



Pontifícia Universidade Católica do Paraná

NIZA HELENA DE ALMEIDA

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE
INSTRUMENTOS MEDIDORES DE pH**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA EM SAÚDE
PUCPR**

**CURITIBA
2005**

NIZA HELENA DE ALMEIDA

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE
INSTRUMENTOS MEDIDORES DE pH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Saúde da PUCPR como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia em Saúde.
Orientador: Prof. Dr. Percy Nohama

CURITIBA

2005

NIZA HELENA DE ALMEIDA

**METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE
INSTRUMENTOS MEDIDORES DE pH**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Saúde da PUCPR como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia em Saúde.

Orientador: Prof. Dr. Percy Nohama

Banca examinadora:

Orientador e presidente da banca: Prof. Dr. Percy Nohama

Examinadores:

- | | |
|--------------------------------------|------------|
| 1- Dr. Pedro Miguel Gewehr | - CEFET-PR |
| 2- Dra. Beatriz Luci Fernandes | - PUCPR |
| 3- Dra. Kazuko Hishida do Nascimento | - PUCPR |

CURITIBA

2005

A447m Almeida, Niza Helena de
2005 Metodologia para avaliação e qualificação de instrumentos medidores de
pH / Niza Helena de Almeida ; orientador, Percy Nohama. – 2005.
xxii, 167 p. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Curitiba, 2005
Inclui bibliografia

1. Íon-hidrogênio – Concentração – Medição. 2. Controle de qualidade.
3. Manutenção preventiva. I. Nohama, Percy. II. Pontifícia Universidade
Católica do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde.
III. Título.

CDD 21. ed. – 541.3728

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas cujas dificuldades não foram limitações para a busca de conhecimento e novos desafios.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo privilégio de ter, juntamente com a equipe, desenvolvido este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Percy Nohama pelo estímulo, ensinamentos, parceria, e amizade.

Ao meu filho Henrique Diego, que é meu maior tesouro, por todo apoio, paciência e compreensão pela minha ausência.

Às colegas de mestrado, de trabalho, de profissão e principalmente amigas Regina Márcia Torres Graça e Rosiane Nickel pela ajuda, dedicação e palavras de estímulo.

À diretora da Divisão de Vigilância Sanitária e Ambiental do LACEN-PR – Sonia R. Wotkoski pelo esforço em propiciar os meios e recursos para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, além do carinho, apoio, compreensão e amizade.

Ao colega de trabalho, no LACEN-PR, Daniel Altino por me proporcionar o privilégio de citar nesse trabalho a obra suprema de Roger Bates.

À direção, amigos e colegas de trabalho do LACEN-PR pelo apoio e amizade.

À direção e amigos do CPPI, à Neide Fogiato Brun Binder e Wilma Rosi Guerra pela contribuição e amizade.

Ao colega de trabalho, no Laboratório de Análise Clínicas Santa Cruz, Alex Ordonhes Cervejera pela valiosa contribuição.

À diretora geral e fundadora do Laboratório de Análise Clínicas Santa Cruz Maria Leonilda Gonçalves e à Diretora Técnica, Maria Elizabeti Vilas Boas Tosato, demais colegas de trabalho e amigos deste laboratório meus agradecimentos pelos ensinamentos, amizade e companheirismo.

Ao Sr. Teruyoshi Kondo da empresa Titrolab Ltda e Sr. Luiz Carlos Schramm da Micronal-PR pelos valiosos ensinamentos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Secretaria Estadual de Saúde que, através do LACEN Paraná, forneceu os insumos e apoio financeiro para realização das pesquisas.

À PUC-PR pelos auxílios concedidos na forma de bolsa, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao grupo de trabalho da eletroquímica do INMETRO-RJ pelo auxílio, orientações e colaboração.

Ao Dr. Nilton Pereira Alves da empresa Quimilab pelas orientações e colaboração para o desenvolvimento das pesquisas.

À Claudia Pimentel Belizário Nunes do IPASS pela valiosa contribuição, pela dedicação e ajuda.

À Profa Dra Claudia Moro e à Mônica Jordan pelo estímulo, ensinamentos e auxílio.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam e compreenderam minha ausência, aos amigos que simplesmente foram amigos, o meu tributo e minha admiração.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.3 JUSTIFICATIVA.....	5
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 HISTÓRICO	9
2.2 DEFINIÇÃO DE pH	11
2.3 MEDIÇÃO DO pH	13
2.3.1 Formas de Medir pH	14
2.3.1.1 Papel pH	14
2.3.1.2 Método colorimétrico	14
2.3.1.3 Método ótico	15
2.3.1.4 Método potenciométrico.....	16
2.4 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE pH	16
2.4.1 Mecanismos de Medição do pH.....	16
2.4.2 Circuito de Medição do pH	17
2.4.3 Potencial do Sistema de Medição do pH	17
2.4.4 Efeito da Temperatura	18
2.5 COMPONENTES DO SISTEMA DE MEDIÇÃO POTENCIOMÉTRICO.....	19
2.5.1 Equipamento de Medição de pH.....	19
2.5.2 Sensores de pH	20
2.5.2.1 Eletrodo de vidro	22

2.5.2.2 Eletrodo de referência	23
2.5.2.3 Eletrodo combinado.....	25
2.5.2.4 Eletrodo de junção dupla.....	26
2.5.3 Soluções-Tampão.....	26
2.5.3.1 Identificação dos recipientes com soluções-tampão	28
2.6 ASPECTOS PRÁTICO DO VIDRO DOS ELETRODOS DE pH	29
2.7 IDENTIFICAÇÃO DO ELETRODO DE VIDRO	30
2.8 MANUTENÇÃO PREVENTIVA E CONSERVAÇÃO DOS ELETRODOS DE VIDRO E DE REFERENCIA.....	30
2.9 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA	31
2.10 RASTREABILIDADE DA MEDIÇÃO DE pH	34
2.11 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO	35
2.12 INSPEÇÃO DO MANUAL	36
2.13 INSPEÇÃO VISUAL DO EQUIPAMENTO MEDIDOR DE pH	36
2.14 ENSAIOS DE MEDIÇÃO DE pH	37
2.15 EXIGÊNCIAS NORMATIVAS	39
3. MATERIAIS E MÉTODO	45
3.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA	45
3.1.1 Pesquisa Diagnóstica Aplicada aos Técnicos Usuários de Medidores de pH	46
3.2 AVALIAÇÃO DE REQUISITOS NORMATIVOS	46
3.3 AVALIAÇÃO DE MANUAIS DE INSTRUMENTOS MEDIDORES DE pH.....	47
3.4 DESENVOLVIMENTO DO ROTEIRO.....	48
3.5 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO.....	50
3.5.1 Inspeção de Equipamentos.....	51
3.5.2 Ensaio de Medição.....	51
3.6 AMOSTRA.....	52
3.7 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS.....	53
3.7.1 Instrumentos Usados Para Ensaio de Desempenho Eletrônico.....	53
3.7.1.1 Características do instrumento simulador de pH/mV usado nos testes.....	53
3.7.2 Equipamentos e Instrumentos Usados para Ensaio com Soluções- Tampão.....	54

3.8 SOLUÇÕES UTILIZADAS	55
3.8.1 Soluções-Tampão para Calibração	55
3.8.2 Soluções-Controle	55
3.8.3 Soluções-Teste	56
3.8.3.1 Características e especificações das soluções-teste	57
3.8.4 Eletrólito	57
3.8.5 Recipientes Utilizados para Medições com Soluções-Tampão	57
3.9 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	58
3.9.1 Ensaios de Desempenho com o Uso de Soluções-Tampão	58
3.9.1.1 Ensaios para verificar a sensibilidade do eletrodo	60
3.9.1.2 Ensaios para verificar o potencial assimétrico	61
3.9.2 Ensaios de Desempenho Eletrônico	62
3.9.2.1 Avaliação do desempenho eletrônico dos medidores	62
3.9.2.2 Avaliação do sensor de temperatura	64
3.10 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	64
4. RESULTADOS	65
4.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA	65
4.2 INSPEÇÃO DE MANUAIS DE MEDIDORES DE pH	75
4.3 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO	76
4.4 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO	78
4.4.1 Inspeções de Equipamentos	78
4.4.2 Avaliação de desempenho dos medidores de pH (Medições)	87
4.4.2.1 Instrumento 1	87
4.4.2.2 Instrumento 2	87
4.4.2.3 Instrumento 3	88
4.4.2.4 Instrumento 4	88
4.4.2.5 Instrumento 5	91
4.4.2.6 Instrumento 6	91
4.4.2.7 Instrumento 7	92
4.4.2.8 Instrumento 8	92

4.4.2.9 Instrumento 9	93
4.4.2.10 Instrumento 10	94
4.4.2.11 Valores obtidos nas medições da diferença de potencial nos ensaios com os instrumentos 2,4,5,6,7,8 e 9 utilizando a solução-controle C1.....	99
4.4.2.12 Comparação do erro médio registrado nas medições da diferença de potencial (pH) das soluções ST1 a ST8 e STR1 e STR2, utilizando os equipamentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9	99
4.5 AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA	100
5 DISCUSSÃO	103
5.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA	103
5.2 INSPEÇÃO DOS MANUAIS DE MEDIDORES DE pH.....	108
5.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA	110
5.4 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO	110
5.5 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO	111
5.5.1. Inspeções dos Equipamentos	111
5.5.2 Avaliação de desempenho dos medidores de pH	113
5.6 ANÁLISE COMPARATIVA NOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO	116
5.7 AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA	117
6 CONCLUSÕES	119
6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	120
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICE 1.....	131
APÊNDICE 2.....	133
APÊNDICE 3.....	137
APÊNDICE 4	139
APÊNDICE 5.....	143
APÊNDICE 6.....	147
APÊNDICE 7.....	151
APÊNDICE 8.....	155
APÊNDICE 9.....	157
APÊNDICE 10.....	161
ANEXO 1.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura1	Esquema de um sensor ótico	15
Figura 2	Circuito de medição de pH	17
Figura 3	Sistema de medição	21
Figura 4	Esquema da diferença de potencial medido	21
Figura 5	Estrutura do eletrodo de vidro	23
Figura 6	Estrutura do eletrodo de referência	25
Figura 7	Estrutura do eletrodo combinado	26
Figura 8	Ilustração da correspondência relativa da escala em pH, na faixa de 0 a 14, e escala de tensão (mV)	42
Figura 9	Conjunto empregado para testes de medições do potencial (pH e mV) e avaliação dos sensores de temperatura	54
Figura 10	Recipientes utilizados para fracionar a solução-tampão de calibração e solução-teste para realização dos procedimentos de medição	58
Figura 11	Número de respostas recebidas distribuídas pelas regiões políticas do Brasil.....	66
Figura 12	Distribuição das opiniões referentes à classificação do ensaio de pH	66
Figura 13	Gráfico das respostas obtidas para as questões de conhecimento referentes às medições	67
Figura 14	Respostas obtidas no questionário sobre uso de solução-tampão	67
Figura 15	Forma de conservação das soluções-tampão	69
Figura 16	Dados referente ao tipo de eletrodo usado	70
Figura 17	Distribuição das respostas obtidas para o procedimento adotado quando detectado não-conformidade no eletrodo	71
Figura 18	Tipo de termômetro utilizado para verificação da conformidade do sensor de temperatura do sistema de medição de pH.....	73
Figura 19	Número de pontos de calibração permitidos nos instrumentos avaliados	76
Figura 20	Eletrodo combinado evidenciando a ausência de identificações	84
Figura 21	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto, tensão positiva referente aos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7 e 10.....	89
Figura 22	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto, tensão negativa referente aos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7 e 10.....	89
Figura 23	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto, tensão negativa referente aos instrumentos 2, 4, 5, 6 e 7	90
Figura 24	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo 1000 M Ω , tensão negativa referente aos instrumentos 2, 4, 5, 6 e 7.....	90

Figura 25	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto e 1000 M Ω , tensão positiva e negativa referentes ao instrumento 8	93
Figura 26	Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto e 1000 M Ω , tensão positiva e negativa referentes ao instrumento 10	94
Figura 27	Erro médio apresentado nos valores de pH, em unidades de pH, para as soluções submetidas aos testes	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificações dos instrumentos utilizados nos ensaios de desempenho eletrônico	53
Tabela 2	Equipamentos e instrumentos usados nos ensaios com solução-tampão	54
Tabela 3	Identificação de soluções-tampão utilizadas na calibração dos sistemas	55
Tabela 4	Identificação de soluções-tampão utilizadas como controle	56
Tabela 5	Identificação de soluções-tampão utilizadas como soluções-testes	56
Tabela 6	Volume das embalagens com soluções-tampão adquiridas prontas para uso	69
Tabela 7	Quantidades de pontos em que se faz a calibração do sistema de eletrodos	71
Tabela 8	Valores de temperatura vinculados aos resultados de pH	74
Tabela 9	Fatores que influenciam na variabilidade das medições sucessivas de pH.....	74
Tabela 10	Requisitos inspecionados nos manuais	75
Tabela 11	Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH	79
Tabela 12	Avaliação dos instrumentos correspondendo aos requisitos 1 e 2 do roteiro (1.1 à 2.12)	85
Tabela 13	Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 2 do roteiro (2.13 a 2.27)	85
Tabela 14	Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 4 do roteiro (4.1 à 4.14)	85
Tabela 15	Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 4 do roteiro (4.15 à 4.28)	86
Tabela 16	Avaliação dos instrumentos correspondendo aos requisitos 4 e 5 do roteiro (4.29 à 5.2.3)	86
Tabela 17	Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 6 do roteiro (6.1.1.1 à 6.1.2.2).....	86
Tabela 18	Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 na avaliação do desempenho eletrônico (mV)	95
Tabela 19	Erros observados nas medições da diferença de potencial (pH) para os instrumentos 9 e 10 através da simulação do eletrodo	97
Tabela 20	Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 nas medições da diferença de potencial (pH) utilizando soluções-tampão	98
Tabela 21	Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 com uso de solução-tampão controle C1	99
Tabela 22	Justificativa da não-avaliação dos sensores de temperatura	101

