

Bestimmung von Fluoridionen im Mikrogrammbereich

Autor(en): **Bäumler, J. / Glinz, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **55 (1964)**

Heft 4

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982397>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Summary

Infrarot irradiation of natural and synthetic olive oils causes a linear increase — in function of time — of the peroxide number. This increase is smaller for synthetic olive oil and allows the identification of the latter with certainty.

Literatur

1. I. Mitteilung: diese Mitt. **49**. 61 (1958).
II. Mitteilung: diese Mitt. **50**. 77 (1959).
2. *Wheeler D. H.*: Oil and Soap **9**. 89 (1932).
3. *Czok G.*: Deutsche Lebensm. Rdsch. **57**. 297 (1961).

Bestimmung von Fluoridionen im Mikrogrammbereich

Von *J. Bäumler* und *E. Glinz*

Gerichtlich-medizinisches Institut Basel

Vortrag, gehalten an der Jahresversammlung der S. G. a. a. Ch., am 4./5. September 1964
in Solothurn, in erweiterter Form

I. Einleitung

Mannigfache Gründe haben in den letzten Jahren bewirkt, daß sich heute nicht nur Wissenschaftler, sondern auch die Öffentlichkeit eingehender mit dem Fluorgehalt verschiedenster Stoffe befassen.

Vor allem hat die Erkenntnis, daß Fluoride in der Cariesprophylaxe einen überaus günstigen Einfluß besitzen, dazu geführt, daß in vermehrtem Maße Fluorsalze der Nahrung zugefügt werden. In Amerika werden bereits über 50 Millionen Einwohner mit fluorhaltigem Trinkwasser versorgt. Trotz vorsichtiger Zurückhaltung ist auch in der Schweiz in den letzten Jahren ein vermehrter Zusatz von Fluoriden zur Nahrung eingetreten. So finden wir in Aigle und Basel eine Fluoridierung des Trinkwassers, in Winterthur eine solche der Schulmilch, in zahlreichen andern Kantonen wird dem Kochsalz Fluor zugesetzt.

Andererseits führt die industrielle Verarbeitung von Fluorsalzen und fluorhaltigen Substanzen zu Fluoremissionen, wobei vor allem die Herstellung von Aluminium, das Aufschließen von Rohphosphaten zur Düngemittelherstellung und die Verwendung fluorhaltiger Flußmittel für metallurgische Prozesse eine Rolle spielen. Besonders die stürmische Entwicklung der Produktion von Aluminium und von Düngemitteln hat eine sehr erhebliche Emission von Fluor in die Luft zur Folge mit zahlreichen unangenehmen Nebenerscheinungen für Pflanze und Tier durch die stark toxische Wirkung des Fluorwasserstoffes.

Es ist daher begreiflich, daß in der neueren Literatur immer mehr Arbeiten zu finden sind, die sich mit der Analytik des Fluors befassen. Einerseits müssen

die den Nahrungsmitteln zugesetzten Fluoridmengen laufend kontrolliert werden, da eine zu große Fluoraufnahme zu gesundheitlichen Störungen führen kann. Andererseits sind exakte Fluorbestimmungen in pflanzlichem und tierischem Material notwendig, um die Schäden von Fluoremmissionen objektiv festzustellen.

II. Übersicht über die Fluorbestimmungsmethoden

Die zahlreichen jährlich erscheinenden Publikationen über die Analytik des Fluors zeigen, daß die bisher veröffentlichten Methoden offenbar nicht ganz zufriedenstellend sind. In der Praxis wurde Fluor bis jetzt meist durch eine Destillation mit Perchlorsäure oder Schwefelsäure nach *Willard* und *Winter* (1) und anschließender Titration oder Colorimetrie bestimmt. Neuerdings wird vor allem von amerikanischer Seite auf eine andere Art der Abtrennung des Fluors, nämlich diejenige durch Diffusion, aufmerksam gemacht.

Um die Eignung der bisherigen Bestimmungsmethoden für unsere speziellen Zwecke zu prüfen, haben wir zunächst die einzelnen Verfahren durchgearbeitet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Da keine der vorliegenden Arbeitsvorschriften zu genügen vermochte, haben wir in der Folge versucht zu einer Methode zu gelangen, die folgende Vorteile aufweisen sollte:

1. Geringer Zeit- und Arbeitsaufwand, um auch Serienanalysen zu ermöglichen.
2. Einfache apparative Ausrüstung.
3. Einfache Handhabung, damit auch Laborhilfspersonal damit betraut werden kann.
4. Große Empfindlichkeit (1—10 γ , evtl. unter 1 γ), womit eine kleine Einwaage ermöglicht wird.
5. Gute Reproduzierbarkeit und geringe Anfälligkeit für störende Begleitungen.

Diese Forderungen haben wir durch Verwendung eines auf Diffusion beruhenden Verfahrens und durch die colorimetrische Bestimmung mit Alizarinkomplexon erfüllen können.

Im folgenden berichten wir zuerst über unsere Untersuchungen zur Überprüfung der verschiedenen Methoden. Anschließend geben wir eine ausführliche Beschreibung des von uns als zuverlässig und reproduzierbar befundenen Verfahrens.

1. Titrimetrische Bestimmung des Fluors nach *Fellenberg* und nach *Gericke*

Thoriumnitrat bildet mit Alizarin einen gelben Farblack, der durch Fluoridionen ausgebleicht wird. Durch erneutes Zusetzen von Thoriumionen wird die ursprünglich gelbe Farbe wieder hergestellt. Die Titration erfolgt mit einer 0,001 n-Thoriumnitratlösung. Der Umschlagspunkt der Titration ist jedoch sehr schlecht sichtbar. Die schwach gelben oder schwach gelb-rötlichen Farben und die stark verdünnte Titrationslösung erschweren eine genaue Erkennung des Titrationsendpunktes. *Fellenberg* (2) und auch *Gericke* (3) erachten es daher als notwendig,

eine empirische Tabelle für die Berechnung der Fluormengen aus dem Verbrauch von Thoriumnitrat aufzustellen, «da jeder Analytiker anders arbeitet und insbesondere leicht auf einen anderen Farbumschlag bei der Titration anspricht». «Im direkten Sonnenlicht ist der Farbumschlag schlechter wahrnehmbar; es muß daher bei hellem, zerstreutem Tageslicht titriert werden.» Nicht nur diese Unsicherheit in der Feststellung des Titrationsendpunktes wirkt sich auf die Reproduzierbarkeit nachteilig aus, sondern auch die Störanfälligkeit, die zu stark schwankenden Resultaten führen kann. Wird nämlich das Fluor zuerst durch eine Perchlorsäure- oder Schwefelsäuredestillation abgetrennt, so vermögen mitgerissene Perchlorsäure- oder Schwefelsäuredämpfe den Thorium-Alizarinlack ebenfalls zu entfärben.

