

Kis mennyiségű alkálifluorid meghatározása cukorkákban és fogkrémekben

VERHÁS JENŐ és HOFFMANN ISTVÁNNÉ
Kereskedelmi Minőségellenőrző Intézet, Budapest

Érkezett: 1967. június 8.

A fogsúvasodás elleni küzdelemben jelentős szerepe van a fluornak. Bizonyított tény, hogy kis mennyiségű fluor a fogsúvasodást gátolja, ezért egyes országokban kísérleti, vagy állandó jelleggel – elsősorban az ivóvíz fluorozásával – kívánják a fogsúvasodást megelőzni vagy legalábbis csökkenteni a lakosság körében.

Vannak olyan törekvések is, hogy a célt bizonyos élelmiszerekhez vagy szájápoló szerekhez adagolt oldható fluorvegyületekkel ériék el. Anélkül, hogy a törekvések célra vezető voltáról, kockázatairól vitába bocsátkoznánk, a kérdésnek csupán analitikai vonatkozásaival kívánunk foglalkozni.

Közismert tény, hogy az oldható fluoridok bizonyos minimális koncentráción felül mérgező hatásúak. Igen fontos tehát, hogy megbízható analitikai módszerek álljanak rendelkezésre, gamma nagyságrendű fluorid koncentráció meghatározása céljából.

A szakirodalom számos közleménye foglalkozik olyan vizsgálati módszerekkel, amelyek kis mennyiségű fluorid kimutatására, illetőleg meghatározására szolgálnak.

A közölt módszerek között nagyszámban találhatóak súly szerinti, térfogatos, kolorimetriás, spektrofotometriás, sőt radiológiai eljárások is.

A kísérleti gyártásból származó cukorkák, valamint fogkrémek alkálifluorid tartalmának mennyiségi meghatározásához olyan módszerre volt szükségünk, amely 1–100 gamma fluoridkoncentráció tartományban kielégítő pontosságú, gyors, továbbá egyszerű eszközzel kivitelezhető. Erre a célra a spektrofotometriás eljárást találtuk a legalkalmasabbnak.

Irodalmi áttekintés

A spektrofotometrián alapuló fluoridmeghatározási eljárások közül a következőket érdemes kiemelni:

Gerritsma és Frederiks (1) a cirkon-alizarin-lakk, fluorid hatására bekövetkező extinkció változását mérik. Előkészítő eljárásaként kénsavas desztillációt alkalmaznak. *Revinson és Harley (2)* fluorid mennyiségi meghatározására tórium-chromazurol S komplexet használnak. *Megregian (3)* eriochromcianin R oldatának színintenzitás változását használja fel fluorid mérésére. *Belcher (4)* és munkatársai szubmikro meghatározási módszert dolgoztak ki szerves anyagok fluorid-tartalmának meghatározására cérium-alizarin komplex alkalmazásával. *Rezac és Ditz (5)* xilenol-orange indikátort használnak tórium-só mellett a fluorid fotometriás mérésére. *Olson és Shaw (6)* Schöniger égetés után a tórium-kloranilát alkalmazását ajánlják. *Lévy és Debal (7)* ugyanezt az előkészítő eljárást alkalmazzák és ferri-szulfó-szalicilát komplexnek fluorid hatására bekövetkező színintenzitás csökkenését mérik. *Hluchan és Majer (8)* vízgőz-desztillációs előkészítést

után tórium-metilénké komplex extinkcióváltozása alapján állapítják meg a fluorid koncentrációt. Harzdorf és Steinhäuser (9) morin-indikátor használatát ajánlják kis mennyiségű fluorid meghatározására. Murakami és Uesugi (10) lantan- vagy cérium-alizarinkelát segítségével mérik tengervíz fluoridtartalmát.

A szakirodalom az említettek kivül még sok spektrofotometriás fluor-meghatározási módszert ismertet. Ezek általában megegyeznek abban, hogy tórium-, cirkon-, vagy cérium-sók fémindikátorokkal képzett színes komplexeknek, fluorid jelenlétében bekövetkező színintenzitás változásán alapulnak.