Tabela 23	Resultado dos testes com os sensores de temperatura nos instrumentos 5, 6 e 8	101
Tabela A2.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	133
Tabela A2.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	133
Tabela A2.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	134
Tabela A2.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	134
Tabela A2.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 2 utilizando soluções-tampão	135
Tabela A3.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	137
Tabela A3.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	137
Tabela A3.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	137
Tabela A3.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	138
Tabela A3.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 4 utilizando soluções-tampão	138
Tabela A4.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	139
Tabela A4.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	140
Tabela A4.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	140
Tabela A4.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	141
Tabela A4.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 5 utilizando soluções-tampão	141
Tabela A5.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	143
Tabela A5.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	144
Tabela A5.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	144
Tabela A5.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	145

Tabela A5.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 6 utilizando soluções-tampão	145
Tabela A6.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	147
Tabela A6.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	148
Tabela A6.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	148
Tabela A6.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	149
Tabela A6.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 7 utilizando soluções-tampão	149
Tabela A7.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	151
Tabela A7.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	152
Tabela A7.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	152
Tabela A7.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	153
Tabela A7.5	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 8 utilizando soluções-tampão	153
Tabela A8.1	Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 9 utilizando simulador de pH/mV (modo direto)	155
Tabela A8.2	Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 9 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω)	155
Tabela A8.3	Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 9 utilizando soluções-tampão	156
Tabela A9.1	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva)	157
Tabela A9.2	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa)	157
Tabela A9.3	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão positiva)	157
Tabela A9.4	Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa)	158
Tabela A9.5	Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto)	158

Tabela A9.6	Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω)	159
Tabela AN1.1	Especificações técnicas dos equipamentos - Dados fornecidos no manual do fabricante	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag/AgCl	Sistema de Referência Prata/Cloreto de Prata
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATC	<i>Automatic Temperature Compensation</i>
BS	<i>British Standard</i>
CRMs	<i>Certified Reference Materials</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
G	Giga
GOST	<i>Gosudarstvennaia – Russian Standard</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IEC	<i>International Engineering Consortium</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
KCl	Cloreto de Potássio
KNO₃	Nitrato de Potássio
LACEN/PR	Laboratório Central de Saúde Pública do Estado do Paraná
MRC	Material de Referência Certificado
NBR	Norma Brasileira
NBS	<i>National Bureau of Standards, USA, atualmente, NIST</i>
NIST	<i>National Institute of Science and Technology</i>
°C	Grau Celsius
p	pico
PTB	<i>Physikalisch - Technische Bundesanstalt</i>
RBC	Rede Brasileira de Calibração
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
VISA	Vigilância Sanitária
Ω	ohm

RESUMO

O pH constitui uma das determinações físico-químicas mais freqüentemente medidas em laboratórios analíticos, representando uma das propriedades relevantes em áreas de saúde e monitoramento ambiental. Neste estudo foi desenvolvido uma metodologia para avaliação e qualificação de medidores de pH, fundamentada em normas nacionais e internacionais pertinentes ao assunto e normas de gestão da qualidade, para obtenção de medições corretas do parâmetro. Os dados para definir os critérios de análise foram coletados dos questionários enviados a laboratórios que realizam medição de pH nos LACENs do Brasil, respondidos por técnicos envolvidos no processo. A avaliação do medidor de pH foi baseada na inspeção do medidor, eletrodos, acessórios, insumos, documentação do instrumento e realização de testes no sistema medidor utilizando um roteiro. Equipamentos pertencentes a laboratórios da região de Curitiba foram submetidos a avaliação visual, documental e, subsequente, avaliação do desempenho eletrônico (escala em mV) e desempenho dos eletrodos (escala em pH), por meio de medições em soluções com pH conhecido, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da metodologia. Constatou-se que a maioria dos medidores de pH testados apresentam-se fora da conformidade para a finalidade à qual se destinam, sinalizam a necessidade da avaliação periódica dos sistemas e, ainda, a necessidade de treinamentos técnicos dos profissionais que realizam esse tipo de ensaio. Constatou-se também que os profissionais não dão a atenção devida aos ensaios de medição de pH e ao sistema de medição de forma geral, por considerá-lo simples. Observou-se na avaliação do desempenho eletrônico do medidor que 90 % dos sistemas apresentavam não-conformidades que podem afetar os resultados, visto que foram constatados casos com erros superiores a 1000 mV, por incremento, na avaliação da escala em mV, o que certamente ocasionarão erros no valor medido. Constatou-se ainda que o desempenho eletrônico dos equipamentos não é avaliado rotineiramente, pela confiança dos usuários na estabilidade eletrônica do medidor, embora literaturas consultadas apontam a necessidade de avaliação no momento que o equipamento é colocado em uso e, no mínimo anualmente, além do que os fabricantes não informam como fazê-lo. Na avaliação visual do eletrodo, constatou-se que informações relevantes como a faixa de pH e temperatura adequadas para uso, ponto zero, sistema de referência e identificação do fabricante, que segundo normas internacionais necessitam estar presente no corpo do eletrodo, não são fornecidas pelos fabricantes, não permitindo ao usuário a escolha criteriosa e adequada do eletrodo de vidro para situações específicas como uso em soluções

de alta alcalinidade. Na avaliação dos sistemas de eletrodos com soluções-tampão, constatou-se que a totalidade apresentaram não-conformidades que afetaram significativamente os resultados. Constatou-se também deficiência de informações nos manuais dos fabricantes, sendo que as irrelevantes ocupam maior destaque. Dessa forma, conclui-se que a metodologia proposta permite definir um critério adequado de análise do sistema, visto que abrange todas as fases do processo e possibilita evidenciar não-conformidades em todas as etapas envolvidas, desde a seleção e adequação do equipamento para o ensaio, avaliação de documentos, procedimentos de controle e acompanhamento do processo até a emissão do parecer final sobre o sistema avaliado.

Palavras-chave: Controle de qualidade, medidor de pH, instrumentação, ensaios, metrologia, manutenção preventiva.

ABSTRACT

pH is one of the essential properties measured in the health and environmental sectors, and its measurement is regularly carried out by analytical laboratories. In this study we developed a methodology for evaluating and qualifying pH meters to ensure correct measurement of this parameter. The methodology is based on national and international standards, as well as quality management standards. The data to define the analysis criteria were collected from questionnaires sent to laboratories within the LACENs (State Central Laboratories) in Brazil that carry out pH measurements, and were completed by technicians involved in the process. Evaluation of the pH meter was based on inspection of the meter, electrodes, accessories, supplies and instrument documentation, and on tests carried out on the measuring system using a test schedule. To evaluate the applicability of the methodology, we evaluated equipment belonging to laboratories in the Curitiba region visually, as well as in terms of associated documentation, electronic performance and electrode performance by taking measurements in solutions of known pH. We observed that the majority of pH meters tested do not conform to the purpose for which they are intended, indicating the need for regular evaluation of these systems, and for technical training for professional staff carrying out this type of test. We also observed that professional staff do not give enough attention to pH measurement tests, as they consider them easy. When evaluating electronic performance, we noted that 90% of the systems had nonconformances which could affect results, such as errors in excess of 1000 mV per increment in the evaluation of the mV scale, a situation which will certainly cause errors in the value measured. We also observed that the electronic performance of the equipment is not evaluated routinely, because of the users' confidence in the stability of the meters. The literature consulted, however, indicates that the equipment should be evaluated when it is brought into service, and once a year. The manufacturers, nevertheless, do not give details of how this can be done. When visually evaluating the electrodes, we observed that relevant information such as operating pH and temperature range, zero point, reference system and manufacturer identification, which should be displayed on the body of the electrode, are not supplied by the manufacturer. The user is therefore not able to make the correct choice of electrode for specific situations, such as use in high alkalinity solutions. In the evaluation of the electrodes with buffer solutions, we observed that all of them had nonconformances which significantly affected the results. The manufacturers' manuals were also observed to be incomplete and to give prominence to

irrelevant information. We thus conclude that the proposed methodology allows suitable criteria for analysis of the system to be defined, as it covers all stages of the process and allows nonconformances in all stages to be identified, from selection and preparation of equipment for the test, evaluation of documentation, control procedures and process follow-up, through to issuing of the final report on the system.

Keywords: Quality control, pH meter, instrumentation, tests, metrology, preventive maintenance.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Em 1997, 1998 e 1999, casos de botulismo de origem alimentar foram confirmados no Estado de São Paulo (IAL, 2002). Segundo o Instituto Adolfo Lutz (IAL), em 1997, a contaminação da vítima ocorreu devido ao consumo de conserva de palmito, de marca nacional, sendo a toxina botulínica detectada no sangue do paciente e no alimento consumido, este com pH igual a 5,3. Em 1998 e 1999, repetiu-se a mesma incidência, porém em produtos importados. Referente ao caso de 1999, na casa da vítima, foram encontrados três vidros de palmito não consumidos, sendo que um deles apresentava valor de pH igual a 4,6.

Entre 1979 e 2001, ocorreram seis mortes em 26 casos notificados de intoxicação alimentar, mas representam um número muito baixo de notificação, segundo Eduardo e Sikusawa, (2002). Os autores levantaram 21 casos além dos registrados pela Vigilância Epidemiológica e Sanitária.

Em 1999, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) publicou a Portaria nº 304 em que faz referência a conservas de palmito como principal responsável por surtos de botulismo no Brasil e regulamenta condições obrigatórias para produção desse tipo de produto (ANVISA, 1999).

Segundo o IAL, a ocorrência de um único caso de botulismo de origem alimentar constitui uma emergência de saúde pública, visto que outros casos poderão surgir na sequência, pois o alimento contaminado pode ainda estar sendo comercializado.

O pH superior a 4,50 é uma das condições para que o palmito em conserva possa favorecer o desenvolvimento e produção de toxina pelo microrganismo. Assim, o Ministério da Saúde regulamentou o valor do pH máximo de 4,50 através da Resolução nº 362, de 29 de julho de 1999 como requisito de qualidade para as conservas (ANVISA, 1999).

Em 2001, outro sinal da preocupação das autoridades sanitárias com relação ao valor do pH de alimentos foi externada pela Resolução RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001, que estabeleceu o limite máximo de variação do pH em cultivos repetidos de certos alimentos enlatados, como conserva de palmito e pepino em 0,20 (ANVISA, 2001).

Mesmo assim, em 2002, uma indústria de conserva foi condenada a indenizar uma jovem de 26 anos, que ficou inválida em consequência do botulismo contraído após ingerir

palmito industrializado pela empresa (Santos, 2002) e em 2005, a VISA (Vigilância Sanitária) do Rio Grande do Sul registrou dois novos casos suspeitos de botulismo (Gazeta do Povo, 2005).

O pH está entre as propriedades físico-químicas mais freqüentemente medidas em áreas de aplicação, como a saúde, o monitoramento e a segurança ambiental, e a bioquímica (Spitzer et al., 2002; Fraga et al., 2002). É um parâmetro que descreve o grau de acidez (H^+) ou de alcalinidade (OH^-) de uma solução, definido na norma ASTM E 70 (American Society for Testing and Materials) como o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio (ASTM, 2002).

O controle do pH na indústria alimentícia busca garantir que os produtos tenham valor de pH que não propicie desenvolvimento de bactérias, especialmente as que oferecem risco à saúde. Fraga et al. (2002) afirmam que a maioria das reações bioquímicas e microbiológicas favorece a determinadas faixas de pH, tornando indispensáveis as medições em todas as etapas dos processos, especialmente, para produtos de consumo humano.

Na produção de meios de cultivo para pesquisa de agentes patogênicos em amostras clínicas, a determinação precisa do pH também é relevante. O valor do pH de um meio de cultivo depende da composição do meio de cultura, da temperatura no momento da medição e do tratamento ao qual tenha sido submetido. Logo, o valor do pH deve ser foco de atenção no momento do preparo e após a esterilização. Um valor de pH fora do especificado para determinado meio de cultivo pode inibir o crescimento de microrganismos, conduzindo à análise incorreta ou propiciando crescimento atípico do microrganismo, não permitindo sua identificação (Albini, 2003; Merck, 1990).

Alterações acentuadas no pH do sangue induzem a efeitos regulatórios no organismo. Daí, a importância do pH na saúde e na doença e a necessidade de seu entendimento por quem toma decisão clínica, especialmente em serviços de tratamento intensivo, onde as decisões podem ser adversas, de acordo com o valor de pH obtido em análise clínica (Kellum, 2000). A faixa de variação do pH no sangue e a tolerância aceitável mostram-se tão estreitas que a norma A-A-53206 determina o valor do tampão padrão para ajuste do analisador de pH e gases no sangue entre 6,833 e 6,843, com tolerância de $\pm 0,005$ a 20°C (GSA, 1987).

Em relação aos medicamentos, geralmente necessitam de preparo com rigoroso controle de pH. Garcia (2002) relata que algumas soluções medicamentosas, quando utilizadas para produção de colírios, deixando-as em faixa de pH incorreta, podem precipitar, ser inativadas ou produzir patologias.

Em entrevista com profissionais que atuam na área de produção de imunobiológicos, relatou-se a possível diminuição da produtividade devido ao número de repetições que às vezes são necessárias em virtude da não-repetitividade de resultados. Tal evento torna-se uma limitação para os ensaios e fonte de incertezas no resultado final da análise. Preocupação também verificada por Kater et al. (1968), que relatam ter sido a exatidão dos ensaios de pH tema de vários estudos nas três décadas anteriores.