2. Colorimetrische Bestimmung mit Eriochromcyanin

Diese von *Megregian* (4) ausgearbeitete und später von *Oelschläger* (5) modifizierte colorimetrische Bestimmungsmethode beruht ebenfalls auf der Ausbleichung eines Farblackes: Zirkonoxichlorid bildet mit Eriochromcyanin einen orange-roten Farblack, der durch Fluorionen entfärbt wird.

Quentin (6) hat in einer großen Anzahl von Versuchen die Eriochromcyaninmethode überprüft und festgestellt, daß die erzielten Fluormesswerte bei Wiederholungen häufig nicht mehr reproduziert werden konnten. Er veränderte daher das Zirkon-Eriochromcyaninverhältnis, die Reagenzkonzentration und die Säurezugaben. Trotzdem verblieben dem Verfahren gewisse Unsicherheitsfaktoren; vor allem konnte die Störanfälligkeit auf Fremdionen nicht eliminiert werden. Ferner berichtet *Büttner* (7), der dieses von *Quentin* modifizierte Eriochromcyaninverfahren benützt, über Parallelverschiebungen der Eichkurven von Tag zu Tag. Auch wir stellten fest, daß sich die Eichkurven innert kurzer Zeit verändern. Um exakte Werte zu erhalten, muß also bei jeder Ausmessung eine neue Eichkurve aufgenommen werden. Dies bedeutet einen erheblichen Arbeitsaufwand, sind doch im Minimum 6 zusätzliche Bestimmungen (Doppelbestimmungen von Nullwert und mindestens zwei Kurvenpunkten) erforderlich.

3. Colorimetrie mit Spadns

Bellack und *Schowboe* (8) haben 1958 den roten Farblack, den Zirkon mit *Spadns* (Natriumsalz der 4,5-Dihydroxi-3 (p-sulfophenylazo)-2,7-naphthalin-disulfosäure) bildet, zur Fluorbestimmung vorgeschlagen. Das Prinzip beruht auch hier, genau wie beim Alizarin und Eriochromcyanin, auf einem Ausbleicheffekt: Fluoridionen zerstören den roten Farblack, was eine quantitative Messung der Farbabnahme gestattet.

Im Bereich zwischen 20—80 γ Fluorid wird dieses Farbreagens häufig benutzt, z. B. zur direkten Bestimmung von Fluorid in Wasser. Man muß sich jedoch vorher vergewissern, ob nicht störende Ionen vorhanden sind und auf alle Fälle Kontrollanalysen mit Abtrennung durch Destillation oder Diffusion durchführen. *Wharton* (9), der Fluoridbestimmungen in calciumphosphathaltigem Material beschreibt, verfeinerte das Verfahren und empfiehlt es für Fluormengen im Bereich

von 0,5—10 γ . Diese erhöhte Empfindlichkeit erreichte er durch Konzentrierung des Farblackes und der Salzsäurezugabe. Durch die Konzentration des Farblackes erreichen aber die Leerwerte bereits eine Extinktion von ungefähr 0,7. Sie liegen dadurch in einem Bereich, bei dem das Streulicht die Meßgenauigkeit der handelsüblichen Colorimeter beeinflusst, insbesondere wenn Konzentrationen um 1 γ Fluor gemessen werden müssen.

Auch was die durch Fremdionen verursachten Fehler (siehe Tabelle 1) und die Reproduzierbarkeit der Eichkurve betrifft, konnte uns das *Spadns*-Verfahren im Mikrobereich nicht befriedigen. Die Eichkurve verläuft nur im Bereich von 0,5 bis 4 γ gerade, oberhalb 4 γ tritt eine Abflachung auf. Somit steht nur ein relativ kleiner Konzentrationsbereich zur Verfügung.