A vizsgálati minták előkészítését illetően a szerzők különböző lehetőségek között választanak. Általában égetés, vízgőz desztilláció, kénsavas vagy perklor-savas desztilláció, ioncserés kromatográfia vagy egyszerű oldás alkalmazható az anyag minőségétől függően.

Elővizsgálatok

Először az ismert indikátorok spektrofotometriás alkalmazhatóságát tanulmányoztuk a pontosság, illetőleg az érzékenység szempontjából. Úgy találtuk, hogy az általunk megkívánt pontossághoz a fluorid-ion koncentráció változásra az ismertetteknel érzékenyebben reagáló indikátor szükséges.

Banerjee (11) kis mennyiségű fluorid meghatározására színretitrlást alkalmaz tórium-nitrát mérőoldattal 2-/p-szulfopenil-azo -1, 8-di-hidroxi-naftalin-3, 6-di-szulfonsavas-Na, (rövidítve: SPADNS) indikátor mellett. Az általa ajánlott eljárás eredeti formájában nem szolgáltatta ugyan a kívánt mértékben reprodukálható eredményeket, mégis vizsgálataink során úgy találtuk, hogy a tórium-SPADNS komplex fluorid-ion hatására bekövetkező színintenzitás változása finomítható és céljainknak megfelelő spektrofotometriás eljárás alapját képezheti. A tórium-ion ugyanis a SPADNS-al savanyú közegben kékesibolya színű komplexet képez. Növekvő fluorid-ion koncentrációval az oldat színintenzitása a komplex koncentrációjának csökkenése következtében egyre inkább gyengül, s világosodó skarlátvörös árnyalatúvá válik. Az oldat elnyelési maximumában, 570 mm-en mért extinkcióváltozás tehát alkalmas lehet a fluorid-ion koncentráció megállapítására.

Kísérleti rész

A vizsgálati anyagok előkészítését kísérleteink szerint cukorka esetében hamvasztással, fogkrém esetében vizes kivonással célszerű végezni.

Az alkáli-fluoridok viszonylagos illékonyasága miatt a hamvasztás legfeljebb 500 C°-on történik. A fluorid-tartalmú oldatokban a tórium-SPADNS koncentráció arányt úgy kell megválasztani, hogy mindkettő közel sztöchiometrikusan feleslegben legyen. Legmegfelelőbbnek a 120 gamma tórium/ml, illetőleg a 200 gamma SPADNS/ml koncentrációjú oldatokat találtuk. A vizsgálandó oldat fluorid-ion koncentrációja ne haladja meg a 100 gamma/50 ml értéket. E koncentrációviszonyok betartása esetén akkor kapunk jól definiált elnyelési maximumot és a Lambert-Beer törvényt követő kalibrációs görbét, ha 50 rész vizsgálandó oldatban a tórium reagensből 4 részt, a SPADNS-oldatból pedig 3 részt veszünk.

A standard görbe felvételét, illetőleg az elnyelési maximum kimérését ismert mennyiségű nátrium-fluoridot tartalmazó cukorkák hamujának oldatából, valamint saját készítésű modell fogkrém kivonatából végeztük.

Megvizsgáltuk a tórium-SPADNS komplex stabilitását is. Megállapítottuk, hogy az a komplex elkészítésétől számított 24 óra múlva nem változik. A vonatkozó mérési adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

| Fluorid koncentráció gamma/50 ml | Extinkció érték a készítés időpontjában | Extinkció érték 24 órai állás után |
|-------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 0,289 | 0,287 |
| 10 | 0,260 | 0,261 |
| 20 | 0,239 | 0,239 |
| 30 | 0,230 | 0,230 |
| 40 | 0,205 | 0,202 |
| 50 | 0,179 | 0,178 |
| 60 | 0,161 | 0,162 |
| 70 | 0,135 | 0,133 |
| 80 | 0,101 | 0,100 |
| 90 | 0,090 | 0,089 |
| 100 | 0,082 | 0,080 |

Vizsgálataink szerint a meghatározást zavaró ionok: Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{6+} , V^{6+} kationok és az oxalát, foszfát, tartarát, citrát anionok. A kationok és foszfát-ionok elválasztását ioncserélő gyantával lehet a legcélszerűbben megoldani. Az oxalát, tartarát és citrát hamvasztásnál elbomlanak.