A carência de normas e metodologias que propiciem a padronização para obtenção de resultados seguros desse parâmetro contribui para que a rotina de medição do pH não esteja ainda satisfatoriamente estabelecida, conforme relatado por Naumann et al. (2002).

Segundo Chui et al. (2000), ao gerar resultados de análise, o laboratório está fornecendo informações aos seus usuários que servirão de apoio para tomada de decisões. Além disso, a padronização dos procedimentos e a normalização propiciam redução na variabilidade dos produtos (laudos analíticos), melhorando sua qualidade; e facilitação do controle do processo e do produto, proporcionando aumento da produtividade.

Outra evidência da necessidade de procedimentos padronizados pode ser encontrada na regulamentação para produção de medicamentos através da resolução RDC 210 (Resolução de Diretoria Colegiada) da ANVISA. Nesse contexto, o Ministério da Saúde, considerando a necessidade de atualizar as Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos, prescreve a necessidade da validação de procedimentos, processos, sistemas e exige evidência documentada do alcance dos resultados esperados (ANVISA, 2003). Tais resultados poderão ser objetivamente alcançados se todos os parâmetros e requisitos envolvidos nos processos forem contemplados, dentre eles a qualificação de equipamentos e instrumentos. Essa qualificação engloba um conjunto de operações a fim de estabelecer, sob condições específicas, que os resultados dos testes de um instrumento evidenciam que ele apresenta o desempenho previsto (ANVISA, 2003).

A norma NBR ISO 13485 (Norma Brasileira), referindo-se à gestão da qualidade, prescreve que as instituições devem determinar medições, monitoramentos e dispositivos necessários, de forma a comprovar a conformidade do produto com os requisitos determinados; estabelecer procedimentos documentados que assegurem correta medição e monitoramento; definir requisitos para o instrumento de medição, assegurando resultados válidos como calibrar, verificar e identificar o *status* da calibração; estabelecer períodos ou intervalos para verificação; utilizar padrões rastreáveis a padrões nacionais ou internacionais ou estabelecer critérios quando de sua inexistência; avaliar e registrar dados de medição anteriores quando detectadas não-conformidades nos resultados, evidenciando o instrumento

que não atender aos requisitos; tornar perceptível as ações tomadas referentes ao dispositivo e qualquer produto afetado; e manter registros dos resultados das calibrações e verificações (ABNT, 2004).

Ainda com o objetivo de padronizar os procedimentos, a norma NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Calibração e Ensaios, prescreve os seguintes requisitos para a qualificação de equipamentos e instrumentos: o laboratório deve possuir equipamentos e instrumentos necessários, adequados e suficientes para o desempenho correto dos ensaios; sempre que pertinente, cada item do equipamento deve ser identificado e registros devem ser mantidos; equipamentos que produzam resultados suspeitos ou que estiverem fora das especificações técnicas necessárias devem ser retirados do serviço e identificados claramente até que sejam consertados. Ao retornarem, deve-se demonstrar, por meios adequados, que estão funcionando corretamente (ABNT, 2001).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi propor uma metodologia de avaliação e qualificação de instrumentos medidores potenciométricos de pH, com base em normas nacionais e internacionais, que propiciasse o uso mais seguro do instrumento, buscando, ainda, a padronização desse procedimento de qualificação.

Em específico, pode-se enumerar os seguintes objetivos:

- (1) realizar uma pesquisa diagnóstica para conhecer a realidade do processo de medição de pH em laboratórios brasileiros de saúde pública;
- (2) avaliar normas para estabelecer os requisitos necessários para a avaliação e qualificação do instrumento;
- (3) avaliar manuais de instrumentos medidores de pH para definir se os requisitos exigidos em normas são contemplados na prática;
- (4) definir uma metodologia para qualificação do instrumento medidor de pH visando sua padronização;
- (5) elaborar um roteiro de avaliação compatível com a metodologia proposta e;
- (6) avaliar a aplicabilidade da metodologia e do roteiro de avaliação através de ensaios realizados sobre uma amostra de instrumentos empregados em laboratórios.

Como meta, ao final deste trabalho, pretende-se apresentar a metodologia e o roteiro à ANVISA, indicando a sua adoção como necessários dentro do roteiro de inspeção na indústria farmacêutica, indústria alimentícia, cosmética, entre outras.

1.3 JUSTIFICATIVA

A importância da exatidão dos resultados obtidos nos ensaios de pH é relevante na qualidade de vida de qualquer ser humano (Vandenbusche et al., 1999). No controle de qualidade e da produção de alimentos, medicamentos e água, fica evidente a necessidade de resultados de medições corretas, pois um sistema de medição inadequado pode permitir a aprovação de produtos ruins e a rejeição de produtos bons que atendam às especificações técnicas. A ausência de uma metodologia acessível padronizando os procedimentos envolvidos na qualificação do medidor é fato agravante, pois leva à necessidade de consultas a normas nem sempre disponíveis ou mesmo a normas internacionais para suprir tais necessidades, tais como a GOST 8134 (Gosudarstvennaia - Russian Standard), norma russa, a DIN 19267 e DIN 19268 (Deutsches Institut für Normung), normas alemãs, o que é limitante para pessoas sem o domínio da língua estrangeira, levando a condutas errôneas e aumentando ainda mais a incerteza dos resultados.

No entanto, o país ainda exibe uma cultura metrológica, legislativa e normativa precária e a ausência de informações importantes nos manuais agravam o quadro que ora se apresenta e que se aplica ao estudo proposto. Menezes et al. (2003) citam a metrologia legal como responsável por assegurar a garantia pública e a exatidão da medição no que tange ao cumprimento de normas, leis e regulamentações, objetivando atender às necessidades do mercado e satisfazer às expectativas do consumidor e do usuário, o que certamente inclui as ações dos laboratórios de saúde pública e, ainda, segundo Chui et al. (2000) existe a necessidade da integração de laboratórios para elaboração de normas técnicas nacionais visando suprir a lacuna ora vigente.

Pesquisas envolvendo a medição do pH mostram-se em constante evolução e cada vez mais se exige que os resultados obtidos nos ensaios propiciem conclusões precisas. Já em 1909, Sorensen provou que o pH é essencial para muitos processos enzimáticos que são largamente dependentes do pH.

A partir de 1952, quando Astrup adotou a medição de pH e CO₂ (dióxido de carbono) para calcular a PCO₂ (Pressão Parcial do Gás Carbônico) a fim de ensinar estudantes a alterarem a ventilação do paciente para um nível mais próximo do normal, houve um avanço fabuloso na determinação de pH e gases no sangue (Severinghaus e Astrup, 1987).

A tecnologia dos sensores melhorou notavelmente a fabricação de eletrodos para determinação direta dos componentes de interesse diagnóstico, tornando possível determinar

não só o pH sanguíneo e gases no sangue, mas outros componentes de importância vital (Webster, 1999). A automação elevou a exatidão dos resultados e proporcionou um aumento enorme no número de medições feitas (Severinghaus e Astrup, 1987). Porém, esse avanço não suprimiu a necessidade de controles rigorosos nos processos de medição utilizados, tanto nos laboratórios médicos como nos de produtos.

Os equipamentos modernos possuem seus próprios sistemas de verificação de calibração e ajustes; todavia, são necessários procedimentos para verificar conformidade dos resultados e adequação do sistema (ANVISA, 2003).

No caso das medições de pH com sistemas de eletrodo de referência convencional, em que uma incerteza está sempre presente (Illingworth, 1981), torna-se imprescindível a adoção de recursos auxiliares, como a padronização do procedimento e a utilização de soluções-tampão rastreáveis e soluções-tampão controles para inferir segurança ao valor medido. Sendo assim, considera-se relevante e inovador para a saúde pública a realização dos estudos propostos nesta dissertação e a motivação para desenvolvimento da pesquisa, pois, fundamentado em conhecimentos normativos, pode-se elaborar uma metodologia que venha a constituir-se numa ferramenta útil para permitir a obtenção de medições mais exatas, diminuindo a ocorrência de situações em que a inconsistência de valores de pH medidos possa resultar em danos irreversíveis à saúde.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este documento encontra-se dividido em seis capítulos. O primeiro destina-se à introdução, motivação e objetivos pretendidos com a realização da pesquisa. No segundo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o assunto. No terceiro, descreve-se a metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa. No quarto capítulo estão descritos os resultados obtidos nas diversas etapas constituintes do trabalho e no quinto, esses resultados são discutidos. A dissertação é finalizada com as conclusões e as sugestões de futuros trabalhos expostas no sexto capítulo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresentam-se as bases científicas e tecnológicas da medição e medidor de pH, abordando, principalmente as formas de medir pH, princípios envolvidos, as interferências no ensaio de medição, sistema de medição e partes que compõem o sistema, além das respectivas normativas.

“A medição do grau de acidez ou alcalinidade de uma solução é de importância fundamental tanto em química analítica quanto em bioquímica clínica. A solução é ácida quando a atividade do íon hidrônio for maior que a atividade do íon hidroxila e é alcalina quando o inverso é verdadeiro” (Cobbold, 1974). Para a determinação desse grau de acidez ou alcalinidade, faz-se necessária a medição do pH, que é definido como o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio (ASTM, 2002; GOST, 1998 ; Buck et al., 2002). Waddel e Bates (1969) citam que a importância de conhecer o grau de acidez em sistemas químicos é tão relevante que é imperativo haver concordância entre definição de pH e padronização para as medições práticas de pH, visto que sem tal concordância tornam-se impossíveis as comparações entre medidas de diferentes laboratórios ou no mesmo laboratório no dia-a-dia.

A qualidade de inúmeros produtos disponíveis no mercado, não só aqueles envolvendo a saúde, como medicamentos, alimentos, cosméticos e saneantes, mas muitos bens de consumo, alcançam um grau aceitável de concordância com as especificações técnicas, a partir da avaliação do parâmetro pH, quer seja para atender ao quesito qualidade como um todo ou apenas quesitos isolados, como textura, cor, etc. O laboratório deve proporcionar os meios que demonstrem a eficiência de seu desempenho não só para evitar repetições de análises, insatisfação e reclamações de clientes ou outras conseqüências que possam surgir de resultados errados, mas evidenciar o cumprimento de diretrizes de garantia da qualidade (Fraga et al., 2002).

A medição correta do pH fornece informações de análises que permitem a compreensão das implicações diagnósticas dos achados laboratoriais em que se cita a medida dos gases e pH do sangue, especialmente importantes no controle clínico, em vários distúrbios da função e metabolismo do coração, pulmão e sistema regulador fisiológico (Burtis et al., 1998).

Com o objetivo de introduzir a problemática de medição do pH, descreve-se as considerações apresentadas por alguns pesquisadores, que vêm estudando o assunto, especialmente, com relação a exatidão dos resultados obtidos. Naumann et al. (2002) relatam

que a medição do pH não está ainda estabelecida satisfatoriamente, embora seja uma das determinações físico-químicas mais frequentes, e que esforços têm sido feitos no sentido de obter exatidão na sua medição. No entanto, os desvios continuam sendo observados. Os autores citam que a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), através da incorporação de conceitos metrológicos, tem superado algumas das dificuldades existentes na medição do pH, porém, está longe de extinguir as fontes de incertezas envolvidas nessa medição.

A medição do pH é afetada por vários fatores tais como temperatura, umidade, preparo de amostras, estado dos equipamentos, entre outras, devido aos inúmeros componentes envolvidos no processo e aos requisitos necessários para preparar o equipamento para leitura. Meinrath e Spitzer (2000) citam que os fatores sensibilidade teórica, potenciais de assimetria, efeitos de agitação, efeitos de temperatura (gradientes de temperatura ao longo do eletrodo), entupimento do diafragma, ruídos de natureza eletromagnética, contaminação da amostra ou solução-tampão e, no caso de soluções alcalinas (carbonatos), as trocas com o ar do ambiente são fatores que influenciam na medição e podem afetar o resultado do pH medido. Na literatura, existem vastas referências a esses fatores interferentes, especialmente com relação à necessidade de calibrar o sistema usando as condições mais próximas possíveis daquelas usadas no ensaio (Gameiro et al., 2000).

Para Illingworth (1981), a junção líquida é um dos fatores importantes na medição do pH, utilizando eletrodos de vidro. Ele afirma que a junção líquida do tipo cerâmica porosa é responsável pela introdução de erros na medição do pH em condições normais de trabalho. Nos casos onde a meia célula contém esse tipo de material, o erro surge do potencial de junção líquida associado à ligação da cerâmica porosa e a variação desse potencial com a composição iônica da solução desconhecida. Segundo Kater et al. (1968), os fatores interferentes surgidos da junção líquida é a maior causa para diferenças intergrupais.

A temperatura é outro fator determinante que deve ser criteriosamente observado durante as medições do pH. A dependência do pH em relação à temperatura decorre do fato de que eletrodos de pH detectam atividades dos íons hidrogênio (H^+), os quais se tornam mais ativos com o aumento da temperatura, alterando o valor do pH da amostra (Karlson e Rosenvold, 2002), o que acarreta no ajuste do eletrodo de acordo com a variação desse parâmetro.

Para Naumann et al. (2002), a utilização rotineira de eletrodo combinado é fonte de incertezas de abrangência ainda desconhecida e o correto ajuste, utilizando insumos adequados, soluções-tampão rastreáveis ao padrão primário de pH são requeridos, tendo em

vista os efeitos de natureza aleatória ou mesmo sistêmica que afetam esse tipo de eletrodo. Os efeitos evidenciados podem estar relacionados: à sensibilidade do eletrodo de vidro, constatada na prática, menor que a sensibilidade teórica de Nernst (59,16 mV a 25°C); à resposta do eletrodo, que pode ser afetada pelo histórico de uso, agitação e entupimento; ao tempo de resposta individual do eletrodo (tempo dispendido até o potencial do eletrodo encontrar valores estacionários) que pode variar com o tempo de uso; ao potencial do eletrodo de vidro e, em menor extensão, ao potencial do eletrodo de referência, os quais são dependentes da temperatura; ao potencial da junção líquida, que varia com a composição da solução formadora da junção; à incerteza do valor do pH do padrão primário e o valor fornecido no CRM (*Certified Reference Materials*) usado para ajustes, que também contribui para a incerteza total da medição.