4. Alizarinkomplexon nach Belcher (10)

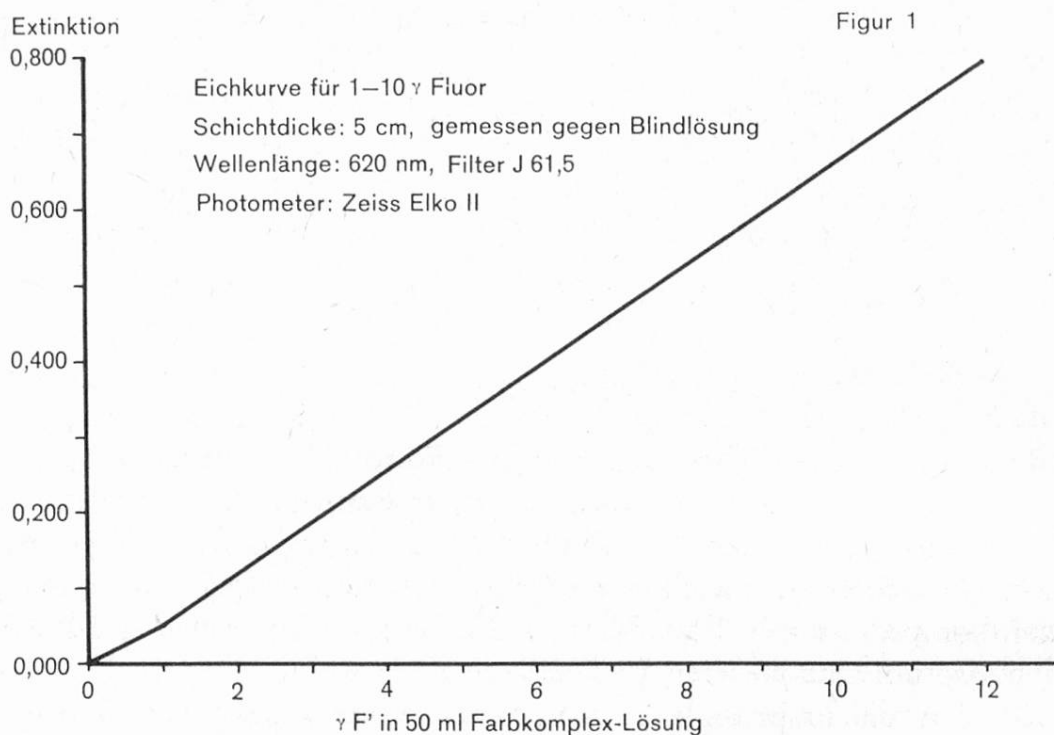
Alizarinkomplexon, welches zuerst als Indikator bei komplexometrischen Titrationen Anwendung fand, bildet mit Cer- oder Lanthansalzen eine rote Chelatverbindung, welche ihrerseits mit Fluoridionen wasserlösliche blaue Komplexsalze ergibt. Im Gegensatz zu allen bisher angewendeten Farbreaktionen tritt bei Cer-Alizarinkomplexon mit Fluoridionen die Bildung einer neuen Farbe auf. Es handelt sich also um eine *positive Farbbildung*.

Buck (11) hat die ursprüngliche Vorschrift dahin abgeändert, daß er Aceton zusetzte und dadurch eine höhere Empfindlichkeit und eine bessere Stabilisierung der Farblösung erzielte. Der Einfluß von Fremdionen macht sich bei Alizarinkomplexon nicht so stark bemerkbar, abgesehen von der Phosphorsäure, welche, wie auch bei den anderen Fluorverfahren, unbedingt abgetrennt werden muß. Was die Reproduzierbarkeit der Werte und die Lage der Eichkurve betrifft, war die *Belcher*-Methode allen anderen Verfahren eindeutig überlegen, weshalb wir uns für unsere Fluorbestimmungen dem Alizarinkomplexonverfahren zuwandten.

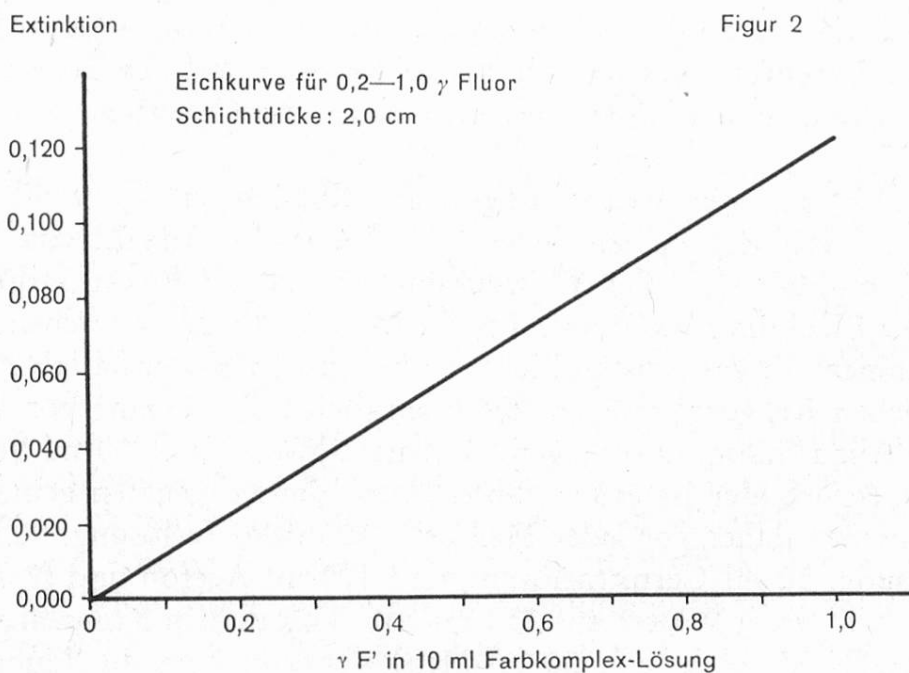
Wir hielten uns eng an die Arbeitsvorschriften von *Buck*. Von großer Wichtigkeit ist strenge Beachtung des pH-Wertes (pH = 4,3) und der Temperatur. Selbst während der Messung im Colorimeter stellen wir die Cuvetten in ein Wasserbad von 20°.

Da sich nach unseren Feststellungen die Eichkurven während langer Zeit nicht verändern, erübrigt es sich, jedes Mal eine große Anzahl von Meßpunkten zur Kontrolle mitzumessen. Bei Verwendung von 50 ml Reaktionslösung gelingt es, wie aus der Eichkurve in Figur 1 ersichtlich ist, Mengen zwischen 1—10 γ genau zu bestimmen. Etwas umständlich erschien uns das viermalige Abpipettieren der verschiedenen Reagenzlösungen. *Buck* empfiehlt die Zugabe von 1 ml Pufferlösung, 5 ml Alizarinkomplexon, 5 ml Cernitratlösung und 10 ml Aceton. Auch wegen der Pipettierfehler ist es empfehlenswert, die Reagenzien gemeinsam zuzugeben. Wir mischen daher vor jeder Meßserie: 10 ml Pufferlösung, 50 ml Alizarinkomplexonlösung, 50 ml Cernitratlösung und 100 ml Aceton und füllen diese Mischung mit destilliertem Wasser auf 250 ml auf. Von diesem Sammelreagenz pipettieren wir jeweils 25 ml in den 50 ml-Meßkolben, in dem die Fluorbestimmung

ausgeführt werden soll. In zahlreichen Parallelversuchen fanden wir keinen Unterschied in den Ergebnissen zwischen der ursprünglichen geteilten Zugabe der Reagenzien und der einmaligen Zugabe aller Reagenzien zusammen.



