zweite Teil ist dem Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden vorbehalten: Die eine, die spektrophotometrische, greift zurück auf die Bildung eines Komplexes von Cerium(III)-alizarin-complexon-fluorid in Anwesenheit einer 25 %igen (v/v) Lösung von Dimethylsulfoxid. Die andere, die potentiometrische Methode, basiert auf der Verwendung einer Lanthanfluorid-Membranelektrode. Unter dem Gesichtspunkt der Empfindlichkeit, der Reproduzierbarkeit und der Genauigkeit haben diese beiden Methoden sich als gleichwertig erwiesen.

Anhang

Zusammensetzung der verschiedenen analysierten Zahnpasten

Zahncreme 1

Zinn-II-fluorid 0,272 g, Natriumfluorid 0,075 g (100 mg Fluoridionen), Natriumbenzoat 4,0 g, Eugenol 0,025 g, Methyl-p-hydroxybenzoat 0,100 g, Excip. ad 100 g.

Zahncreme 2

Natriummonofluorphosphat 0,570 g, Natriumfluorid 0,055 g (Fluoridionen 100 mg), Natriumbenzoat 4,0 g, Eugenol 0,025 g, Methyl-p-hydroxybenzoat 0,100 g, Excip. ad 100 g.

Zahncreme 3

Calciumfluorid 0,180 g, Natriumfluorid 0,250 g (Fluoridionen 200,7 mg), Natriumbenzoat 4,0 g, Eugenol 0,025 g, Natriumcarragenat 1,25 g, Calciumcarbonat 26,00 g, gefällte Kieselsäure 6,00 g, Tricalciumphosphat 4,00 g, Natriumlaurylsulfat 2,00 g, Natriumhexametaphosphat 0,20 g, Methyl-p-hydroxybenzoat 0,100 g, Saccharin 0,040 g, Sorbitlösung 70%ig 25,00 g, äther. Öle 0,120 g, Menthol 0,070 g, Phenol (offizinell) 0,010 g, Farbe q. s., destill. Wasser ad 100,0 g.

Zahncreme 4

Natriummonofluorphosphat 0,4545 g, Aluminiumfluoridtrihydrat 0,1013 g (Fluoridionen 101,8 mg), Dinatriumphosphat 0,1045 g, neutrales Natriumphosphat 12 H₂O 0,2015 g, Methyl-p-hydroxybenzoat 0,100 g, Saccharin 0,0398 g, Magnesiumtrisilikat 5,00 g, Natriumbenzoat 4,00 g, Natriumcarragenat 1,25 g, gefällte Kieselsäure 6,00 g, gefällte Kreide 26,00 g, Natriumlaurylsulfat 2,00 g, Sorbitlösung 70%ig 25,00 g, ätherische Öle u. Farbe q. s., destill. Wasser ad 100 g.

Zahncreme 5

Handelsübliche Zahncreme, deren genaue Zusammensetzung uns nicht bekannt ist, mit Ausnahme des Gehalts an Fluoridionen, der 0,100 g F⁻ als Natriummonofluorphosphat betrug.

Literatur

- (1) M. Hanocq, M.-O. Schmitz-Masse und M. Herpol-Borremans, (ergänzen nach erscheinen des 1. Teils)
- (2) H. H. Willard and O. B. Winter, Volumetric method of determination of fluorine, *Ind. Chem. Anal. Ed.*, **5**, 7 (1933).
- (3) W. Oelschlager, Zur Bestimmung geringster Fluormengen, *Z. Anal. Chem.*, **191**, 408 (1962).
- (4) R. F. Brewer and G. F. Liebig, Improved multiple all-glass distillation apparatus for determination of fluorine in plant samples, *Anal. Chem.*, **32**, 1373 (1960).
- (5) M. Buck, Die Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Pflanzen, *Z. Anal. Chem.*, **193**, 101 (1963).
- (6) S. Henry, Recherche et détermination du fluor dans les aliments par voie chimique, *Rev. Ferm. Ind. Alim.*, **23**, 80 (1960).

- (7) J. M. Iken and B. M. Blank, Determination of fluorides. Spectrophotometric adaptation of method of association of officinal agricultural chemists, *Anal. Chem.*, **25**, 1741 (1953).
- (8) R. Truhaut, *Microdosage du fluor dans les milieux biologiques d'origine animale ou végétale*, Proc. 9th ORCA Congress, 5 (1963) (Pergamon Press).
- (9) M. Hanocq, *Contribution à l'étude analytique de dérivés fluorés. Applications à l'analyse pharmaceutique*, 1971 (Ed. Arscia Bruxelles).
- (10) M. Hanocq et L. Molle, Etude sur le dosage spectrophotométrique direct de l'ion fluorure à l'aide du complexe cérium (III)-alizarinecomplexon, *Analyt. Chim. Acta*, **40**, 13 (1968).
- (11) M. Hanocq et L. Molle, Dosage par spectrophotométrie dans l'ultraviolet de l'ion fluorure à l'aide des chélates cérium (III)-alizarinecomplexon et lanthane (III)-alizarinecomplexon, en présence de diméthylsulfoxyde, *Analyt. Chim. Acta*, **42**, 349 (1968).
- (12) M. S. Frant and J. W. Ross, Jr., Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, *Science*, **154**, 1553 (1966).
- (13) L. Singer and W. D. Armstrong, Determination of fluorine in bone with the fluoride electrode, *Anal. Chem.*, **40**, 613 (1968).
- (14) L. Torma and B. E. Ginther, Determination of fluorine in feeds by the fluoride ion activity electrode, *J. A. O. A. C.*, **51**, 1181 (1968).
- (15) J. B. Andelman, Ion-selective electrodes — Theory and Application in water analysis, *J. Water Pollution Control*, **40**, 1844 (1968).
- (16) N. T. Crosby, A. L. Dennis and J. G. Stevens, An evaluation of some methods for the determination of fluoride in potable waters and other aqueous solutions, *Analyst*, **93**, 643 (1968).
- (17) L. A. Elfers and C. E. Decker, Determination of fluoride in air stack gas samples by use of an ion specific electrode, *Anal. Chem.*, **40**, 1658 (1968).
- (18) B. C. Jones, J. E. Heveran and Z. Senkowski, Specific ion electrode determination of fluoride in multivitamin preparations, *J. Pharm. Sci.*, **58**, 607 (1969).
- (19) N. Shane and D. Miele, Potentiometric determination of fluoride ion in toothpastes by a specific ion activity electrode, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1260 (1968).
- (20) H. Zentner, Selective fluoride ion electrode: non specific, non ionic response, *Chem. and Ind.*, 480 (1973).
- (21) W. Selig, Microdetermination of fluoride using Gram's plots, *Mikrochim. Acta*, 87 (1973).
- (22) M. A. Wade and S. S. Yamamura, Microdetermination of fluoride using an improved distillation procedure, *Anal. Chem.*, **37**, 1277 (1965).
- (23) W. H. Evans and G. A. Sergeant, The determination of amounts of fluorine in rocks and materials, *Analyst*, **92**, 690 (1967).