

Dosage du fluor dans les dentifrices

Autor(en): **Mérat, E. / Vogel, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **70 (1979)**

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983719>

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.

Dosage du fluor dans les dentifrices

E. Mérat et J. Vogel

Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Introduction

L'effet d'applications topiques de fluorure dans la prophylaxie de la carie dentaire est reconnu depuis de nombreuses années (1). On est aussi informé de la toxicité de ce même fluorure: une dose de 75 mg de fluorure par kilogramme de poids corporel peut être mortelle pour l'homme (2), et l'intoxication chronique provoque des affections osseuses et dentaires («darmous», «mottled teeth») (3, 4).

L'effet bénéfique du fluorure a incité les fabricants de dentifrices à en incorporer dans leurs préparations; sa toxicité a mené le législateur à limiter la dose utilisée. L'Ordonnance du département fédéral de l'intérieur concernant les cosmétiques fixe la concentration maximum admissible de fluor dans les dentifrices à 1,5 g/kg (5).

Les composés fluorés le plus fréquemment utilisés dans la fabrication des dentifrices sont:

- le fluorure de sodium, NaF,
- le monofluorophosphate de sodium, Na_2FPO_3 , qui serait moins toxique que NaF,
- le fluorure stanneux, SnF_2 , premier additif fluoré admis par l'«American Dental Association» en 1960,
- divers fluorhydrates d'amines aliphatiques, largement commercialisés en Suisse,
- le fluorure de calcium, CaF_2 , presque insoluble dans l'eau et pendant longtemps la base de dentifrices «reminéralisants».

De nombreux brevets concernent divers autres sels fluorés qui ne semblent pas avoir connu le succès des précédents. Il est d'autre part évident que ces fluorures ne peuvent avoir un effet significatif que pour autant que les autres ingrédients entrant dans la composition du dentifrice n'entravent pas leur action (par exemple en les rendant insolubles).

Quels moyens s'offrent au chimiste-analyste chargé de contrôler la teneur en fluorure des dentifrices?

1. Distillation suivie d'une titration ou d'un dosage colorimétrique (6, 7).
2. Mesure potentiométrique au moyen d'une électrode sélective (8).
3. Gaz-chromatographie du triméthylfluorsilane (9).

L'appareillage compliqué et la durée nécessaire nous ont conduit à négliger la première de ces méthodes, et nous nous sommes attachés à étudier les deux suivantes.

Dosage potentiométrique au moyen d'une électrode sélective

Principe

On effectue les mesures dans une solution tampon à force ionique constante selon la méthode de *Gran* (10, 11).

Réactifs

Nitrate de sodium, p. a. (Merck) (I)

Acide acétique 100%, p. a. (Merck) (II)

Acétate de sodium, p. a. (Merck) (III)

Complexon III (sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique) (Siegfried) (IV)

TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*): solution de 170 g de (I), 18 g de (II), 40,8 g de (III), 1,0 g de (IV) dans un litre d'eau bidistillée.

Fluorure de sodium, p. a. (Merck): solution-mère 10^{-2} M (420 mg NaF/l)

Les solutions-étalons s'obtiennent par dilutions selon les besoins de la solution-mère avec de l'eau bidistillée.

Toutes les solutions de fluorure sont conservées dans des récipients de matière plastique (polypropylène) et non dans du verre.

Acide chlorhydrique, p. a. (Merck)

Appareillage

Electrode sélective au fluorure (par exemple Solea-Tacussel PF4).

Electrode de référence (par exemple au calomel ou au sulfate mercurieux).

Potentiomètre d'une sensibilité suffisante (on doit pouvoir mesurer $\Delta V \leq 1$ mV).

Agitateur magnétique avec barreau aimanté enrobé de polytétrafluoréthylène.

Cellules de mesure, bechers, etc., en polypropylène.

Mode opératoire

Etalonnage de l'électrode, détermination de la pente

Dans une cellule de polypropylène mesurer 10 ml de chaque solution-étalon (10^{-2} à 10^{-5} N) avec un égal volume de TISAB. Le potentiel E de l'électrode, donné par l'équation:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 R T}{nF} \log a \quad [1] \quad \text{où} \quad \frac{2,3 R T}{nF} = \text{pente } p$$

est proportionnel au logarithme de l'activité ionique a . La pente p représente la sensibilité de l'électrode et se mesure en millivolt par décade d'activité ionique. La valeur mesurée doit être proche de celle que permet de calculer l'équation de Nernst (59,16 à 25 °C) (voir fig. 1).