Zur Erweiterung des Meßbereiches und zur Erhöhung der Empfindlichkeit versuchten wir die Reagenzmengen zu verkleinern. Bei Verwendung von 10 ml-Meßkolben und 5 ml Reagenziengemisch erreichten wir eine noch genügende Differenzierung der Extinktionswerte im Bereich von 0,2—1 γ .



Da bei exakten Fluorbestimmungen eine vorgängige Abtrennung des Fluors gefordert werden muß, sind als störende Fremdionen nur Perchlorsäure oder Schwefelsäure zu berücksichtigen. Wir haben daher den Einfluß dieser beiden Anionen auf die colorimetrische Bestimmung mit Alizarinkomplexon nochmals überprüft und kamen — wie auch schon *Buck* (11) und *Jamamura* (12) — zum Schluß, daß Perchlorat- und Sulfationen auf das *Belcher*-Reagenz kaum einen Einfluß besitzen.

Tabelle 1 Störeinfluß von Anionen auf die colorimetrischen Fluorbestimmungen

Einfluß von Fremdionen auf das Reagenz nach:						
Fremdion	Eriochromcyanin (OELSCHLAEGER)		Spadns (WHARTON)		Alizarinkomplexon (BELCHER-BUCK)	
	50 ml Wasser + 3 γ Fluor + 10 ml Reagenz		9 ml Wasser + 3 γ Fluor + 1 ml Reagenz		25 ml Wasser + 3 γ Fluor + 25 ml Reagenz	
	gefunden γ	Fehler in γ	gefunden γ	Fehler in γ	gefunden γ	Fehler in γ
Cl O ₄ ' 1 mg	3,0	0	3,1	+ 0,1	3,0	0
als 5 mg	3,0	0	3,1	+ 0,1	3,0	0
NaClO ₄ 10 mg	3,1	+ 0,1	3,15	+ 0,15	3,0	0
20 mg	3,2	+ 0,2	3,2	+ 0,2	3,0	0
SO ₄ '' 0,5 mg	3,9	+ 0,9	3,45	+ 0,45	3,0	0
als 2,5 mg	5,7	+ 2,7	4,1	+ 1,1	2,8	— 0,2
Na ₂ SO ₄ 5 mg	> 10	> 7	4,6	+ 1,6	2,7	— 0,3
10 mg	> 10	> 7	5,4	+ 2,4	2,5	— 0,5
PO ₄ ''' 5 γ	3,1	+ 0,1	3,1	+ 0,1	2,9	— 0,1
als 10 γ	3,8	+ 0,8	3,2	+ 0,2	2,85	— 0,15
Na ₃ PO ₄ 50 γ	8,5	+ 5,5	4,1	+ 1,1	2,5	— 0,5
100 γ	> 10	> 7	10	> 7	2,3	— 0,7

III. Abtrennung des Fluors

a) Destillationsverfahren

Bis vor kurzem war zur Abtrennung des Fluors aus der Asche als einzige Möglichkeit die Wasserdampfdestillation nach *Willard* und *Winter* bekannt. Auch heute noch wird dieses Verfahren am häufigsten angewendet. Damit Fluoridionen mit Wasserdampf destilliert werden können, muß eine Perchlorsäure- oder Schwefelsäurelösung vorgelegt werden. Wegen der Gefährlichkeit der Perchlorsäure empfehlen einige Autoren, mit Schwefelsäure zu destillieren, wodurch jedoch die Ausbleichreaktionen auf Fluor noch stärker gestört werden. Ferner bietet die Einhaltung einer konstanten Destillationstemperatur von etwa 140 ° gewisse Schwierig-

keiten. Pilzheizhauben mit Kontaktthermometer, wie sie z. B. *Quentin* (6) und *Matthey* (13) vorschlagen, besitzen eine unerwünschte Nachheizzeit. *Buck* versuchte daher, den Destillationskolben mit einer siedenden Lösung von Isoamylacetat (Siedepunkt 140 °) zu heizen.

Trotz verschiedener apparativer Vorsichtsmaßnahmen, die vorgeschlagen wurden (*Oelschläger* [9]), läßt es sich bei einer Wasserdampfdestillation nicht vermeiden, daß Säuredämpfe ins Destillat mitgerissen werden. *Quentin* (6) hat die übergehende Perchlorsäure bestimmt und findet Werte bis zu 0,5 ml n-Perchlorsäure. Die Menge dieser die Farbreaktion störenden Säureionen ändert sich aber je nach Destillation, da eine Konstanthaltung von Dampfstrom und Temperatur nicht möglich ist, was die Einsetzung eines festen Blindwertes nicht erlaubt.

Bei größeren Fluormengen wirken sich diese Störeinflüsse zwar nicht so stark aus, bei Mikrobestimmungen können sie hingegen zu Schwankungen in den Resultaten führen. Außerdem findet durch die Destillation eine starke Verdünnung statt, wodurch die Empfindlichkeit der Farbreaktion begrenzt wird.

b) Diffusionsverfahren

Die Destillationsmethode ist — abgesehen von den Schwierigkeiten, die sie bei Mikrobestimmungen bereitet — auch wegen ihres großen Aufwandes an Apparaturen und Arbeitszeit für Serienanalysen ungeeignet. Es ist daher verständlich, daß nach einem neuen Abtrennungsverfahren gesucht wurde. Dabei erwies sich die Isothermdestillation — auch als Mikrodiffusion bezeichnet — als sehr brauchbare Methode.