Os fatores interferentes no ensaio de medição de pH contribuirão com incertezas no resultado final da análise, pois essas incertezas são associadas ao resultado da medida e caracterizam a dispersão dos resultados que poderão ser atribuídos ao mensurando. No entanto, segundo prescrição da norma BS 1647- parte 2 (British Standard), a exatidão exigida na medição do pH de uma amostra depende do limite máximo de erro permitido no caso particular (BS, 1984).

Logo, torna-se evidente a necessidade do estudo passo a passo dos componentes e procedimentos envolvidos na medição do pH, e o conhecimento, tanto dos fatores interferentes quanto dos princípios envolvidos e que impactam no valor medido.

2.1 HISTÓRICO

No ano de 1766, Cavemolish relatou a descoberta do hidrogênio chamando-o de “ar inflamável”, embora Paracelsus já o tivesse reconhecido no Século XVI, através da interação de ferro e ácido sulfúrico e, em 1796, Lavoisier chamá-lo de hidrogênio (Hastings, 1966).

Em 1831, segundo Slyke (1966), a história ácido-base deu os primeiros avanços devido a observações clínicas e fisiológicas e, mais tarde, a estudos químicos.

Ao final de 1880, Svante Arrhenius propôs que os ácidos seriam substâncias doadoras de íons Hidrogênio e, em 1887, aperfeiçoou as definições iniciando o uso dos termos ácido e base (álcalis); em 1888, Nernst descreveu a origem do potencial de eletrodo (Mutton, 1975).

Wilhelm Ostwald, em 1894, determinou as constantes de dissociação para vários ácidos fracos, após notar que a taxa de reações com ácidos e bases poderia ser relacionada

com suas forças iônicas, e mostrou que ácidos fracos e bases não são totalmente ionizados em solução (Houten, 2002).

Segundo Fernandes et al. (2001), em 1906, Cremer concluiu sobre a geração de um potencial elétrico quando soluções de diferentes pH são colocadas nos dois lados de uma membrana de vidro.

Sörensen, em 1909, introduziu o eletrodo de hidrogênio em bioquímica, o uso do símbolo pH, o significado do pH em reações enzimáticas e os princípios e técnicas da determinação colorimétrica do pH. A palavra acidose foi usada pela primeira vez por B. Naunyn para acúmulo de ácidos orgânicos em pacientes em coma diabético. Slyke (1966) relata que L. J. Henderson publicou a famosa monografia "*Equilibrium between bases and acids in the animal organism*". Ainda em 1909, Fritz Haber, juntamente com Zygmuni Klemenstewicz, desenvolveu o eletrodo de vidro (Severinghaus e Astrup, 1987).

No ano de 1910, Hasselbach elaborou um eletrodo de hidrogênio de uso possível na presença de dióxido de carbono, quando a cólera novamente chamava a atenção para o equilíbrio ácido-base e, dois anos depois, Lundsgaard determinava o pH do sangue com esse eletrodo (Slyke, 1966; Hastings, 1966).

A escala de pH foi largamente aceita pelos pesquisadores em 1914, principalmente, devido ao químico Leonor Michaelis. Slyke, em 1921, calculou, a partir de valores de CO_2 e pH, a média do pH do plasma normal (Hastings, 1966) e Gullen, do Instituto Rockefeller, publicou os princípios para determinação colorimétrica do pH no plasma (Slyke, 1966).

A cientista Kerridge, em 1923, introduziu na bioquímica o uso do eletrodo de vidro para determinação de pH e Bronsted e Lowry ampliaram o conceito de ácidos e bases, definindo-os como doadores e receptores de prótons, respectivamente (Bates, 1954; Mutton, 1975). No ano de 1927, Eisenman desenvolveu método para calcular o pH com o equipamento manométrico de Slyke. William C. Stadie, em 1929, desenvolveu o primeiro medidor de pH e, em 1935, as indústrias Beckmann e Radiometer comercializaram o primeiro medidor de pH (Severinghaus e Astrup, 1987; Cristalli e Manzoni, 2000).

No ano de 1952, surgiu o interesse pela medição clínica do pH devido à epidemia de pólio em Copenhague. Em 1959, descreveu-se o primeiro instrumento de três eletrodos para medição de gases no sangue e pH, contendo um eletrodo de oxigênio de Beckman/Clark, um de CO_2 de Stow/Severinghaus e um de pH de McInnes/Belcher. Em 1960, Thomas Ross, apresentou o primeiro sistema comercial de 3 eletrodos chamado IL 113 (Cristalli e Manzoni, 2000).

Desde 1909, quando Sørensen comprovou a importância do pH em processos enzimáticos, até os dias de hoje, houve uma evolução marcante nos métodos de medição de pH. Muitos instrumentos foram automatizados, o que aumentou a exatidão dos resultados e ampliou o número de medições feitas (Severinghaus e Astrup, 1987).

2.2 DEFINIÇÃO DE pH

O pH é um número que descreve o grau de acidez (H^+) ou de alcalinidade (OH^-) de uma solução, definido pela ASTM E 70 como o logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio (ASTM, 2002). Os dois íons, cátions hidrogênio (H^+) e ânion hidroxila (OH^-) são formados pela ionização da água (Campbell e Campbell, 1986). Existem três tipos gerais de compostos iônicos: ácidos, bases e sais, sendo o foco deste trabalho os ácidos e bases. Soluções ácidas possuem maior número de íons hidrogênio dissociados, livres, que íons hidroxila e as soluções básicas apresentam mais íons hidroxila que hidrogênio livre; quando o número de íons se iguala, as soluções são ditas neutras.

Segundo Sheppard e Guiseppi-Elie (1999), o pH é usado para especificar o grau de acidez e basicidade de uma solução aquosa e foi definido pela Equação de Sørensen, equação 1, proposta em 1909, como sendo o logaritmo negativo da concentração do íon H^+ , para facilitar o manuseio de pequena concentração desse íon em uma dada solução.

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{eq. 1})$$

Dessa forma, substâncias diferentes são objetivamente comparadas entre si, sendo pH igual a zero característico de substâncias extremamente ácidas, pH igual a 14 de substâncias extremamente alcalinas e pH igual a 7 característico das substâncias neutras. Para Bates e Covington (1968), as exigências da tecnologia e da ciência moderna de uma definição exata de valores de pH experimental forçaram o abandono da definição de Sørensen e sua reformulação. Observou-se que, na verdade, não é a concentração do íon hidrogênio que determina o grau de acidez ou de basicidade da solução, mas sim sua atividade. Sørensen e Linderström-Lang propuseram uma nova definição e, então, o pH passou a ser representado pela atividade iônica, como mostra a equação 2 (Höffner, 1998; Baucke, 2002).

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (\text{eq. 2})$$

Segundo a norma DIN 19268, a atividade do íon hidrogênio (a_{H^+}) em soluções muito diluídas é o produto entre a concentração do íon hidrogênio (c_{H^+}) e o seu coeficiente de atividade (y_{H^+}), conforme descreve a equação 3 (DIN, 1985).

$$\log a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} \cdot y_{\text{H}^+} \quad (\text{eq. 3})$$

Em soluções muito diluídas, o coeficiente de atividade apresenta valor unitário. Neste caso, a atividade iguala-se à concentração e o valor de pH pode ser tomado como a medida da concentração do íon hidrogênio, o que não ocorre em soluções pouco diluídas. Logo, a atividade do íon individual e, conseqüentemente, o valor do pH, como definido pela equação 2, não pode ser medido. Dessa maneira, segundo a norma DIN 19268, uma escala de pH baseada em uma série de soluções-tampão padrão foi introduzida como referência prática (DIN, 1985).

Assim, a medição de pH não consiste na determinação direta da atividade do íon hidrogênio, mas relativa a uma ou mais soluções-tampão de pH conhecido (Cobbold, 1974). Buck et al. (2002) relatam ainda ser a atividade do íon hidrogênio imensurável por qualquer método termodinâmico válido e que, desta forma, requer uma convenção para sua determinação, o que ocorre através da comparação dos valores medidos com soluções-tampão padrão.

A definição moderna de pH é operacional e se baseia no trabalho de padronização e nas recomendações do *National Institute of Science and Technology* (NIST). A equação 4 representa a definição de pH em vigência e permite a obtenção de valores de pH de soluções aquosas pelo método potenciométrico (ASTM, 2002; ABNT, 1989; Vogel, 1986; The International Pharmacopoeia, 1979; Waddel e Bates, 1969).

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(p) + \frac{F (E_x - E_p)}{RT \ln 10} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

pH(x): pH da amostra em teste

pH(p): pH da solução-padrão

E(x): potencial medido

E(p): potencial padrão

$F/RT \ln 10$: variação do potencial por unidade de pH (sensibilidade)

R: constante dos gases, que corresponde a 8,31433 J/Kmol

T: temperatura absoluta (K)

F: constante de Faraday, que corresponde a 96487 C/mol.

Por definição, se uma solução-tampão tem um valor de pH determinado e conhecido (padrão), o pH de outra solução-tampão pode ser determinado a partir desta. A escala de pH é vinculada à definição da solução-tampão padrão e atribuindo-se um valor de pH a ela (Vogel, 1986).

Assim, o princípio que governa a medição do pH é a rastreabilidade e os valores de pH das soluções utilizadas como padrão, para determinar o valor do pH de soluções desconhecidas, deverão ser retirados dos certificados e não de tabelas (Baucke, 2002).

Com o uso das soluções-tampão com pH exatamente determinado, um instrumento de medição pode ser calibrado e o pH de uma solução desconhecida medido, sendo que quanto mais próximas as soluções-tampão estiverem do valor desconhecido do pH da solução, melhor será a exatidão da medição e menor será o erro de não-linearidade (Bates e Covington, 1968).

2.3 MEDIÇÃO DO pH

Uma das medições mais realizadas em laboratórios analíticos é a do pH (Pereira e Maciel, 2000). Trata-se de uma medida muito especial, pois como se refere à atividade do íon hidrogênio - quantidade que não pode ser rigorosamente mensurada - carrega, pela própria definição, uma incerteza (Leito et al., 2002). A medição de pH ganhou importância no controle e regulação de processos químicos e biológicos e tornou-se indispensável à monitoração de seus valores. O controle preciso do pH possibilita a fabricação de produtos com características definidas, baixo custo, prevenção de prejuízo ao meio ambiente, materiais e pessoas, atendimento aos requisitos legais, desenvolvimento de pesquisas, dentre outros.

Segundo Ekelchik et al. (2002), as áreas mais importantes em que a exatidão da medição de pH é requerida são proteção ambiental, saúde pública e biotecnologia.

2.3.1 Formas de Medir pH

Existe uma variedade de maneiras de medir pH: através do sabor das substâncias, por meio de papel pH, titulação, através da cor das substâncias utilizando colorimetria visual, utilizando sensores eletroquímicos e sensores óticos. A determinação qualitativa do pH através do sabor dos gêneros alimentícios caracteriza o mais antigo método analítico de medição desse parâmetro (Mettler-Toledo, 1997). Essa variedade deve-se a inúmeros fatores, dentre eles, a alteração da velocidade ou taxa de reações químicas pela mudança do pH da solução e a dependência da solubilidade de muitas substâncias na solução e sua biodisponibilidade (Garcia, 2002).

2.3.1.1 Papel pH

Segundo a USP 25 (United States Pharmacopoeia), uma avaliação do pH pode ser obtida com uso do papel pH ou indicador que apresenta alteração de cor de acordo com a variação do pH. Quando valores aproximados são suficientes, a utilização do papel pH pode constituir procedimento adequado (USP, 2002). Esses indicadores possuem limitações de exatidão e em amostras coloridas ou turvas mostram difícil interpretação, todavia, é uma maneira simples, rápida e barata de medir o pH quando a precisão de um instrumento de medição não é requerida. O dispositivo é composto basicamente de uma tira de papel ou plástico impregnada com contraste indicador de absorção escolhido para abranger a faixa de pH de interesse. Determina-se o pH da amostra pela comparação da cor obtida na tira com cartela fornecida pelo fabricante (McCrady, 1995).

2.3.1.2 Método colorimétrico

Outra forma de avaliar o pH é o método colorimétrico em que se adiciona um reagente à solução cujo pH deseja-se conhecer e uma mudança de cor ocorre de acordo com a faixa específica do corante utilizado, podendo a faixa de pH ser avaliada visualmente ou através de equipamentos denominados colorímetros, sendo considerado um método secundário de medição de pH (Bates, 1973).

2.3.1.3 Método ótico

Certas situações exigem métodos de medição específicos, como é o caso do método ótico de medição de pH para o caso do monitoramento contínuo do pH no sangue, essencial para o tratamento de pacientes com desordens metabólicas e respiratórias, em que pequenas sondas de pH obtêm medidas intravasculares. Outra aplicação desse método é a medição do pH de soluções fortemente ácidas ou fortemente alcalinas, as quais estão sujeitas à interferência devido ao erro ácido ou erro alcalino, sendo o eletrodo de vidro inadequado pela possibilidade da ocorrência de tais erros (Safavi e Bagheri, 2003).

Os sensores óticos são construídos tipicamente pela imobilização de um contraste indicador na ponta de um guia de luz formado de uma ou mais fibras óticas usadas como caminho da luz entre o indicador e o instrumento de medição, como mostrado esquematicamente na Figura 1 (Sheppard e Guiseppi-Elie, 1999).