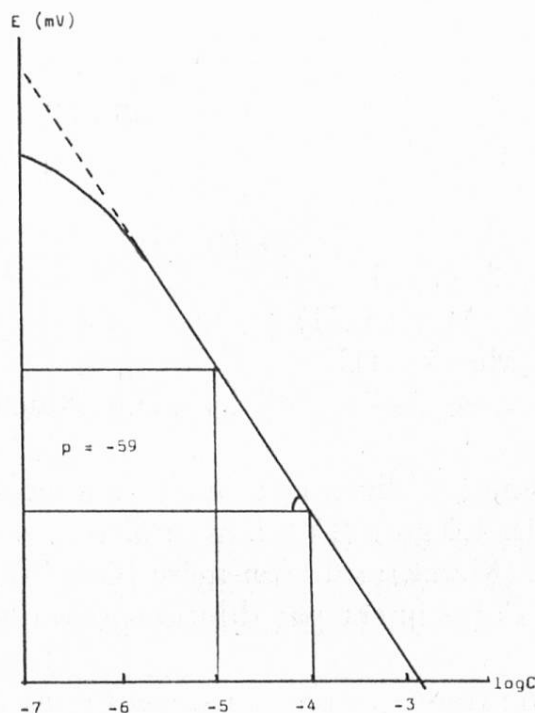


Fig. 1. Courbe d'étalonnage de l'électrode au fluorure électrolyte: TISAB, température 25 °C, concentrations exprimées en mole/l

On effectue cette détermination environ une fois par mois, ou lors d'une nouvelle utilisation après une interruption des mesures de plusieurs jours.

Préparation de l'échantillon à mesurer

Peser exactement environ 5 g de dentifrice dans un becher de polypropylène, y ajouter 5 ml d'eau et agiter jusqu'à obtention d'une suspension homogène. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique et agiter encore 2 minutes avant de chauffer 1 minute sur bain-marie.

Diluer immédiatement à 1000 ml avec de l'eau. Transférer 10 ml de solution (ou suspension homogène) avec 10 ml de TISAB dans la cellule du potentiomètre et effectuer la mesure.

Méthode d'addition de Gran

L'équation (1) peut s'écrire $E = E^0 + p \log \gamma c$, où c représente la concentration de l'espèce ionique mesurée et γ le coefficient d'activité. Si l'on ajoute à l'échantillon à analyser des volumes V_i de solution standard de concentration C , [1] devient:

$$E = E^{\circ} + p \log \left(\frac{C_0 V_0 + \sum_i C V_i}{V_0 + \sum_i V_i} \right) + p \log \gamma \quad [2]$$

où V_0 est le volume initial de l'échantillon et C_0 la concentration à mesurer.

Par transformation algébrique, on a

$$(V_0 + \sum V_i) 10^{+E/p} = (C_0 V_0 + \sum C V_i) \gamma 10^{+E^{\circ}/p} \quad [3]$$

En travaillant à force ionique élevée, c'est-à-dire quasi constante, γ peut également être considéré comme constant, si bien qu'en traçant:

$Y = (V_0 + \sum V_i) 10^{+E/p} = f(\sum V_i)$ on obtient une droite qui coupe l'abscisse en V_e (voir figure 2) et $-C V_0 = C_0 V_0$ permet de calculer $C_0 = -C V_e / V_0$.