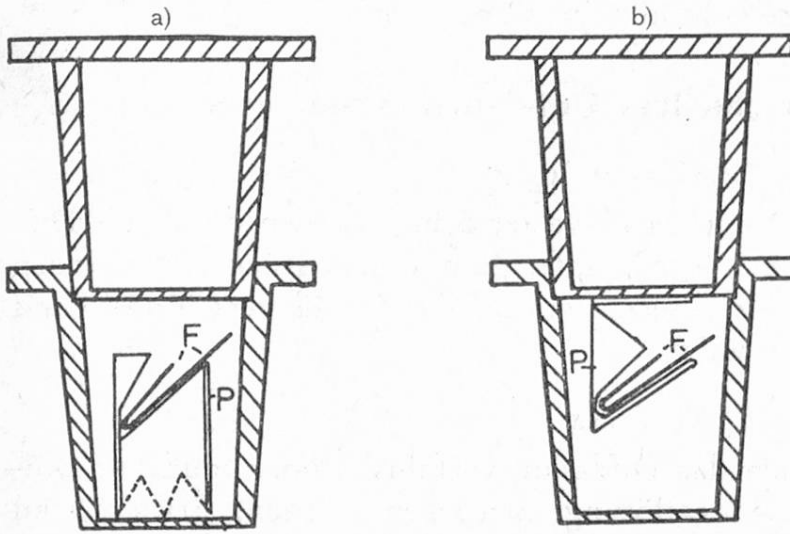
Hall (14) benützt kleine Polyflaschen und die dazugehörigen Stopfen. *Büttner* (7) vereinfachte diese Art der Mikrodiffusion in Anlehnung an *Stegemann* und *Jung* (15), indem er an den Stopfen eines Polyfläschchens (50 ml) ein alkalisch getränktes Filterpapier hängt.

Wharton (9) schlägt Conway-Schalen aus Polyäthylen vor. Das luftdichte Abschließen bei Diffusionstemperaturen von ungefähr 50 ° bereitet aber Schwierigkeiten, ebenso das Einbringen der Proben und der Perchlorsäure, sowie schließlich das Auswaschen der Schalen nach der Diffusion für die nachfolgende Colorimetrie.

Wir haben die verschiedensten Mikrodiffusionsapparaturen geprüft und auf Grund der gesammelten Erfahrungen versucht, ein möglichst billiges und einfaches Diffusionsgefäß (16) zu konstruieren.

Zu diesem Zwecke wählten wir einen Polystopfen (NS 30,5/34). Von einem solchen wird der rote innere Deckel entfernt und die Innenwand an einer Drehbank ca. 0,5 cm weit etwas ausgebohrt. Dieses Vorgehen ermöglicht es, mit einem zweiten Polystopfen den Innenraum des ersten Stopfens luftdicht und fest zu verschließen. Die Substanz wird in den Stopfen eingewogen, und vor dem Verschließen wird die notwendige Menge gekühlte Perchlorsäure hinzugefügt. Über der Oberfläche wird quer und leicht schräg ein mit Natronlauge getränkter Filterpapierstreifen (2×3 cm) aufgehängt, wozu ein entsprechend ausgeschnittener Polyschlauch Verwendung findet. Für eine quantitative Ausbeute in den Diffusions-

gefäß ist darauf zu achten, daß der Gasraum nicht zu groß und der Abstand des Filtrierpapiers von der Perchlorsäure nicht zu weit ist. Senkrecht eingehängte Filtrierstreifen liefern schlechtere Resultate und benötigen zudem längere Diffusionszeiten.



Figur 3 Diffusionsgefäß

- Zwei Polystopfen (NS 30,5/34 oder NS 39/45)
 Polyschlauch (P) zur Halterung des
 Filtrierpapierstreifens (F)
 a) normale Ausführung
 b) Aufhängevorrichtung für Milch- und Blutanalysen

Liegen größere Mengen Untersuchungsmaterial vor, so können Polystopfen NS 39/45 verwendet werden. Selbstredend ist dann ein größeres Filtrierpapier und ein entsprechender Polyschlauch zu wählen. Bei Verwendung von Rhovylpapier (15) nimmt dieses während der Diffusionszeit eine gelb-braune Farbe an, welche die anschließende colorimetrische Bestimmung von Fluor empfindlich stört.

Wurde das Untersuchungsmaterial vorher in einem Platintiegel verascht, so kann dieser — sofern er die entsprechende Form besitzt — direkt in den Polystopfen eingefügt werden.

Tabelle 2 Fluorbestimmung bei größeren Chloridgehalten

Diffusionszeit: 48 h Diffusionstemperatur: 50—55 °

Wasser ml	Fluor zugegeben	NaCl mg	Ca ₃ (PO ₄) ₂ mg	HClO ₄ 70 % ml	AgClO ₄ 40 % ml	Fluor gefunden γ	Fehler γ
3	3	—	100	3	0,6	3,0	0
3	3	—	100	3	0,6	2,9	— 0,1
3	3	30	100	3	0,6	3,03	+ 0,03
3	3	30	100	3	0,6	2,95	— 0,05
5	5	50	100	5	1,0	5,15	+ 0,15
5	5	50	100	5	1,0	5,05	+ 0,05
1	2	10	100	3	0,2	1,95	— 0,05
1	2	10	100	3	0,2	2,0	0
3	6	30	100	3	0,6	6,0	0
3	6	30	100	3	0,6	6,0	0

Unsere Testversuche mit Fluormengen zwischen 0,2—10 γ ergaben eine vollständige Abtrennung des Fluors in den beschriebenen Diffusionsgefäßen. Wir haben den Testlösungen verschiedene Substanzen (Calciumphosphat, Tierkohle, Natriumsulfat) zugesetzt, konnten aber, außer bei Chlorid, keine Beeinflussung der Fluorgehalte feststellen. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Chloridionen ist zu ihrer Bindung eine entsprechende Zugabe von Silberperchloratlösung nötig.