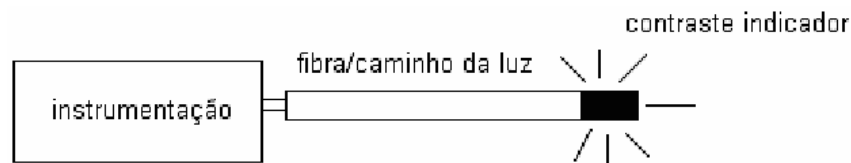


Figura 1 -Esquema de um sensor ótico (adaptado de Webster, 1999).

Os sensores, chamados optodos, são sofisticados sensores de pH aplicados para medição remota e oferecem características desejáveis, como tamanho pequeno, inserção de múltiplos sensores através de cateter para medições intracranianas ou intravasculares; não oferecem risco elétrico para o paciente, apresentam medições imunes às interferências elétricas externas uma vez que a instrumentação eletrônica é adequadamente protegida, não necessitam de eletrodo de referência, apresentam alto grau de flexibilidade e boa estabilidade térmica, baixo custo de fabricação e ser descartável.

Apesar das características positivas, os sensores de fibra ótica também apresentam limitações se comparados com outros sensores, como sensibilidade à luz ambiente, necessidade de proteção com materiais opacos e resposta proporcional à quantidade de reagentes (Webster, 1998).

2.3.1.4 Método potenciométrico

Conforme a F.BRAS IV (Farmacopéia Brasileira 4ª edição) e BP (British Pharmacopoeia), a determinação potenciométrica do pH efetua-se pela medida da diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na solução em análise, cujo potencial é estável (Farmacopéia Brasileira, 1988; BP, 2002).

O princípio básico da medição eletrométrica do pH é a determinação da atividade do íon hidrogênio usando um eletrodo de referência e um eletrodo de medida (Vogel, 1986). Como a força eletromotriz produzida no sistema de eletrodo de vidro varia linearmente com o pH, determina-se por extrapolação o pH da amostra desconhecida (Waddel e Bates, 1969). A medição é obtida com instrumento de medição de pH calibrado com soluções-tampão de pH determinado.

2.4 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE pH

O sistema de medição do pH compõe-se de três partes: eletrodo sensível ao íon H^+ (eletrodo de medição); eletrodo de referência e medidor de pH. Uma correta medição de pH só será alcançada com a correta escolha do sistema para atender à necessidade específica da amostra sob análise, bem como aparelhos e reagentes. Conforme as normas NBR7353 e ASTM E 70, a exatidão desejada do instrumento para medição de pH em amostras com finalidade legal deve estar na faixa de 0,01 unidades de pH (ASTM, 2002; ABNT, 1989).

2.4.1 Mecanismos de Medição do pH

O mecanismo de medição de pH apresenta as seguintes características (Cobbold, 1974): (1) a tensão depende da temperatura da amostra e da solução-tampão; (2) as medições acontecem sem qualquer tensão aplicada; (3) não há fluxo de corrente no circuito; (4) uso de sensores eletroquímicos compostos de diferentes membranas de vidro e (5) o processo de medição não altera a composição química da solução.

2.4.2 Circuito de Medição do pH

O circuito mostrado na figura 2 exemplifica a geração de potencial entre o eletrodo de medida e o eletrodo de referência em espécies iônicas específicas. A resposta obtida baseia-se na diferença de potencial entre os eletrodos de pH e de referência, mostrada no *display* do medidor.

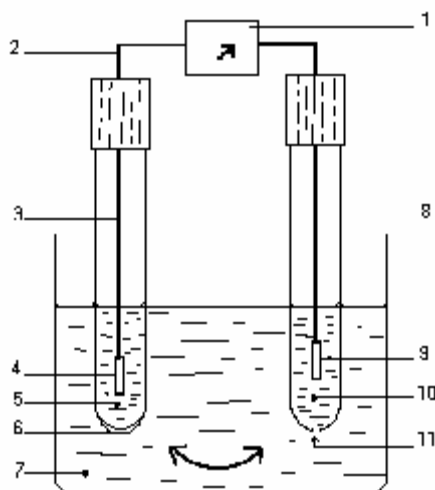


Figura 2 - Circuito de medição de pH (adaptado de Cobbold, 1974).

Componentes: (1) medidor, (2) cabo de conexão, (3) haste metal do eletrodo medida, (4) eletrodo de referência interno, (5) solução-tampão interna, (6) membrana de vidro sensível ao íon H^+ , (7) solução aquosa, (8) haste metal do eletrodo referência, (9) eletrodo referência, (10) eletrólito, (11) diafragma ou junção.

2.4.3 Potencial do Sistema de Medição do pH

O potencial desenvolvido através de uma membrana de vidro separando dois eletrólitos surge do processo de troca de cátions nas interfaces e a difusão de íons dentro do vidro. A presença do cátion entrando no vidro com maior mobilidade que íons substituídos resulta em maior fluxo de difusão para esse íon. Desde que o cátion tenda a se difundir mais rapidamente, uma corrente de carga não balanceada ocorrerá dentro do vidro. O campo elétrico que surge controla a mobilidade do íon e assegura que o fluxo de corrente devido à cada tipo de cátion seja idêntico. Assim, o potencial de difusão surge da necessidade de equilíbrio que existe na troca e distribuição de carga dentro do vidro, definindo o potencial entre um eletrodo de vidro de pH e um eletrodo de referência. Nesse processo, são importantes as funções da membrana de vidro e do eletrodo de referência (Cobbold, 1974).

2.4.4 Efeito da Temperatura

Segundo a norma DIN 19260, variações de temperatura na medição do pH alteram a constante de dissociação do íon na solução teste mudando o valor do pH, além de alterar a resistência do material do eletrodo de vidro, que é um condutor iônico, pois ao variar a temperatura da solução a resistência do vidro varia (DIN, 1971). A alteração fundamenta-se no próprio princípio do instrumento, visto que o medidor de pH é um voltímetro equipado de tal maneira que valores de potencial são adequadamente convertidos em unidades de pH, numa escala dependente de temperatura. Uma unidade de pH corresponde a um valor teórico aproximado de 59,16 mV a 25°C ou 66 mV a 60°C (Bates, 1973; JIS, 1989).

Dessa forma, efetiva-se a compensação de temperatura a fim de anular mudanças na força eletromotriz de qualquer fonte. A compensação de temperatura em medidor do tipo potenciométrico ocorre pela alteração dinâmica da resistência do circuito, de tal forma que uma mudança na tensão da célula é convertida em uma diferença de pH à temperatura da medição. Embora exista ainda em uso equipamentos sem compensação automática de temperatura, os instrumentos atuais apresentam esse recurso. O ATC (automatic temperature compensator), sistema de compensação automática de temperatura permite que o instrumento seja calibrado e possa fornecer resultados em uma única escala, diretamente em unidades de pH, na temperatura específica (Vogel, 1986).

A compensação eletrônica do medidor ocorre de acordo com a equação de Nernst (equação 04), na qual aparece o termo “T” na função sensibilidade ($F/RT \ln 10$). Os instrumentos microprocessados possuem escala de pH com valores definidos para cada temperatura, não executando compensação da amostra desconhecida, mas apenas comparando com a informação que já existe no sistema, inferindo um valor de pH para a amostra; daí a necessidade de leitura e calibração numa mesma temperatura. Dessa forma, fica evidenciado que se torna sem sentido um valor de pH sem informação da temperatura (Bates, 1973). Segundo a norma JIS K 0019 (Japanese Industrial Standard), a obtenção de um valor de pH igual a 4,62, por exemplo, deverá ser expressa da seguinte forma: pH = 4,62 a 25°C (JIS, 1997). A norma DIN 19268, além disso, refere-se à necessidade de expressar o desvio padrão e referenciar-se à norma utilizada.

Cristalli e Manzoni (2000) relatam que o produto iônico é fortemente dependente da temperatura e o sinal elétrico resultante é dependente da atividade iônica de uma espécie de íon particular na amostra, motivo pelo qual, experimentalmente, amostras deverão ser medidas a uma mesma temperatura em concordância com a temperatura de calibração do

sistema. Conforme a norma BS 3145, se a temperatura da amostra difere da temperatura de ajuste do sistema, a falta de compensação apropriada da temperatura resultará em um significativo erro de medição do pH (BS, 1993).

A necessidade de calibração do sistema à mesma temperatura na qual o pH da amostra desconhecida será medido prende-se ao fato de que sob essas condições ocorre cancelamento dos potenciais externos (Bates, 1973). A norma DIN 19265 recomenda que os medidores possuam um dispositivo que permita o ajuste da temperatura (DIN, 1994).

2.5 COMPONENTES DO SISTEMA DE MEDIÇÃO POTENCIOMÉTRICO

O sistema de medição do pH pelo método potenciométrico é normalmente constituído pelo sistema de eletrodos, o medidor, a solução-tampão e o sensor de temperatura.

2.5.1 Equipamento de Medição de pH

Conforme prescrito na norma BS 3145, o instrumento necessário para a medição de pH consiste de um eletrodo referência, um eletrodo indicador e um dispositivo eletrônico com alta impedância de entrada para medir a diferença de potencial entre os eletrodos (JIS, 1989; BS, 1993). Segundo a norma JIS Z 8805, a resistência mínima de entrada requerida do medidor corresponde a 100 G Ω (JIS, 1989). A norma DIN 19265 exige que a resistência de entrada do medidor seja superior a 500 G Ω (DIN, 1994). A norma ASTM E 70 prescreve que a corrente máxima do eletrodo durante o procedimento de medição não deve exceder a 2 pA. A necessidade de alta resistência do eletrodo justifica-se pela baixa corrente que pode circular (ASTM, 2002).

O medidor de pH deve ser capaz de quantificar a força eletromotriz de uma solução teste com exatidão de ± 1 mV ao longo da faixa compreendida entre -500 e 500 mV ou mais.

Conforme as normas ASTM E70 e NBR 7353, o instrumento medidor de pH é um dispositivo que transforma a atividade química do íon hidrogênio em um sinal elétrico, medindo a diferença de potencial elétrico entre a membrana de vidro do eletrodo indicador e o eletrodo de referência imerso em uma amostra sob análise (ASTM, 2002; ABNT, 1989; Alves & Moraes, 2003). Nesse processo, um lado da membrana de vidro do eletrodo de pH faz contato com a solução-teste e o outro lado com o eletrólito, que é uma solução de composição e pH definidos. O elemento de referência (Ag/AgCl), imerso em uma solução, estabelece uma malha entre o circuito de medição do potencial e o eletrodo em contato com o lado

interno da membrana de vidro e a resposta será de acordo com a atividade do íon H^+ da solução desconhecida.

O princípio de funcionamento dos medidores de pH fundamenta-se na medição da força eletromotriz produzida entre os eletrodos da célula eletroquímica, eletrodo de referência, eletrodo de medida (Süss-Fink e Chèrioux, 2004). Conforme a norma DIN 19268, os dois eletrodos são conectados aos terminais de um voltímetro eletrônico denominado medidor de pH que, convenientemente calibrado com pelo menos duas soluções-tampão padrão, fornece, diretamente na escala do instrumento, o pH da solução sob teste. Um dos eletrodos, denominado eletrodo indicador, adquire um potencial dependente do pH da solução. Na prática, o eletrodo de vidro é utilizado como eletrodo indicador. O segundo eletrodo, por sua vez, deve ter um potencial constante independente do pH da solução, visto que o medidor de pH avalia a diferença de potencial entre o ponto fixo (eletrodo de referência) e a variação ocorrida no eletrodo de medida (DIN, 1985; Vogel, 1986).

Os resultados das medições de pH são mostrados em indicadores analógicos ou digitais. A escala do medidor de pH deve ser graduada em pH e milivolts (mV) e estar especificada no manual do equipamento. A norma DIN 19265 prescreve que a escala deve cobrir a faixa de -1 a 14 unidades de pH. Existem, atualmente, no mercado equipamentos cobrindo de -1 a 20 (DIN, 1994). A norma BS 3145, fornece dados construtivos e testes para verificação da conformidade dos requisitos necessários aos instrumentos medidores para uso em laboratório (BS, 1993).

A figura 3 mostra esquematicamente um sistema de medição de pH e a figura 4 representa, também esquematicamente, a diferença de potencial medida em um sistema de medição de pH. Observa-se que o potencial medido em função do eletrodo de vidro, cujo potencial varia de acordo com a solução desconhecida (amostra), é somado ao potencial existente no sistema de referência.

As normas ASTM E70 e NBR7353 destacam que a escolha do medidor depende da exatidão desejada na medição (ASTM, 2002; ABNT, 1989).

2.5.2 Sensores de pH

Existem vários tipos de eletrodos para a determinação eletroquímica do pH, porém, a forma adequada, características construtivas, tamanho e especificação técnica deles dependem das características da amostra ou local que terá o pH determinado. Um importante avanço na prática de medição do pH ocorreu com o entendimento do fenômeno eletroquímico e com a

possibilidade do uso do eletrodo de vidro, que se mostra adequado para utilização em soluções turvas, coloridas e com partículas (Gleason, 1965).