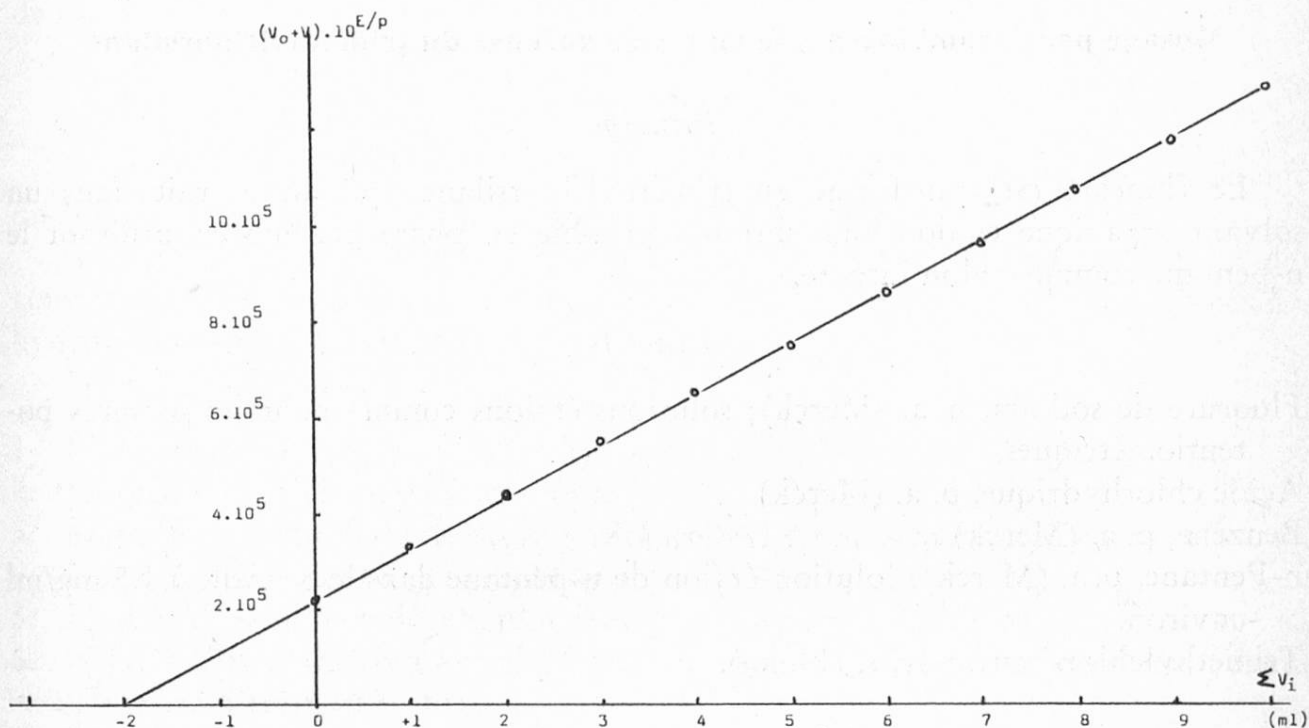


Fig. 2. Exemple de dosage du fluor par la méthode d'addition de Gran

$V_0 + V$	E (mV)	E/p	$10^{E/p}$	$(V_0 + V) \cdot 10^{E/p}$
20	-235,0	4,05	11264	225.10 ³
21	-243,8	4,20	15975	335.10 ³
22	-249,8	4,31	20272	446.10 ³
23	-254,0	4,38	23950	551.10 ³
24	-257,2	4,43	27194	653.10 ³
25	-260,0	4,48	30391	760.10 ³
26	-262,2	4,52	33165	862.10 ³
27	-264,2	4,55	35906	970.10 ³
28	-266,0	4,58	38566	1080.10 ³
29	-267,5	4,61	40932	1187.10 ³
30	-268,8	4,63	43100	1293.10 ³

Electrode sélective Tacussel PF4
 Electrode de référence Metrohm Hg₂SO₄
 Potentiomètre Polymetron (-mV = 1,4)
 Pente de l'électrode: $p = -58$ mV

Concentration de la solution étalon:

$C = 10^{-2}$ M

$V_e = -2,0$ ml

$C_0 = -C V_e / V_0 = 10^{-3}$ M

$1,9 \cdot 10^4 C_0 = 19$ mg F⁻¹

Pratiquement, on ajoute à la solution contenue dans la cellule du potentiomètre 10 fois 1 ml de solution-étalon en relevant chaque fois le potentiel mesuré.

On calcule la valeur de Y correspondant à chaque ml ajouté, et on détermine V_e soit graphiquement, soit arithmétiquement.

La principale source d'erreur de cette méthode résulte de l'estimation de V_e qui est obtenu par extrapolation. Pour limiter cette erreur, il faut que le nombre d'additions soit au moins égal à 10 et que la concentration de la solution-étalon ne soit pas trop différente de celle de la solution à mesurer (12). A ces conditions, on dispose d'une méthode qui permet d'éviter une calibration journalière de l'électrode et de déceler une éventuelle complexation de l'ion à mesurer.

Dosage par chromatographie en phase gazeuse du triméthylfluorsilane

Principe

Le fluorure est transformé en triméthylfluorsilane, qui est extrait dans un solvant organique et dosé par chromatographie en phase gazeuse en utilisant le n-pentane comme étalon interne.

Réactifs

Fluorure de sodium, p. a. (Merck); solutions-étalons comme pour les mesures potentiométriques.

Acide chlorhydrique, p. a. (Merck)

Benzène, p. a. (Merck)

n-Pentane, p. a. (Merck): solution-étalon de n-pentane dans le benzène à 1,5 mg/ml environ.

