



I Congresso Geral de Energia Nuclear

Rio de Janeiro, 17 a 20 de Março de 1986

ANAIS - PROCEEDINGS

MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO ROTINEIRA DE FLUORETO EM URINA, DE INDIVÍDUOS OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS, POR ELETRODO SELETIVO DE ÍONS

Maria Aparecida Faustino Pires

Sandra Aparecida Bellintani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
São Paulo - SP.

Resumo

Em virtude da ação tóxica exercida por quantidades excessivas de fluor no organismo humano, apresentamos um método de análise em urina capaz de avaliar o nível de exposição ocupacional dos indivíduos que manuseiam compostos fluorados, como por exemplo, HF anidro, ácido fluorídrico, misturas KF-HF, tetrafluoreto de urânio e hexafluoreto de urânio.

A análise baseia-se na medida do íon fluoreto por eletrodo seletivo e prováveis interferentes cationicos como Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+3} e Al^{+3} são complexados por EDTA e ácido cítrico.

Abstract

A simple, fast and sensible method is outlined for the determination of fluoride in urine of workers that handle fluorine compounds. The determination is based on the measurement of fluoride by ion selective electrode. Cationic interference like Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} and Al^{+++} are complexed by EDTA and citric acid.

OBJETIVO

Adaptar um método seletivo, simples e rápido para a determinação de fluoreto e seu controle rotineiro em urina de pessoas ocupacionalmente expostas a HF anidro, ácido fluorídrico, misturas KF-HF (eletrólito da célula de geração de fluor), fluor elementar, tetrafluoreto de urânio e hexafluoreto de urânio.

PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método baseia-se na medida do íon fluoreto por eletrodo seletivo^(2,3) diretamente na urina após a adição de tampão TISAB, EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e citrato de sódio para a complexação de cálcio, magnésio, ferro e alumínio.

EQUIPAMENTO

- Analisador específico de íons, modelo 407A-ORION;
- Eletrodo seletivo de fluoreto, modelo 940900 - ORION;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl, de junção simples, modelo 900001 - ORION

SOLUÇÃO PADRÃO DE FLUORETO

Pesar 2,2100g NaF anidro, dissolver e diluir a 1 litro com água destilada. Guardar em frasco de polietileno. Esta solução estoque tem uma concentração de 1000 $\mu\text{gF}^-/\text{ml}$.

A partir dessa solução preparar padrões de 100, 10, 1 e 0,1 $\mu\text{gF}^-/\text{ml}$ por simples diluição em água. Guardá-las em frasco de polietileno.

TISAB (TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTOR BUFFER)

Colocar cerca de 500 ml de água destilada em copo de 1 litro.

Dissolver 58g NaCl e 0,3g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Adicionar 57 ml de ácido acético glacial. Ajustar o pH entre 5,0 e 5,5 com NaOH 5 M (usar pHmetro). Completar o volume a 1 litro. Guardar a solução em frasco de polietileno.

COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de urina devem ser colhidas em frasco de polietileno contendo cerca de 0,2g de EDTA cristalizado para cada 100 ml de urina. A coleta deve ser feita em local isento de contaminação de fluoreto.

São colhidas as amostras da primeira e da última micção na jornada de trabalho.

Para minimizar a contaminação bacteriana, as amostras, se não forem analisadas após a coleta, deverão ser guardadas sob refrigeração por um período má-

ximo de cinco dias.

O valor indicativo da quantidade de flúor assimilada pelo indivíduo por ingestão ou inalação durante as horas de trabalho será a diferença entre as concentrações encontradas entre a primeira e a última micção da jornada de trabalho. Deve-se levar em consideração, nesses resultados que a concentração de fluoreto varia de uma micção para outra dependendo da alimentação, água ingerida e metabolismo de cada pessoa. Pode-se ter uma variação aproximada de 0,05 a 1 $\mu\text{gF}^-/\text{ml}$ de urina, o que não deve ser considerado como uma provável contaminação do trabalhador na jornada de trabalho.

MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO EM URINA

Após calibração dos eletrodos preparar uma amostra tamponada de urina: 10 ml de urina + 10 ml de TISAB, em copo de 50 ml. Colocar uma barra magnética, introduzir os eletrodos e manter sob agitação constante.

A leitura é expressa em $\mu\text{gF}^-/\text{ml}$ de urina e as amostras são medidas à temperatura ambiente.

INTERFERENTES

O íon hidroxila é o maior interferente na determinação de fluoreto por eletrodo seletivo. Porém, com o uso de um tampão mantendo o pH da solução entre 5,0 e 5,5 essa interferência é eliminada.

Íons que se associam com o fluoreto dando uma interferência negativa, como é o caso do cálcio, magnésio, ferro e alumínio são complexados com EDTA. A presença de citrato de sódio na solução TISAB tem um efeito que se soma ao do EDTA.

RESULTADOS

Fez-se a determinação da concentração de fluoreto em urina coletada de diferentes pessoas. Observou-se, ao adicionar quantidade conhecida de fluoreto, que a recuperação foi excelente.

Estudou-se a determinação de fluoreto sem e com adição de EDTA.

Aplicando-se o teste "t" às diferenças entre os valores esperados e encontrados, chegou-se à conclusão que os resultados obtidos sem adição de EDTA, são menores do que os reais. O mesmo teste aplicado aos resultados obtidos com adição de EDTA permitiu concluir que, num nível de confiança 0,05, os resultados são corretos.

Estudou-se o tempo de estocagem do material sob refrigeração e observou-se que se pode estocar a urina por um período de quatro dias sem alteração na determinação de fluoreto.

TOXICOLOGIA DO FLUORETO

No processo de intoxicação crônica (intoxicação a longo prazo) por fluoreto, as duas manifestações clínicas mais importantes e estudadas são : a fluorose dos dentes e a fluorose do esqueleto (chamados fluoroses ocupacionais). A primeira é um defeito permanente do esmalte dos dentes, caracterizada por áreas esbranquiçadas. Ela é causada pela calcificação imperfeita dos dentes. Nos estágios mais avançados, as áreas afetadas tornam-se amareladas, castanhas ou mesmo negras.

Na fluorose do esqueleto, os tecidos e ligamentos em torno das juntas, especialmente na região pélvica e espinha ficam calcificadas. Os ossos do braço e pernas mostram excesso de calcificação em algumas partes, mas podem estar submineralizados em outras. As alterações ósseas causam rigidez da caixa torácica, o que interfere com a respiração e, por causa da fragilidade dos ossos , podem ocorrer fraturas espontâneas. Também pode sobrevir calcificação dos vasos sanguíneos.

Para se evitar o aparecimento de um quadro de intoxicação crônica nos trabalhadores, pode-se avaliar o nível de exposição biológica ao fluoreto pela medida da concentração deste na urina. O limite de excreção urinária estabelecido para o fluoreto é de 4 mg de F^- por litro de urina.

A periodicidade das análises deve ser determinada baseando-se na concentração de F^- manuseada e na natureza e frequência das operações executadas.

CONCLUSÃO

Após a coleta de urina de várias pessoas sem contato com materiais contendo fluoreto e outras expostas a fluoretos concluiu-se que o método responde bem às exigências do controle requerido. Os resultados permitem concluir que se pode aplicar este método com segurança. Ele é simples, rápido e sensível , podendo ser implantado rotineiramente.

REFERÊNCIAS

- (1) - CASARETT AND DOULL'S. Toxicology - The Basic Science of Poisons. Mac Millian Publishing Co., New York, 1980.
- (2) - NEEFUS, J. D.; CHOLAK, J.; SALTZMAN, B.E. The Determination of Fluoride in Urine Using a Fluoride-Specific Ion Electrode. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 31 (1) : 96-99, 1970.
- (3) - TUSL, JAN. Fluoride Ion Activity Electrode as a Suitable Means for Exact Direct Determination of Urinary Fluoride. Anal.Chem. , 44 , 1693 (1972)