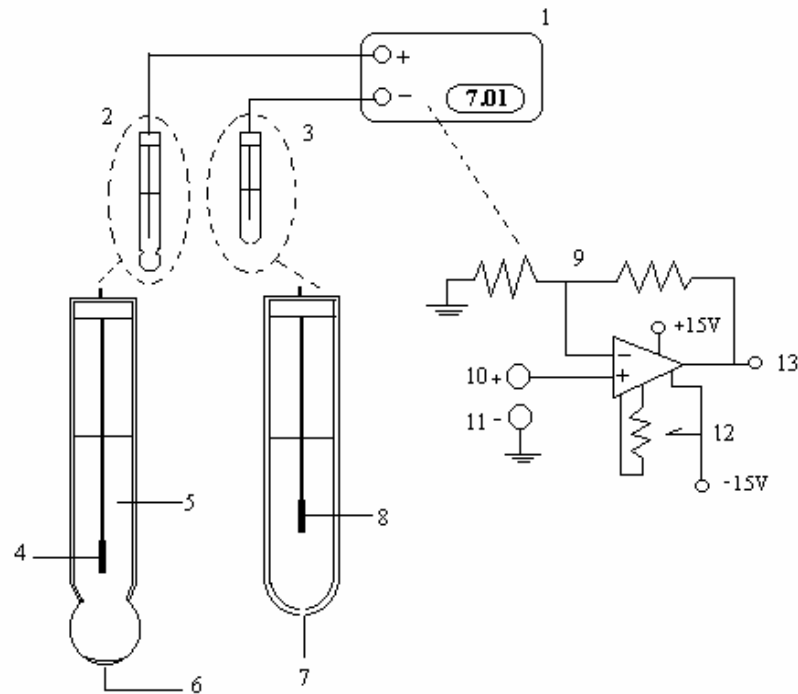


Figura 3 - Sistema de medição (adaptado de Webster, 1999).

Componentes: (1) medidor, (2) eletrodo medido, (3) eletrodo referencial, (4) eletrodo Ag/AgCl, (5) eletrólito (solução aquosa de KCl 3 mol/l/Ag/AgCl), (6) membrana de vidro, (7) junção ou diafragma, (8) eletrodo Ag/AgCl, (9) amplificador, (10) entrada de sinal do eletrodo indicador, (11) entrada de sinal do eletrodo de referência, (12) ajuste de offset (13) saída do sinal.

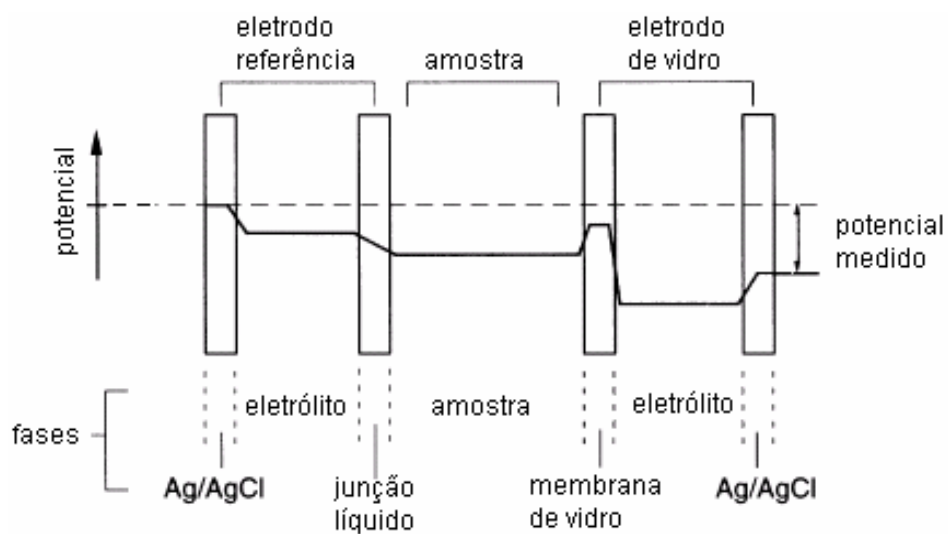


Figura 4 - Esquema da diferença de potencial medida (adaptado de Webster, 1999).

2.5.2.1 Eletrodo de vidro

Os eletrodos de vidro são eletrodos seletivos a íons nos quais a membrana sensível ao íon é uma película fina de vidro especial em que na interface membrana - líquido surge uma diferença de potencial proporcional à atividade do íon hidrogênio na solução (Vogel, 1986). O eletrodo de pH necessita cumprir com os requisitos estabelecidos em normas como possuir resistência máxima de $300\text{ M}\Omega$ ou menos a 25°C , conforme a JIS Z 8805 (JIS, 1989) e o ponto zero estabelecido para o correspondente valor de pH da solução-tampão (BS, 1993; DIN, 1989).

Segundo a norma DIN 19263, o eletrodo geralmente é composto de um cabeçote para receber o cabo de conexão e proteger o dispositivo de medição e uma haste com a membrana de vidro na ponta, a qual é conectada a um eletrodo de referência interno, como mostra a figura 5.

Burnett et al. (2000) citam que a seletividade da membrana é determinada pela composição química do vidro. Segundo Bates (1954), os vidros contendo óxido de lítio como principal constituinte são adequados para medições de pH em soluções fortemente alcalinas que contenham altas concentrações do íon sódio. No entanto, são inadequados para medições de pH em soluções alcalinas que contenham altas concentrações do íon lítio, visto que o erro segundo o autor, é de duas a três vezes maior que aqueles mostrado em soluções contendo igual concentração de sódio. Segundo Bates (1954), felizmente o íon lítio não está frequentemente presente em altas concentrações em soluções teste desconhecida e outros íons como potássio causam somente pequenos erros nas medições mesmo em pH muito elevado. A variação na composição da membrana de vidro do eletrodo pode contribuir com erros na medição e também determinará a resposta do eletrodo e sua sensibilidade para outros íons tanto quanto para o íon hidrogênio, visto que a membrana de vidro é a parte do eletrodo de vidro que responde ao íon hidrogênio (Vogel, 1986).

Existem vários tipos de membrana, podendo ser esférica, cilíndrica, afilada, as quais são selecionadas de acordo com a aplicação particular e requerem cuidados específicos. Segundo Bates (1954), devido ao risco de desidratação da membrana de vidro em medições de pH em meio não aquoso, faz-se necessário padronização mais freqüente do eletrodo quando realiza-se ensaios nestas soluções, que quando utilizado para medições em soluções aquosas diluídas, bem como a imersão do eletrodo na solução sob teste por período tão curto quanto possível. Ainda de acordo com a norma DIN 19263, a faixa útil de pH do eletrodo de

vidro pode ser limitada pela resistência química do vidro da membrana do eletrodo (DIN, 1989) e segundo a norma ASTM E 70, os eletrodos de vidro comercializados são designados para faixas específicas de pH e temperatura, fatores a serem considerados no momento da seleção do eletrodo para aquisição e uso (ASTM, 2002). A norma DIN 19268 prescreve que se o líquido sob teste ataca os eletrodos de vidro, faz-se necessário recorrer a outros tipos de eletrodos e métodos de análise (DIN, 1985).

Os eletrodos de vidro são também disponíveis em muitas formas e comprimentos para se adequarem a uma larga variedade de aplicação. Eletrodos muito finos aplicam-se às medições em tubos de diâmetro muito reduzido. Eletrodos ponta de lança são usados para medições em carnes e queijo, e eletrodos em membrana, para medições em superfícies.

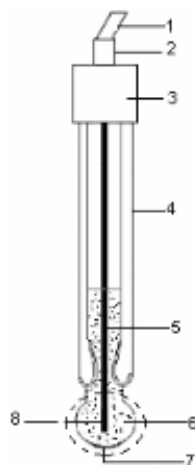


Figura 5 - Estrutura do eletrodo de vidro (adaptada da DIN 19263, 1989).

Componentes do eletrodo de vidro: (1) cabo de conexão, (2) proteção antialongamento, (3) cabeçote, (4) suporte do eletrodo, (5) haste de metal do eletrodo de medição, (6) eletrólito, (7) membrana de vidro, (8) elemento referência.

Amostras biológicas exigem formato e tamanho de eletrodo de acordo com a necessidade implícita do experimento, como volume de amostra disponível (Moore, 1968; Buck et al., 2002).

Eletrodos são fabricados para operar satisfatoriamente com amostras muito pequenas como uma gota, outros requerem 5 ml, 30 ml ou mais de solução, sendo que existe um volume ótimo de amostra para cada tamanho de eletrodo, permitindo máxima exatidão sem gasto indevido de material para o teste (Bates, 1954).

2.5.2.2 Eletrodos de referência

O eletrodo de referência consiste de um elemento de referência que está imerso em um determinado eletrólito. No circuito, o eletrodo de referência é a meia célula geradora de

um potencial constante e determinado (Kohlmann, 2003). Segundo a norma JIS Z 8805, um requisito do eletrodo de referência é possuir resistência interna correspondente a $20\text{ K } \Omega$ à temperatura ambiente. Fernandes et al. (2001) afirmam que não é possível, nos sistemas potenciométricos, medir a diferença de potencial absoluta que cruza uma interface eletrodo/solução, mas somente a diferença de potencial do sistema de interfaces. Os autores relatam, ainda, que a imersão dos eletrodos na solução introduz diferenças de potencial que são também medidas e, assim, surge a necessidade da realização das medições com um eletrodo de referência.

Além dessa diferença de potencial, existe também o potencial de junção líquida que ocorre nas interfaces com concentrações diferentes de eletrólitos de mesma natureza devido à mobilidade dos íons presentes, dando origem a potenciais específicos. Assim, justifica-se o uso de solução KCl como solução de preenchimento dos eletrodos de referência, visto que a mobilidade dos íons cloreto e potássio são bastante próximas, gerando uma diferença de potencial considerada pequena. Existe, ainda, o potencial de assimetria, fruto de irregularidades na construção da membrana.

Os eletrodos de referência disponibilizam-se com vários tipos de junções tal como junção porosa, comum em eletrodos do tipo combinado de uso geral, grande junções circulares para utilização em meios com deficiência iônica, sendo que o tipo adequado de junção deverá ser escolhido de acordo com as características da amostra. O interior do bulbo do elemento de referência encontra-se imerso num eletrólito, que entra em contato com a amostra ou tampão através da junção líquida ou diafragma por onde se forma uma ponte salina que deve desenvolver um potencial de junção mínimo possível. A junção líquida do eletrodo de referência é crítica no processo de medição de pH devido à ponte salina formada com a amostra ou tampão, visto que a geração de um potencial de junção interfere no potencial produzido pelo eletrodo de referência (Illingworth, 1981). A norma DIN 19268 não recomenda a utilização de eletrodos de referência com eletrólito do tipo gel, que não permite renovação do eletrólito (DIN, 1985). A figura 6 ilustra o eletrodo de referência.

Dos muitos sistemas de referência usados atualmente, os sistemas Ag/AgCl, nos quais o potencial é definido pelo eletrólito e elemento de referência (Ag/AgCl), têm alcançado importância prática. É importante que o eletrólito de referência apresente alta concentração iônica resultando em baixa resistência elétrica.

Buck et al. (2002), referem-se ao cloreto de potássio saturado em altas concentrações como fator para minimizar efeitos surgidos do potencial de junção líquida.

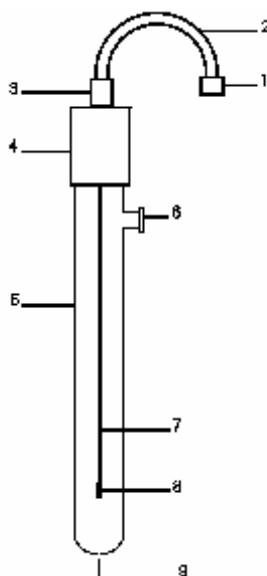


Figura 6 - Estrutura do eletrodo de referência (adaptada da JIS Z 8805, 1989).

Componentes: (1) terminal do eletrodo referência, (2) cabo de conexão, (3) proteção antialongamento, (4) cabeçote, (5) suporte do eletrodo referência, (6) orifício de preenchimento, (7) haste de metal do eletrodo referência, (8) elemento referência, (9) diafragma ou junção.

A norma DIN 19267, prescreve a mesma solução em concentração igual ou superior a 3 mol/l, justificando a necessidade de manter o potencial de difusão o mais baixo possível para minimizar erros de leitura no valor do pH medido (DIN, 1978). As normas ASTM E 70, BS 1647, GOST 8134 e NBR 7353 se referem ao KCL na concentração de 3,5 mol/l

2.5.2.3 Eletrodo combinado

O eletrodo combinado caracteriza um tipo específico em que o eletrodo de vidro e o eletrodo referência ou o eletrodo de vidro, o eletrodo de referência e o sensor de temperatura são construídos dentro de uma mesma estrutura física (Buck et al., 2002; JIS, 1989). O eletrodo combinado e seus componentes é mostra esquematicamente na figura 7.

Segundo Illingworth (1981), uma característica comum e praticamente universal a todos os eletrodos combinados é a junção líquida tipo cerâmica porosa, a qual é fonte de erro devido ao potencial de junção líquida, erro esse que os pesquisadores não valorizam suficientemente por considerarem que afeta uma pequena minoria de trabalhos, mas que, segundo o autor, afeta a maioria deles.

Outra interferência que afeta as medições de pH com eletrodo de vidro combinado é a relacionada ao efeito da força iônica nas soluções.

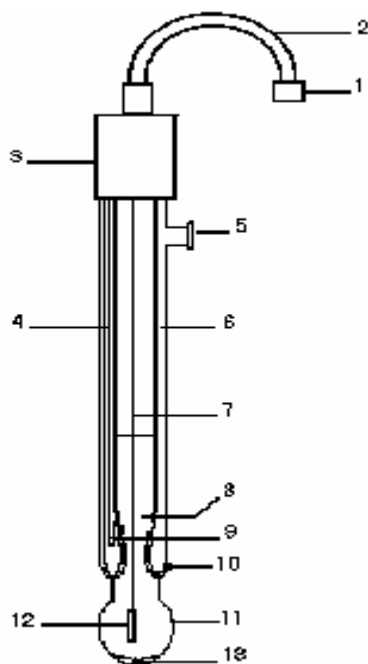


Figura 7 - Estrutura do eletrodo combinado (adaptada da JIS Z 8805, 1989).