A kísérleti gyártásból származó fluortartalmú cukorkák és fogkrémrel kapott eredményeket a 2. és 3. táblázatok tartalmazzák.

Ismert fluortartalmú cukorka vizsgálati eredményei tórium-SPADNS módszerrel 2. táblázat

| Ismert fluortartalmú cukorkák | | Eltérés % |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|
| Adagolt fluor gamma/50 ml | Mért fluor gamma/50 ml | |
| 10 | 10,5 | +5 |
| 20 | 20,5 | +2,5 |
| 30 | 28,5 | -5 |
| 40 | 40,0 | ∅ |
| 50 | 53,0 | +4 |
| 60 | 58,0 | -3,5 |
| 70 | 70,0 | ∅ |
| 80 | 83,0 | +2,5 |

Ismert fluortartalmú fogkrém vizsgálati eredményei tórium-SPADNS módszerrel 3. táblázat

| Ismert fluortartalmú modell fogkrém | | Eltérés % |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------|
| Adagolt fluor gamma/50 ml | Mért fluor gamma/50 ml | |
| 0,98 | 1,0 | +2,04 |
| 1,95 | 2,0 | +2,50 |
| 4,89 | 5,0 | +2,25 |
| 9,77 | 10,0 | +2,35 |
| 19,55 | 18,50 | -2,56 |
| 29,32 | 30,00 | +2,31 |
| 39,09 | 40,00 | +2,31 |
| 48,86 | 48,00 | -3,81 |
| 58,63 | 57,00 | -2,78 |
| 68,41 | 66,00 | -3,52 |
| 78,18 | 76,00 | -2,79 |

A2. és 3. táblázatból kitűnik, hogy a megadott koncentrációviszonyok mellett a cukorkák mért fluortartalmának eltérése a bemért mennyiségtől $\pm 6\%$ -on, fogkrémek esetében pedig $\pm 5\%$ -on belül van.

A vizsgálat kivitele

Szükséges kémszerek: az oldatokhoz kétszer desztillált vizet kell használni. Tórium-nitrát oldat: 0,2855 g p.a. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t 1000 ml vízben oldunk. Az így kapott oldat koncentrációja 120 gamma Th/ml.

Nátrium-fluorid oldat: 0,2221 g előzetesen szárított p.a. NaF-ot 1000 ml vízben oldunk. Az oldatot, amelynek koncentrációja 100 gamma F/ml, polietilén flakonban tároljuk. Eltarthatósága 1 hét. Az oldatból további hígítással állítjuk elő a kívánt koncentrációt.

Indikátor: 0,02%-os vizes SPADNS-oldat. A SPADNS készítése: 2 g szulfanil-savat 20 ml 0,6 g vízmentes nátrium-karbonátot tartalmazó vízben oldunk. Ugyancsak feloldunk 0,7 g nátrium-nitritet 5 ml vízben. A szulfanil-savsnátrium oldatot jéggel hűtjük, majd hozzáadunk 30 ml 12 n sósavat és az elkészített nátrium-nitrit oldatot.

Feloldunk 4,6 g kromotropsavas nátriumot 80 ml vízben. Ezt az előző oldathoz öntjük keverés közben. Miután a reakció lejátszódott, még 140 g szilárd nátriumacetátot adunk hozzá. Egy órai állás után az elkülönült vöröses-sárga csapadékot nutsón leszűrjük, szívatva szikkasztjuk. Ezután 60 ml forró vízzel leoldjuk a szűrőről. Az oldhatatlan részt szűrővel különválasztjuk, a forró szűrletből pedig 100 ml alkohollal kicsapjuk a SPADNS színezéket. Ezt szűrés és alkoholos mosás után 110 C°-on szárítjuk.

Pufferoldat: (pH 3.09) 200 ml 1 mólos nátrium-acetát oldatot + 194 ml 1 mólos sósav oldatot vízzel 1000 ml-re töltünk fel.