IV. Anwendung auf verschiedene Untersuchungsmaterialien

a) Wasser

Einige ml Wasser (bei fluoridiertem Trinkwasser 5 ml) werden direkt ins Diffusionsgefäß pipettiert und vorsichtig verdampft. Zum Trockenrückstand werden 3 ml gekühlte Perchlorsäurelösung zugesetzt, worauf das Gefäß verschlossen und 24 Stunden bei 50—55 ° C gehalten wird.

b) Kochsalz

Auch bei Kochsalz bewährt sich das Diffusionsverfahren, doch muß zur Bindung der Chloridionen Silberperchloratlösung zugegeben werden. Etwa 50 ml einer verdünnten, 1%igen Kochsalzlösung werden im Gefäß mit 0,1 g Calciumphosphat eingedampft; danach läßt sich nach Zusatz von Silberperchlorat das Fluor bestimmen (Diffusionszeit: 48 Stunden).

c) Milch

Die Bestimmung in fluoridierter Milch kann ohne Veraschung vorgenommen werden. Um ein Hinaufkriechen der fetten Lösung an der Papierhalterung zu verhindern, muß der Polyschlauch am Deckel festgeklebt werden. Auch bei Blutanalysen ist der Filtrierpapierstreifen oben zu befestigen.

d) Fluoridierte Zahnpasten

Der Fluorgehalt von Zahnpasten, welcher etwa 0,1 % lösliches Fluorid beträgt, kann mit Hilfe dieses Verfahrens direkt bestimmt werden. 0,5—1,0 g Zahnpasta werden in 100 ml Wasser suspendiert und ein aliquoter Teil davon abzentrifugiert. 1 ml der geklärten Lösung wird unter Zugabe von 0,1 g Calciumphosphat im Diffusionsgefäß eingedampft und nach 24stündiger Diffusion colorimetriert.

e) Zähne

In Zahnmaterial kann die Fluorbestimmung ohne Veraschung erfolgen. Die Empfindlichkeit ist groß genug, so daß sich Doppelbestimmungen des Fluorgehaltes von Dentin und von Schmelz in *einem* Zahn durchführen lassen.

f) Knochen

Auch bei der Analyse von Fluor in Knochen kann eine Veraschung umgangen werden. Wir haben Knochenmaterial entfettet, getrocknet und anschließend das darin enthaltene Fluor bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß ohne Veraschung dieselben Werte erhalten wurden wie mit mineralisiertem Material.

g) *Urin*

Zur Bestimmung benützen wir 3 ml Urin, der mit 0,1 g Calciumphosphat eingedampft und anschließend mit 0,6 ml Silberperchlorat (40 %) sowie 3 ml Perchlorsäure versetzt wird. Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, genügt bei einer Temperatur von 50—55 ° C eine Diffusionszeit von 48 Stunden.

Tabelle 3 Fluorbestimmungen in Urin zur Ermittlung der Diffusionszeit

Urin ml	Ca ₃ (PO ₄) ₂ mg	AgClO ₄ 40 % ml	HClO ₄ 70 % ml	Diff-Zeit (50 °—55 °) h	Fluor gefunden γ	ppm	%
3	100	0,6	3	23	1,55	0,52	87 % von 0,6
3	100	0,6	3		1,65	0,55	92 % von 0,6
3	100	0,6	3	48	1,8	0,6	} 0,6 = 100 %
3	100	0,6	3		1,85	0,62	
3	100	0,6	3	71	1,8	0,6	
3	100	0,6	3		1,82	0,605	
3	100	0,6	3	143	1,8	0,6	
3	100	0,6	3		1,75	0,58	
3	100	0,6	3		1,73	0,58	
3	100	0,6	3		1,8	0,6	

Tabelle 4 Fluorbestimmungen in Urin mit Zugabe bestimmter Fluormengen

Diffusionszeit: 48 Stunden Diffusionstemperatur: 50—55 ° C

Urin ml	Fluor zugegeben γ	Ca ₃ (PO ₄) ₂ mg	Ag ClO ₄ 40% ml	HClO ₄ 70 % ml	Fluor gefunden γ	γ Fluor erwartet	Ausbeute
3	—	100	0,6	3	5,35	} 8,27	99,5 %
3	—	100	0,6	3	5,2		
3	3	100	0,6	3	8,2		
3	3	100	0,6	3	8,25		
5	—	100	1,0	5	8,5	} 11,4	99 %
5	—	100	1,0	5	8,3		
5	3	100	1,0	5	11,25		
5	3	100	1,0	5	11,35		
1	—	100	0,2	3	0,5	} 3,5	97 %
1	—	100	0,2	3	0,5		
1	3	100	0,2	3	3,4		
1	3	100	0,2	3	3,4		

Eine Veraschung der Urinproben ist, wie die in Tabelle 4 zusammengestellten Versuche zeigen, nicht notwendig. Mehrfachbestimmungen mit und ohne Fluorzusatz bestätigten, daß bei Zugabe von Calciumphosphat Urinproben direkt, ohne vorherige Mineralisation, verwendet werden können. Dies bedeutet nicht nur eine Zeit- und Arbeitsersparnis, sondern auch die Ausschaltung einer möglichen Fehlerquelle.

Tabelle 5 Fehlerbreite der Fluorbestimmungen in Urin

Urin ml	Ca ₃ (PO ₄) ₂ mg	AgClO ₄ 40 % ml	HClO ₄ 70 % ml	Diff-Zeit bei 50—55 ° C	Fluor gefunden γ	ppm	Fehler
3	100	0,6	3	48 h	5,3	1,77	+ 0,01
3	100	0,6	3	48 h	5,25	1,75	— 0,01
3	100	0,6	3	48 h	5,33	1,77	+ 0,01
3	100	0,6	3	48 h	5,4	1,80	+ 0,04
} Mittel 1,76							
5	100	1,0	5	48 h	8,8	1,76	0
5	100	1,0	5	48 h	8,7	1,74	— 0,02
5	100	1,0	5	48 h	8,75	1,75	— 0,01
5	100	1,0	5	48 h	8,75	1,75	— 0,01

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von 8 Analysen der gleichen Urinprobe angegeben, wobei die Einwaage variiert wurde. Aus den erhaltenen Fluorwerten geht hervor, daß die Fehlerbreite sehr gering ist und unterhalb 0,1 γ liegt.

V. Arbeitsvorschrift

1. Reagenzien

a) Alizarinkomplexon-Lösung 0,0005 m

192,4 mg Alizarinkomplexon: 3-Aminomethyl-alizarin- N,N-diessigsäure (Hersteller: Fa. Hopkins & Williams, Chadwell Heat Essex, England, unter dem Namen Alizarine Fluorine Blue, Vertretung in der Schweiz: Bender und Hobein, Zürich) werden suspendiert in

50 ml Wasser, und mit ca.