Componentes: (1) terminal do eletrodo referência, (2) cabo de conexão, (3) cabeçote, (4) haste do eletrodo referência, (5) orifício de preenchimento, (6) eletrólito referência, (7) haste do eletrodo de medida, (8) tampão interno, (9) elemento referência, (10) diafragma ou Junção, (11) bulbo de vidro, (12) elemento medida, (13) membrana de vidro.

Neste caso, as substâncias não sofrem hidrólise e a interferência acontece pela força de atração entre os íons constando no efeito eletrostático de íons inertes sobre os íons H^+ , o qual acarreta em diminuição do valor de pH (Lichtig, 2003). Segundo Illingworth (1981), os sistemas de medição de pH com eletrodos combinados necessitam testes para detectar erros de medição oriundos da força iônica das soluções-tampão utilizadas.

2.5.2.4 Eletrodo de junção dupla

Em algumas situações especiais, como para tampões biológicos e soluções viscosas, pode surgir a necessidade de junções líquidas especiais. Nesse caso, a solução deve atender a alguns requisitos, como não conter cloreto de potássio se ele interferir na solução de medição, se houver possibilidade da junção entupir devido à precipitação ou, ainda, se este for imiscível com a amostra (Falciola et al., 2002).

2.5.3 Soluções-Tampão

Conforme a norma DIN 19260, soluções-tampão são aquelas que possuem um valor de pH que não sofre alteração por diluição ou adição de ácido ou base e são utilizadas com o

propósito de avaliar a escala de pH e estabelecer os pontos de ajuste (DIN, 1971).

A eficiência de uma solução-tampão depende do fato que ácidos fracos dissociam-se parcialmente causando a reação de equilíbrio, conforme indicada na reação 1.



O ânion A^- atua como uma base desde que possa retirar prótons do sistema. O ácido não dissociado HA, no entanto, fornece prótons para o sistema. A capacidade do tampão descreve-se como sendo a habilidade de uma solução em manter seu valor de pH mesmo depois da adição de ácido ou base forte.

Friedman e Stoklosa (1965), descreveram que a escolha do tampão para padronização do eletrodo de pH, especialmente em análises de amostra sanguínea, é um dos maiores problemas no desempenho de grande número de determinações. Recomendam a utilização de duas soluções-tampão padrão com valores de pH distantes e solução na faixa do pH fisiológico, mas citam que os padrões secundários comercialmente disponíveis na época, preparados a partir de soluções concentradas, eram freqüentemente incriminados por falta de exatidão e vida útil curta devido à mudança na concentração de íon H^+ . Porém, os autores demonstraram que os padrões mostram-se estáveis e com valores reproduzíveis e apresentam correlação com os padrões NBS, atualmente NIST (*National Institute of Science and Technology*). Assim, a disponibilidade e aquisição de tampão comercial já preparado, checado contra padrão NIST, evita muitos erros aos quais a preparação está sujeita e, além disso, apresenta estabilidade superior a seis meses.

As soluções-tampão NIST constituem a base da escala de pH e são aceitas pelas normas DIN 19266, ASTM E 70 e NBR 7353 (DIN, 2000; ASTM, 2002; ABNT, 1989). A norma ASTM E 70 prescreve que as soluções-tampão devem ser preservadas em recipientes de vidro quimicamente resistente ou de polietileno, trocados a cada seis semanas ou antes, caso seja percebida alguma mudança na solução, considerando que tampões com alta precisão possuem vida média e estabilidade limitada (ASTM, 2002). Friedman e Stoklosa (1965), citaram que o prazo de validade das soluções seria superior a seis meses, porém, em alguns casos o prazo pode ser inferior, como uma solução em recipiente aberto que deverá ser usada por período de tempo bem mais limitado que o convencional.

No entanto, segundo Presley (1999), as soluções-tampão nem sempre possuem a estabilidade que se acredita e seus valores de pH mudam em função da temperatura. Os tampões alcalinos apresentam os maiores problemas devido a sua tendência de absorver dióxido de carbono do ar e tornarem-se mais ácidos. A perda de volume pela evaporação

também pode afetar o valor do pH da solução e tampões não corretos produzem resultados incorretos. Portanto, mesmo tampões não abertos em embalagens de plástico finos têm uma vida em prateleira relativamente curta e como regra, para melhor proteção e aumento da vida de armazenamento dos tampões, estes devem ser colocados em embalagens plásticas foscas, lacradas e armazenadas em caixas.

Tampões de alta qualidade contêm germicida, pois vários tampões são excelentes meios de cultivo microbiológico. Por outro lado a adição de outras substâncias deve ser evitada, pois podem deturpar o valor do pH ou a estabilidade da solução. Compostos coloridos podem causar efeitos adversos na junção líquida (Buck et al., 2002).

A norma A-A-53018 prescreve também o armazenamento em recipiente de plástico que permita a visualização da solução e a utilização de identificação no rótulo do produto, através do emprego de cor identificadora. A norma prescreve ainda que cada solução-tampão tenha uma cor específica, sendo a cor vermelha para pH igual a 4,00; amarela para tampão pH igual a 7,00; azul para pH igual a 10,00. O rótulo ainda deve trazer dados da substância e tolerância permitida na variação do valor de pH da solução (GSA, 1987).

Os tampões-padrão utilizados na medição de pH podem ser primários ou secundários, bem como os respectivos métodos de obtenção. Os padrões e métodos secundários de medições são menos complexos que os primários e usam células com transferência, as quais contêm junções líquidas. Um único potencial de junção líquida é imensurável, mas é possível a mensuração da diferença de potencial da junção. Esses potenciais variam com a composição das soluções formando a junção e a geometria da junção. Assim, a escolha do método e do tipo de padrão vai depender das necessidades específicas do ensaio.

Padrão primário é o tampão cujo valor do pH foi obtido usando célula sem transferência, ou seja, sem junção líquida; método primário é o que usa eletrodo de hidrogênio para obtenção do valor do pH do padrão primário. Em muitas aplicações o acesso a um padrão primário de elevada exatidão não é justificado se um padrão secundário rastreável, de exatidão suficiente, encontrar-se disponível (Buck et al., 2002).

2.5.3.1 Identificação dos recipientes com soluções-tampão

As soluções-tampão adquiridas no mercado com o objetivo de calibrar e verificar o sistema de medição de pH devem estar adequadamente identificadas a fim de não permitirem dúvidas quanto ao seu conteúdo, qualidade, rastreabilidade, prazo de vigência da validade,

condições de armazenamento, conservação e outros parâmetros que se fizerem necessários para aplicações específicas.

As normas JIS K 0018 - Oxalato, JIS K 0019 - Ftalato, JIS K 0020 - Fosfato equimolal, JIS K 0021 - Tetraborato, JIS K 0022 - Carbonato, JIS K 0023 - Fosfato, todas versão 1997, tratam da fabricação das respectivas soluções-tampão, prescrevem que as informações fornecidas nas embalagens devem ser indelévels, excetuando-se a quantidade (volume) por embalagem, e conter precauções no manuseio, como: evitar sol direto; estocar a 25°C ou menos, porém não congelar, agitar suficientemente antes de abrir e usar imediatamente após aberto. Tratam, ainda, da forma recomendada para expressão do valor do pH nas embalagens.

Segundo as referidas normas, os itens indispensáveis no corpo do recipiente são: nome do produto, classificação, valor do pH, composição; prazo limite de validade, incluindo ano e mês, lote, nome ou sigla do fabricante e do organismo de certificação (JIS, 1997).

2.6 ASPECTOS PRÁTICOS DO VIDRO DOS ELETRODOS DE pH

Os eletrodos devem ser escolhidos de acordo com as condições de análise, características do material amostrado e condições ambientais, sem o que, inevitavelmente, ocorrerá erro na determinação do valor do pH. Nesse sentido, a composição do vidro é relevante, pois trabalhos em temperaturas relativamente altas (acima de 60°C) limitam a sua escolha devido à decomposição de substâncias químicas.

Em temperaturas baixas pode ocorrer aumento do tempo de resposta, limitando a confiabilidade do resultado pela influência de outros fatores, como aumento da resistência do vidro (Bensinger e Metro, 1975). No caso de amostras gordurosas, pode ser necessário o uso de junção especial e eletrólito como o cloreto de lítio, que é solúvel em muitos meios orgânicos, onde o KCl é pouco solúvel ou completamente insolúvel.

Amostras altamente alcalinas requerem eletrodo com membrana de vidro álcali resistente, que necessita de cuidados adicionais no seu manuseio, pois é mais frágil. A norma DIN 19268 prescreve que o erro alcalino do eletrodo de vidro deve ser conhecido e ser tão baixo quanto possível na faixa usual de medição do pH (DIN, 1985). Na medição do pH em amostras alcalinas ocorre troca de H^+ por íons alcalinos na camada hidratada e liberação de H^+ , propiciando aumento da atividade do íon e diminuindo o valor do pH. Cobbold (1974) cita que o erro ocorre também em soluções ácidas concentradas. Nas amostras fortemente ácidas, pode ocorrer absorção de moléculas ácidas na camada hidratada, diminuindo a

atividade do íon H^+ e aumentando o valor do pH. Assim, a composição do vidro do eletrodo, o tamanho da membrana, bem como o eletrólito interno, são relevantes, tornando-se necessária a utilização de eletrodos com vidros especiais e eletrólitos internos com alto poder de tamponamento capaz de neutralizar qualquer liberação de álcali pelo vidro.

O desempenho do eletrodo de vidro e de referência deve atender a alguns requisitos que permitem concluir que ele está adequado para uso. Os problemas mais frequentes costumam envolver ruído, leitura instável e impossibilidade de calibração. A norma JIS Z 8805 descreve os procedimentos a serem adotados em tais situações, a fim de testar o eletrodo (JIS, 1989). Se após todos os procedimentos recomendados o eletrodo não responder adequadamente, ele deve ser substituído.

2.7 IDENTIFICAÇÃO DO ELETRODO DE VIDRO

Os eletrodos de vidro são produzidos com características específicas, tais como aplicabilidade para certas faixas de pH e temperatura. Segundo a norma DIN 19263, o eletrodo necessita apresentar marcação definitiva informando faixa de pH, temperatura aplicável, ponto zero, símbolo informando qual eletrodo de referência deve ser adotado, bem como o número de série, fabricante e norma sob a qual foi fabricado (DIN, 1989).

2.8 MANUTENÇÃO PREVENTIVA E CONSERVAÇÃO DOS ELETRODOS DE VIDRO E DE REFERÊNCIA

Os cuidados na manutenção preventiva e conservação do eletrodo são de responsabilidade do usuário, porém, as instruções para realização de procedimentos adequados são de responsabilidade do fabricante ou fornecedor do eletrodo. Sendo assim, o usuário deverá seguir rigorosamente as instruções fornecidas pelo fabricante a fim de alcançar desempenho adequado dos eletrodos e, antes de quaisquer procedimentos, deverão consultar as instruções específicas, visto que um procedimento inadequado diminui a vida média do eletrodo, pode inutilizá-lo ou gerar resultados incorretos. No entanto, segundo Chui et al. (2000), os fabricantes instruem pouco sobre como fazê-lo.

Alguns tipos de soluções podem afetar o desempenho dos eletrodos usados para medição de pH e, conseqüentemente, deverão ser considerados nos procedimentos de conservação e manutenção dos eletrodos de vidro. Qualquer outra espécie, que não o íon que está sendo medido, pode constituir substância interferente. Nesse contexto, podem ser citados

como exemplos outros íons, proteínas, soluções fortemente alcalinas ou fortemente ácidas, soluções oleosas ou gordurosas (Mettler-Toledo, 1997).

A limpeza prévia no momento do uso é um requisito mínimo a ser atendido a fim de garantir o desempenho do eletrodo, assim como a limpeza após o uso, que possui igual importância e constitui-se do procedimento adequado de manutenção, se consideradas as características da amostra analisada. A escolha da solução de limpeza depende do tipo de depósito que possa estar aderido ao eletrodo e deve considerar as recomendações do fabricante quanto ao tipo, concentração e tempo de exposição do eletrodo na solução a ser empregada (Vogel, 1986; Seto, 1996).

A vida média do eletrodo de vidro depende de vários fatores individuais. A manutenção apropriada do eletrodo assegura resposta mais rápida, medições confiáveis e aumenta sua vida média. Com um bom procedimento de manutenção e conservação, o eletrodo pode durar de 1 a 2 anos (Radiometer, 2002). Kohlmann (2003), no entanto, cita período possível de estocagem dos eletrodos de vidro de 3 a 5 anos. A fim de diminuir interferências geradas com o uso de eletrodo de vidro, alguns cuidados devem ser tomados, como inspeção periódica do bulbo do eletrodo de vidro à procura de filmes ou depósitos de substâncias contaminantes (quanto mais cedo detectados, mais facilmente removidos) e abertura, antes do uso, do respiro para equilíbrio da pressão interna do eletrodo com a atmosfera (Eutech Instruments, 1997; Phoenix, 2002; Radiometer, 2002).

Os eletrodos de vidro e de referência requerem diferentes procedimentos de manutenção e muitos dos problemas com o sistema de eletrodos podem estar relacionados ao eletrodo referência. O orifício do eletrodo de referência deve estar sempre preenchido com eletrólito e a solução comumente utilizada é cloreto de potássio. Contudo, alguns sistemas apresentam requisitos especiais, como não conter cloro livre ou soluções não-aquosas (Radiometer, 2002). As junções do eletrodo de referência podem tornar-se bloqueadas devido à cristalização do cloreto de potássio, cloreto de prata ou cloreto de mercúrio, dependendo do sistema utilizado. Nesses casos, deve-se seguir as instruções do fabricante para remoção adequada dos resíduos.