Triméthylchlorsilane, puriss. (Fluka).

Appareillage

Flacons de polyéthylène de 25 ml pouvant être fermés hermétiquement.

Agitateur Vortex

Chromatographe en phase gazeuse:

— Colonne de verre longue de 2 m, diamètre intérieur $1/8''$

— Remplissage de SE-30 à 3% sur Chromosorb W-HP 100—120 mesh

Gaz vecteur: azote à 30 ml/min

Température du four 50 °C

Température de l'injecteur et du détecteur: 150 °C

Détecteur: ionisation de flamme

Enregistrement du chromatogramme à la vitesse de 4 cm/min.

Mode opératoire

Peser exactement environ 5 g de dentifrice dans un flacon de polyéthylène de 25 ml. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique par petites portions, en agitant après

chaque addition (certains dentifrices contiennent des carbonates qui peuvent provoquer une effervescence). Ajouter encore 2 ml d'eau. Fermer le flacon et le placer 1 minute au bain-marie. Refroidir, ajouter 2 ml de triméthylchlorsilane. Bien mélanger et laisser réagir 15 minutes.

Ajouter 7,5 ml de solution standard n-pentane/benzène; agiter durant 2 min. Laisser séparer les phases (si nécessaire, centrifuger doucement pour casser l'émulsion).

Injecter la phase (organique) supérieure.

Les pics apparaissent dans l'ordre suivant: triméthylfluorsilane, pentane, triméthylchlorsilane (en excès), benzène.

On calcule un facteur de réponse (signal dû au fluor/signal dû au pentane) en procédant de même avec une quantité précise connue de fluorure de sodium (5 mg de fluor environ).

Résultats

Nous avons utilisé ces deux méthodes afin de voir si elles permettent un dosage du fluor sous les formes les plus communes utilisées dans les dentifrices.

A cette fin nous avons procédé à des ajouts dans un dentifrice à base de: gomme adraganthe, huile de vaseline, dodécylsulfate de sodium, silice, glycérine, hydrogénocarbonate de calcium.

Les sels testés ont été:

1. Fluorure de sodium, p. a. (Merck)
2. Fluorure de calcium, p. a. (Merck)
3. Monofluorophosphate de sodium (Schweizerhall ou Benckiser-Knapsack)
4. Fluorure stanneux (Riedel de Haën)
5. Fluorhydrate d'hexadécylamine (fluorure d'amine 242, Gaba)
6. N,N,N'-tris-(2-hydroxyéthyl) N'-octadécyl 1,3-diaminopropane difluorhydrate (fluorure d'amine 297, Gaba)
7. Fluorhydrate de ω -octadécénylamine (fluorure d'amine 335, Gaba).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1.

Nous avons, d'autre part, appliqué les deux méthodes à un certain nombre de dentifrices prélevés sur le marché genevois, afin d'évaluer l'influence de la base du dentifrice sur le dosage du fluor.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2.

Discussion

L'exactitude et la précision des résultats dépendent avant tout de la «quantitativité» de l'hydrolyse des additifs fluorés. On pourrait donc améliorer les résultats en augmentant le temps d'hydrolyse. Mais l'acide fluorhydrique HF a une tension de vapeur de 101 kPa à 19 °C. Il faut donc choisir une solution de compromis.

Tableau 1. Les divers sels fluorés utilisés dans les dentifrices: comparaison des dosages potentiométrique et gaz-chromatographique

See	Potentiométrie			Chromatographie		
	fluor ajouté A (mg)	fluor mesuré B (mg)	$\frac{A}{B} \cdot 100$	fluor ajouté A (mg)	fluor mesuré B (mg)	$\frac{A}{B} \cdot 100$
Fluorure de sodium	1,9	1,9	100	4,5	4,1	89,1
	19	17,1	90,0	10,7	9,2	86,0
Fluorure de calcium	19	17	89,5	6,1	3,4	55,7
	4,7	3,6	76,6			
Monofluorophosphate de sodium	19	19	100	4,1	2,6	63,4
	1,9	1,9	100	4,6	4,3	93,5
Fluorure stanneux	38	38	100	6,2	4,2	67,7
				4,2	3,4	81,0
Fluorure d'amine 242	9,7	6,7	69,1	9,4	7,7	81,9
	9,3	7,6	81,7	9,7	8,1	83,5
Fluorure d'amine 297	8,7	6,7	77,0	9,1	8,0	87,9
	8,0	6,1	76,3	9,2	8,1	88,0
Fluorure d'amine 335	9,4	6,7	71,3	8,4	7,2	85,7
	7,8	5,9	75,6	8,1	6,7	82,7