4 ml 1 n-Natriumhydroxid in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit ca. 900 ml dest. Wasser verdünnt und durch Zugabe von ca.

4 ml 1 n-Salzsäure unter Benutzung eines pH-Meßgerätes ein pH von 5,0 eingestellt. In einem Meßkolben wird auf 1000 ml eingestellt. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden.

b) *Cer(III)-nitrat-Lösung 0,0005 m*

8,685 g Cer(III)-nitrat ($\text{Ce}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) reinst werden in
1000 ml dest. Wasser gelöst. Von dieser 0,02 m Lösung werden
50 ml mit dest. Wasser auf
2000 ml gestellt; dies ergibt eine 0,0005 m Lösung. Zur Stabilisierung
werden auf 2 Liter
5 mg Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben.

c) *Acetat-Puffer, pH 4,3*

105 g Natriumacetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) reinst und
100 ml Eisessig werden mit dest. Wasser auf
1000 ml verdünnt und unter Benutzung eines pH-Meßgerätes auf einen
pH-Wert von 4,3 eingestellt.

d) *Aceton p. a.*

e) *0,1 n-Perchlorsäure* wird hergestellt durch Verdünnen von 70 %iger Perchlor-
säure p. a. mit dest. Wasser.

f) *Silberperchlorat ca. 40 %*

22,5 g Silberoxid werden durch kurzes Aufkochen in
100 ml Perchlorsäure 60 %ig gelöst.

g) *Perchlorsäure ca. 70 % p. a.*

h) *F⁻ Standardlösung*

221,1 mg Natriumfluorid p. a. werden gelöst in
1000 ml dest. Wasser,
100 ml davon werden wieder in einem Meßkolben auf
1000 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält $10 \gamma \text{ F}^-$.

2. Photometrische Fluorbestimmung

a) *Reagenzienmischung*

Für 20 Bestimmungen werden:

100 ml Alizarin-Komplexonlösung,
20 ml Pufferlösung,
100 ml Cer(III)-nitratlösung und
200 ml Aceton in einen 500 ml-Meßkolben gegeben, die Mischung auf
20 ° gekühlt und zur Marke aufgefüllt.

Für 10 Bestimmungen werden je $\frac{1}{2}$ dieser Mengen in einem
250 ml Meßkolben gemischt und mit Wasser zur Marke auf-
gefüllt.

Diese Mischung wird immer frisch hergestellt.

b) *Aufstellung der Eichkurve*

0,1—1,2 ml der Standardlösung, entsprechend einer Menge von 0—12 γ werden mit einer 1 ml Meßpipette in 50 ml Meßkolben gegeben. (Die Meßkolben wurden zur Reinigung ca. 1 Stunde in 0,1 %ige NaOH eingelegt, darauf mit verd. HCl und dest. Wasser gut gespült). Sodann werden in jeden Kolben 25 ml Reagenzienmischung pipettiert. Ein Kolben ohne Fluor dient als Blindlösung. Man füllt die Kolben bis zur Marke mit dest. Wasser auf, wonach sie bis zur vollen Farbentwicklung ungefähr 1 Stunde in einen dunkeln, auf 20 ° temperierten Schrank gestellt werden. Anschließend erfolgt die Extinktionsmessung bei einer Wellenlänge von 610—620 m μ und einer Schichtdicke von 4 oder 5 cm gegen die Blindlösung der Reagenzien.

Wir benützen das *Zeiß*-Elektrophotometer Elko II mit dem Filter J 61,5 und 5 cm Küvetten. Durch einen temperierbaren Küvetteneinsatz wird auch während der Messung die Temperatur auf 20 ° konstant gehalten.

Die Eichkurve wird graphisch dargestellt, wobei sich von 1 γ zum Nullpunkt hin eine Abflachung ergibt. Diese Abweichung ist durch die Wellenlänge des Filters bedingt, die mit dem Absorptionsmaximum nicht genau übereinstimmt.

Die Fluorwerte zwischen 0,1—1 γ wurden in 10 ml Meßkolben unter Zusatz von 5 ml Reagenzgemisch angesetzt. Die Extinktionsmessung erfolgt in 2,5 cm Küvetten.

Die Eichkurven werden ermittelt, nachdem die jeweiligen Reagenzlösungen 1—2 Tage gealtert sind. Werden die Reagenzlösungen im Dunkeln aufbewahrt, so bleiben die Eichwerte für ca. 4 Wochen konstant.

3. *Ausführung der F'-Bestimmung*

a) *Diffusion*

Von festen Proben, wie Zahnschmelz, Dentin, Knochenasche oder Knochenpulver, werden 10 bis 100 mg direkt in die Gefäße eingewogen.

3 ml Perchlorsäure 70 % von 0 ° C werden zugegeben und das in der Halterung liegende, mit 0,1 ml 1 n-NaOH getränkte Whatmanpapier (2 \times 3 cm) wird in die Zelle gestellt. Es ist darauf zu achten, daß Papier und Zellenwände einander nicht berühren. Die darauf sofort verschlossenen Gefäße werden nun zur Diffusion für 24 Stunden bei 50—55 ° in einen Wärmeschrank gestellt.

Bei Proben von 5 ml oder 5 g verwenden wir die größeren NS-45/35 Polystopfen.

Kochsalzhaltige Proben erfordern zur Cl-Bindung einen Zusatz von Silberperchloratlösung: pro ml Kochsalzlösung (1 %), pro ml Urin 0,2 ml Silberperchlorat (40 %) pro 1 g Blut 0,1 ml Silberperchlorat (40 %). Sofort nach der Silberperchlorat-Zugabe wird die gekühlte Perchlorsäure (70 %ig) eingefüllt, die Halterung mit dem Whatmanpapier hineingestellt und die Zelle verschlossen. Proben mit Zusatz von Silberperchlorat erfordern eine Diffusionszeit von 48 Stunden bei 50—55 °. Längere Diffusionszeiten sind ohne Einfluß auf die Ergebnisse, so blieben bei uns häufig Proben von Urin, Kochsalz und Blut von Freitag bis Montag, also 72 Stunden, in der Wärme.

b) *Colorimetrische Bestimmung*

Nach erfolgter Diffusion werden die Gefäße geöffnet und die Papierstreifen in 50 ml Meßkolben übergeführt. Nach Zufügen von ca. 10 ml dest. Wasser und einem Tropfen Phenolphthaleinlösung wird tropfenweise mit n/10 Perchlorsäure versetzt, bis die rote Farbe eben verschwindet. Nun werden 25 ml Reagenzmischung zugegeben und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Das weitere Verfahren findet sich unter 2. b).