Berendezés: JUAN spektrofotométer, 1 cm-es küvetta.

Eljárás cukorka esetében

A vizsgálandó porított cukorkából 1 g-ot 0,1 mg pontossággal ezüst csészébe mérünk. Enyhe melegítéssel megolvasztjuk, majd 500 C°-on kiizzítjuk. A hamut 10 ml vízzel felvesszük és 50 ml-es mérőlombikba mossuk. Ezután 2 csepp fenolftalein indikátor mellett (ha szükséges) semlegesítjük, majd hozzáadunk 1 ml puffer-, 4 ml tórium-nitrát- és 3 ml SPADNS-oldatot. Jelig töltjük, összerázzuk és 1 cm-es küvettaiban 570 nm hullámhosszon mérjük az oldat extinkcióját. Ismert fluortartalmú cukorkából azonos körülmények között készített kiértékelő görbéből leolvassuk a mért extinkció értékhez tartozó fluorid mennyiségét.

Eljárás fogkrém esetében

A vizsgálandó fogkrémből 1 g-ot 0,1 mg pontossággal 100 ml-es főzőpohárba mérünk, majd 50 ml vízben szuszpendáljuk. Ezután 500 ml-es mérőlombikba mossuk, jelig töltjük, összerázzuk, majd szűrőpapíron szűrjük. A szűrlet első részletét elöntjük. A tiszta oldatból 25 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk. Hozzáadunk 1 ml puffer-, 4 ml tórium-nitrát- és 3 ml SPADNS-oldatot, jelig töltjük, összerázzuk és 570 nm-en 1 cm-es küvettaiban mérjük az oldat extinkcióját. Az azonos körülmények között modell fogkrémből készített kiértékelő görbéből leolvassuk a mért extinkció értékéhez tartozó fluorid mennyiségét.

- (1) *Gerritsma, W. W. és Frederiks, J. C.*: Chem. Weekl. Bl. 50, 356, 1954.
- (2) *Revinson, D. és Harley, J. H.*: Analyt. Chemistry, 25, 794, 1953.
- (3) *Megregian, S.*: Analyt. Chemistry, 26, 1161, 1954.
- (4) *Belcher, R. és Leonardi, M. A.*: J. Am. Chem. Soc. 1959, 3577.
- (5) *Rezac, Z. és Ditz, J.*: Z. Anal. Chem. 186, 424, 1962.
- (6) *Olson, E. C. és Shaw, S. R.*: Mikrochem. J. 5, 101, 1961.
- (7) *Levy, R. és Debal, E.*: Mikrochim. Acta, (Wien) 224, 1962.
- (8) *Hluchan, A. és Majer, J.*: Chem. Zvesti, 17, 569, 1963.
- (9) *Harzdorf, C. és Steinhausen, O.*: U. Anal. Chem. 210, 106, 1965.
- (10) *Murakami, T. és Usugi, K.*: Jap. Analyst. 14, 235, 1965.
- (11) *Banerjee, G.*: Anal. Chim. Acta 13, 409, 1955.
- (12) *Banerjee, G.*: Z. Anal. Chem. 146, 417, 1955.

BESTIMMUNG GERINGER MENGEN VON ALKALIFLUORID IN ZUCKERLN UND ZAHNPASTEN

J. Verhás und I. Hoffmann

Die Verfasser arbeiteten eine spektrophotometrische Methode zur Gehaltsbestimmung von Alkalifluorid in Zuckerln und Zahnpasten aus. Sie stellten fest, dass in saurem Milieu bis zu 100 μg Fluoridkonzentration bei einem Verhältnis von 3 Teilen Thorium und 3 Teilen SPADNS gut reproduzierbare Werte erhalten werden können. Die Farbintensitätsverringierung des Thorium-SPADNS Komplexes in Anwesenheit von Fluorid kann – durch Darstellung der beim Absorptionsmaximum (570 nm) gemessenen Extinktionswerte – zur quantitativen Bestimmung von Fluorid verwendet werden.