Tableau 2. Dosage du fluor dans les dentifrices du commerce comparaison des méthodes potentiométrique et gaz-chromatographique

Dentifrice	Fluorure mesuré (g/kg)	
	Potentiométrie	Chromatographie
A	0,88	0,84
B	0,78	0,90
C	0,91	0,93
D	0,63	0,63
E	1,15	1,55
F	1,04	1,10
G	0,84	0,93
H	1,00	0,89
I	0,80	0,26
J	1,10	1,38
K	1,24	1,40
L	0,73	0,37
M	0,0 (complexe)	1,0

Quelle méthode préférer?

La chromatographie peut donner de meilleurs résultats en présence de complexants du fluorure, la fabrication du complexe silylé permettant de déplacer favorablement l'équilibre (exemple: dentifrice M, tableau 2).

Il peut d'autre part apparaître des interférences lors de la chromatographie qui amplifient ou diminuent les résultats, selon qu'ils affectent le pic du dérivé fluoré ou celui de l'étalon (exemple: dentifrice I, tableau 2).

Il apparaît donc qu'aucune des deux méthodes n'est la panacée. Il appartient au chimiste de choisir de cas en cas la méthode à appliquer en tenant compte des caractéristiques connues du dentifrice à analyser.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à la maison Gaba S. A., Therwil, de nous avoir gracieusement fourni des échantillons de fluorures d'amines.

Résumé

On présente deux méthodes de dosage du fluor dans les dentifrices: la potentiométrie au moyen d'une électrode sélective (par la méthode d'addition de Gran) et la chromatographie en phase gazeuse du triméthylfluorsilane. Les performances des deux méthodes vis à vis de sept sels fluorés communément utilisés et de différentes pâtes sont comparées.

Zusammenfassung

Zwei Methoden zur Fluorbestimmung in Zahnpasten werden beschrieben: die Potentiometrie mittels einer selektiven Elektrode (Gran Plot Addition Methode) und die Gaschromatographie von Trimethylfluorsilan. Die Leistungen beider Methoden gegenüber sieben Fluorträgern und verschiedenen Zahnpasten werden verglichen.

Summary

A comparative study of a potentiometric method using fluoride ion selective electrode and a gas-chromatographic method for the determination of fluorine in toothpastes has been made. The results obtained by using seven fluorine carriers as well as several toothpastes have been discussed.

Bibliographie

1. *Balsam, M. S. and Sagarin, E.*: Cosmetics science and technology, Vol. 1, p. 440—451. Wiley-Interscience, New-York 1972.
2. Registry of toxic effects of chemical substances. National Institut for Occupational Safety and Health, U. S. Département of Health, Education and Welfare, Rockville 1976.

3. *Fabre, R.*: Leçons de toxicologie, tome XI, p. 73—82. Herrmann, Paris 1945.
4. *Douris, R.*: Toxicologie moderne, p. 83—84. Vigot, Paris 1951.
5. Ordonnance du Département fédéral de l'intérieur concernant les cosmétiques du 7 décembre 1967, annexe 1, III.
6. *Fioravanti, P., Zuber, R. et Halimi, M.*: Dosage du fluor à l'aide d'une électrode sélective dans des substances de différentes natures. *Trav. chim. aliment. hyg.* **61**, 214—220 (1970).
7. Manuel suisse des denrées alimentaires, volume 2, méthode 27A/28 dosage du fluorure, a) méthode photométrique. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1973.
8. Manuel suisse des denrées alimentaires, volume 2, méthode 27A/28 dosage du fluorure, b) méthode électrométrique. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1973.
9. *Cropper, E. and Puttnam, N. A.*: The GC determination of fluoride in dental creams. *J. Soc. Cosmetic Chemists* **21**, 533 (1970).
10. *Gran, G.*: Determination of equivalent point in potentiometric titration. *Analyst.* **77**, 661—671 (1952).
11. *Liberti, A. and Mascini, M.*: Anion determination with ion selective electrodes using Gran's Plot. Application to fluoride. *Anal. Chem.* **41**, 676—678 (1969).
12. *Buffle, J., Partasarathy, N. and Monnier, D.*: Errors in the Gran Addition Method. *Anal. Chim. Acta* **59**, 427—452 (1972).

Dr E. Mérat
Dr J. Vogel
Laboratoire cantonal de chimie
Institut d'hygiène
22, quai Ernest Ansermet
CH-1211 Genève 4