Bei sehr fluorreichen Proben wird die neutralisierte Lösung mit Wasser zur Marke aufgefüllt und nur ein aliquoter Teil zur Farbreaktion verwendet.

Durch Diffusion von 0,1 g Calciumphosphat mit 0,6 ml Silberperchloratlösung (40 %) und 3 ml Perchlorsäure (70 %) an ein Filterpapierstreifen, der mit 0,1 ml n-Natriumhydroxid getränkt ist, überzeugt man sich von der Fluorfreiheit der verwendeten Chemikalien.

Die Untersuchungen wurden im Auftrag der wissenschaftlichen Kommission zur Überprüfung der Trinkwasserfluoridierung Basel-Stadt durchgeführt. Für die Unterstützung und das Interesse an der Arbeit danken wir Herrn Dr. med. dent. *M. Gutherz* und Herrn Prof. Dr. med. *K. Ludwig*.

Zusammenfassung

Nach einem Vergleich der verschiedenen Bestimmungsverfahren für Fluoride wird eine genaue Arbeitsvorschrift für eine einfache Methode im Bereich von 1—10 γ bzw. 0,2—2 γ F⁺ gegeben.

Das auf der Mikrodifffusion und der Colorimetrie mit Alizarinkomplexon beruhende Verfahren wird zur Fluorbestimmung in verschiedenen Lebensmitteln und biologischen Objekten benützt.

Résumé

Après la comparaison de plusieurs dosages du fluor nous décrivons une méthode simple et sensible (0,2—10 γ F).

Utilisant la microdiffusion et la colorimétrie avec la complexone à l'alizarine, il est possible de doser très rapidement le fluor dans les denrées alimentaires et dans les substances physiologiques.

Summary

Simple methods for quantitative analyses of fluor are microdiffusion and colorimetry with Alizarincomplexon. The sensitivity is 0,2 γ F. A detailed description of the method is given about determination of fluor in various food-stuffs and biological objects.

Literatur

1. *Willard H. J.* und *Winter O. B.*: Ind. Eng. Chem. Anal. **5**, 7 (1933).
2. *Fellenberg v. Th.*: diese Mitt. **42**, 158 (1951).
3. *Gericke S.* und *Kurmies B.*: Landw. Forsch. **III**, 46 (1951).
4. *Megregian S.*: Analyt. Chem. **26**, 1161 (1954).

5. Oelschläger W.: Z. f. analyt. Chem. **191**, 408 (1962).
6. Quentin K. E.: «Vom Wasser» **XXIX**, 98 (1962).
7. Büttner W., Schülke S. und Soyka S.: Dtsch. Zahnärztl. Ztschr. **18**, 24 (1963).
8. Bellack E. und Schouboe P. J.: Anal. Chem. **30**, 2032 (1958).
9. Wharton H. W.: Anal. Chem. **34**, 1296 (1962).
10. Belcher R. und Leonard M. A.: J. Chem. Soc. 3577 (1959) i. Talanta **8**, 863 (1961).
11. Buck M.: Z. f. anal. Chem. **193**, 101 (1963).
12. Yamamura S. S., Wade M. A. und Sikes J. H.: Analyt Chem. **34**, 1308 (1962).
13. Matthey E., Fassa F. und Demole V.: diese Mitt. **51**, 339 (1960).
14. Hall R. J.: Analyst **85**, 560 (1960).
15. Stegemann H. und Jung G. J.: Hoppe Seyler's Z. physiolog. Chem. **315**, 222 (1959).
16. Bäumler J.: Chimia **18**, 218 (1964).

Physikalisch-chemische Untersuchungen an durch Gammastrahlen veränderter Zellulose

Von *H. Sulser, H. Mohler* und *H. Lüthy*

Physikalisch-chemisches Institut und Röntgen-Institut, Labor für medizinische
Strahlenphysik, Universität Basel

Die Verwendung hochenergetischer Strahlung zur Lebensmittelkonservierung war schon vor einem Jahrzehnt ein ernsthaft diskutiertes Problem (1). Inzwischen ist dieses Verfahren durch gesetzliche Freigabe einzelner Lebensmittel für die Bestrahlung in den USA in eine neue Phase getreten (2). Das Auftreten vielfach noch unbekannter Nebenreaktionen limitiert aber vorläufig eine breite Anwendung dieser neuen Technik.

Die an pflanzlichem Material beobachteten Festigkeitsverluste (3, 4, 5, 6), in subjektiver Weise meist als Weich- oder Breiigwerden bezeichnet, scheinen auf bestimmten chemischen oder morphologischen Umwandlungen der Gerüstsubstanz zu beruhen (7, 8). Hierbei dürften die Texturveränderungen an der aus Pektinstoffen bestehenden Mittellamelle und an den zellulosehaltigen Anteilen der Pflanzenzelle eine große Rolle spielen (9, 10). Den organoleptisch vor allem interessierenden Weichheitsgrad hat man halbquantitativ zu bestimmen versucht (11). Das absichtliche Herbeiführen erwünschter physikalischer Eigenschaften durch dosierte Bestrahlung, z. B. zur raschen Rekonstitution von Trockengemüse, könnte in Zukunft technische Bedeutung erlangen (12).

Chemisch erfassbare Schäden an Zellulose zeigen sich erst nach relativ hohen Bestrahlungsdosen. Die dabei auftretenden Reaktionen wie Hydrolyse, Oxidation, Polymerisation und Depolymerisation sind von Faktoren des Reaktionsmilieus und von der Strahlendosis abhängig ([13], Übersichtsreferat).