2.9 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA

As condições sob as quais a calibração acontece constituem item relevante no processo de medição do pH de uma solução. Segundo Meinrath e Spitzer (2000), tratando da medição de pH, o experimento não é diferente de um outro experimento usando outro

equipamento e citam, como exemplo, medições em Espectrofotômetro de Absorção Atômica, visto que o dispositivo necessita ser calibrado com o uso de padrões, gerando dependência da exatidão dos padrões. No entanto, segundo os autores com padrões de pH para calibração do sistema de eletrodos, a situação é diferente, pois a atividade do íon hidrogênio do padrão, considerando a definição de pH ($-\log a_{H^+}$) é imensurável, trazendo à medição incerteza pela própria definição. Além disso, segundo Buck et al. (2002), como o potencial do eletrodo de vidro depende da temperatura, faz-se necessário que a calibração e a medição aconteçam sob condições controladas de temperatura.

Desta forma, a correta calibração do medidor de pH utilizando simulador de pH devidamente calibrado e do sistema de eletrodos empregando soluções-tampão padrão com valores de pH exatos mostra-se importante, especialmente, onde envolve proteção ambiental, saúde pública e biotecnologia (Ekeltchik et al., 2002). Citando-se a biotecnologia, segundo Fraga et al. (2002), a correta medição de pH é ferramenta imprescindível e apresenta-se em grande evidência no momento, especialmente, quando se trata de controle biológico de pragas e clonagem de seres vivos, como o Projeto GENOMA.

Para adequação do sistema, faz-se necessária a escolha dos pontos que deverão ser ajustados, a avaliação da abrangência deles e as limitações do ajuste para os casos específicos, não negligenciando as instruções do fabricante, tanto do eletrodo quanto do medidor. O tempo de aquecimento para estabilização do sistema (*warm up*) deve ser fornecido pelo fabricante, visto que este possui dados estatísticos para estabelecer o que é adequado no sentido de obter medições corretas. Baucke (2002) recomenda três pontos de calibração para ajuste do sistema em procedimentos envolvendo a utilização de eletrodos de vidro. Porém, erros substanciais surgidos de potenciais de junção líquida que, segundo Illingworth (1981), são comuns em eletrodos combinados, não são detectados durante procedimentos convencionais de ajuste utilizando apenas dois ou três pontos, porque a maioria das soluções-tampão referência possui força iônica idêntica. Dessa forma, os erros estarão presentes quando a solução teste diferir, em força iônica, dos tampões de padronização.

As normas ASTM E70, NBR 7353 e DIN 19268 referem-se à calibração em dois pontos, no entanto, em algumas situações faz-se necessário o ajuste em múltiplos pontos para excluir os artefatos surgidos do potencial de junção líquida (DIN, 1985; Buck et al, 2002; Illingworth, 1981). Segundo Meinrath e Spitzer (2002), a calibração em dois pontos define uma reta e dessa forma não assegura nem precisão nem exatidão do método analítico, podendo resultar em diferentes valores de pH para uma solução amostra dependendo da

escolha da solução-tampão padrão. No entanto, segundo Leito et al. (2002), a maioria dos medidores em uso não oferece a possibilidade de calibração em múltiplos pontos.

A correta calibração do sistema mostra-se necessária para atender requisitos de análise como especificado na norma A-A-53018 que descreve três soluções-tampão cujos valores de pH são 4,00, 7,00 e 10,00, e determina a tolerância de variação na medição em $\pm 0,02$ a 25°C (GSA, 1987).

Na calibração do sistema de medição, a solução-tampão com um valor pH igual a 7,0 corresponde ao ponto zero da maioria dos eletrodos de vidro e é entendida por ponto zero para o ajuste do sistema de eletrodos. O sentido da palavra calibrar, referindo-se à utilização de soluções-tampão, segundo as normas DIN 19267 e BS 3145, não tem o sentido de calibração perante uma autoridade ou organismo de certificação (DIN, 1978; BS, 1993). Segundo a NBR 7353, o procedimento constitui-se necessário para verificar a resposta do eletrodo a diferentes valores de pH, apontar defeitos no eletrodo de vidro ou compensação incorreta de temperatura (ABNT, 1989). A F. BRAS. IV refere-se ao procedimento de calibração com soluções-tampão como necessário para compensar as alterações de potencial observado (Farmacopéia Brasileira, 1988).

A norma BS 3145 prescreve que para verificar o desempenho do medidor, faz-se necessário o uso de simulador de pH/mV e a aplicação de potencial variável e o acompanhamento das respostas do equipamento para cada faixa específica das escalas graduadas em pH e mV (BS, 1993).

De acordo com Menezes et al. (2003), todo equipamento de medição deve ser calibrado usando padrões de medição rastreáveis a padrões de medição internacionais ou nacionais consistentes com as recomendações metrológicas vigentes, e as instituições devem assegurar que os padrões de referência a serem usados tenham rastreabilidade garantida. Dessa forma, o instrumento medidor de pH requer calibração usando instrumento simulador de pH/mV também calibrado com rastreabilidade estabelecida e usando soluções - tampão igualmente rastreáveis. Quanto à periodicidade da calibração do sistema, as normas ASTM E 70 e NBR 7353 recomendam que para medições de pH ocasional, o instrumento deverá ser calibrado cada vez que for usado. Para medições em série, recomendam calibração no início e no fim do processo com verificações em intervalos de 1 h ou mais, caso não sejam detectadas mudanças significativas entre calibrações sucessivas (ASTM, 2002; ABNT, 1989).

Leito et al. (2002) indicam a calibração diária para avaliar a incerteza na rotina de medição de pH. Para a calibração do voltímetro, Bates (1973), recomenda calibração anual.

2.10 RASTREABILIDADE DA MEDIÇÃO DE pH

Segundo Bates (1973), a padronização de pH compreende todas as técnicas e procedimentos que permitem exatidão e reprodutibilidade nas determinações feitas. Uma das exigências para aceitação de um resultado de medição em nível internacional é a confiabilidade do dado fornecido e a rastreabilidade é o pré-requisito para comparação e uniformidade das medições. Isso significa a necessidade de confiança no material, cuja comparação é feita para obter o referido resultado (Spitzer e Werner, 2002; Fraga et al., 2002). Pereira et al. (2000) citam que um programa de intercomparação constitui-se numa importante ferramenta da avaliação da qualidade do trabalho realizado em um laboratório onde são realizadas medições, especialmente, em laboratórios de análises químicas. Dessa forma, as soluções-tampão padrão utilizadas para calibração do sistema medidor de pH requerem rastreabilidade conhecida para permitir confiança nos resultados obtidos.

A produção das soluções-tampão que servirão como padrão para ajuste do instrumento medidor de pH deverá seguir recomendações rigorosas no sentido de estabelecer sua rastreabilidade e possibilitar a determinação das incertezas que serão transferidas para os locais de medição que as utilizarem em seus ensaios. Dessa forma, a medição do pH laboratorial terá várias incertezas embutidas no resultado final, dependendo do padrão e método escolhidos, necessitando destacar que o instrumental também contribui com diferentes níveis de incerteza no resultado final (Ekeltchik et al, 2002).

Para Kadis (2002), o estabelecimento de rastreabilidade de todas as medições e determinação da relação de incertezas é um aspecto particularmente importante na medição do pH. Segundo Baucke (2002), o que governa a medição do pH é a rastreabilidade das soluções-tampão e a norma A-A-53018 prescreve que os dados de inspeção e testes realizados com as soluções-tampão para determinar sua conformidade deverão ser guardados por três anos a partir da data de sua utilização, pois servem como documentos oficiais da conformidade ou não dos resultados e isso também garante a rastreabilidade (GSA, 1987).

Segundo Wegscheider (2002), a rastreabilidade de resultados e valores de referência é o objetivo central na operação de laboratórios modernos e que a rastreabilidade dos resultados somente pode ser afirmada se esses resultados forem acompanhados por uma incerteza estabelecida baseada na rastreabilidade das referências química e física.

Segundo Oliveira (2004), as incertezas de um método analítico podem ser oriundas de várias fontes independentes e, para sua avaliação, é preciso identificar as possíveis causas, como definição incompleta da solução sob teste (composição), amostragem inadequada

(concentração não uniforme da solução), contaminação durante o processo de amostragem, falta de conhecimento à respeito do meio ambiente no processo e na amostragem, desvio de medição dos instrumentos, incertezas nos equipamentos e instrumentos usados na análise (calibração, pureza do sal, etc.), valores assumidos para os materiais de referência, variações aleatórias a diversas medições, erro de análise referente ao operador, apresentação e interpretação dos resultados frente a limites, portarias regulamentadoras e adequabilidade ao propósito. O conhecimento e domínio das fontes potenciais de incertezas certamente contribuem para minimizar seus efeitos.

2.11 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

A norma NBR ISO/IEC 17025 estabelece que, antes de serem colocados em serviço, os equipamentos devem ser calibrados ou verificados para determinar o cumprimento de requisitos especificados e devem ser mantidos registros de cada item significativo do equipamento para os ensaios ou calibrações realizadas. A norma estabelece no item 4 - Requisitos da Gerência - Registros Técnicos, requisitos técnicos que o laboratório deve preservar os registros das observações originais, dados derivados e informações suficientes para estabelecer uma linha de auditoria, dados de calibrações, de pessoal técnico e relatório de ensaio ou calibração emitido, por período definido. A organização deve determinar os dispositivos de medição e monitoramento para evidenciar a conformidade do produto com os requisitos determinados (técnico) e deve estabelecer procedimentos documentados para assegurar que a medição e monitoramento possam ser realizados e que sejam executados de maneira coerente com os requisitos de medição e monitoramento. Os registros devem incluir dados concretos, mostrando que o equipamento atende às especificações (ABNT, 2001).

A norma NBR ISO 13485 - Produtos para a saúde- Sistema de gestão da qualidade - Requisitos para fins regulamentares, no item 7.6, que trata do controle de dispositivos de medição e monitoramento, prescreve a necessidade de determinar as medições e monitoramentos para evidenciar a conformidade do produto, que a organização deve estabelecer procedimentos documentados para assegurar que a medição e monitoramento possam ser realizados e que o sejam de maneira coerente com os requisitos de medição e monitoramento (ABNT, 2004). A resolução RDC 210 estabelece que a instituição deve manter evidências que o equipamento atende aos requisitos necessários para a finalidade a que se destina (ANVISA, 2003).

Bronzino (1992) propõe um formulário para gerenciamento de equipamentos médico-hospitalares como ferramenta útil no controle dos equipamentos, controle dos procedimentos de manutenção e definição dos itens relevantes nas avaliações feitas. Inclui a necessidade de inspeção criteriosa no momento do recebimento do equipamento na instituição, para verificação do atendimento às especificações técnicas solicitadas e comprovação de que o equipamento foi entregue acompanhado dos documentos e acessórios necessários ao desempenho correto de sua função.

Segundo Bertolini (2003), a elaboração de fichas prende-se à necessidade de padronização das práticas adotadas, possibilitando comparação posterior de resultados e possibilidade de manutenção dos dados. A norma A-A-53206 estabelece a guarda de registros por 3 anos.

2.12 INSPEÇÃO DO MANUAL

O recebimento do equipamento acompanhado dos manuais de operação e de serviço contendo as especificações do equipamento e instruções para manuseio constitui item imprescindível para o adequado gerenciamento dos equipamentos.

Segundo Bronzino (1992), a verificação da entrega dos manuais do equipamento, certificados de garantia com prazos de garantia, estabelecimento e certificados de verificação inicial (para efeitos de comparações futuras), são itens a serem avaliados no momento do seu recebimento.

Também a Lei 8078/90 prevê que no fornecimento de bens e serviços, o fabricante ou prestador deve fornecer informações claras, precisas e ostensivas em língua portuguesa referente ao bem em questão (Brasil, 1990), o que se aplica aqui para os manuais dos equipamentos.

2.13 INSPEÇÃO VISUAL DO EQUIPAMENTO MEDIDOR DE pH

Como prescreve a NBR ISO/IEC 17025, devem ser mantidos registros de cada item dos equipamentos que são significativos para os ensaios, dentre eles nome do fabricante, identificação do modelo, número de série e informações de identificação, localização, instruções do fabricante, datas e resultados de calibrações, plano de manutenção, registros de eventuais danos, mau funcionamento, modificações ou reparos (ABNT, 2001).

No caso específico de medidores de pH, faz-se necessária inspeção visual também dos eletrodos, já que eles integram o sistema de medição. Neste sentido, a norma DIN 19263 prescreve requisitos necessários para essa identificação e estabelece identificação do nº de série, faixa de pH aplicável, faixa de temperatura, ponto zero e tipo de eletrodo referência com o qual o eletrodo será utilizado; por exemplo: pH 0,0 a 12,0; 0 a 70°C; 7,0 Ag. Isto significa que o eletrodo é adequado para uso na faixa de pH entre 0 e 12, temperatura da solução em análise na faixa de 0 a 70 °C, o seu ponto zero encontra-se em pH igual a $7,0 \pm 0,5$ e que seu sistema de referência é o Ag/AgCl (DIN, 1989).

Bronzino (1992) afirma que, no momento do recebimento, faz-se necessária a inspeção do equipamento a fim de verificar sua conformidade com o que foi solicitado, assim como se acessórios e documentos imprescindíveis para seu funcionamento adequado foram entregues, sendo que esta questão necessita ser enfatizada no treinamento das pessoas responsáveis pelo recebimento de equipamentos na instituição, pois é o procedimento que dará subsídio para possíveis reivindicações futuras no caso da detecção de não-conformidades.

Segundo Bertolini (2003), com a inspeção visual, é possível detectar eventuais não-conformidades com o equipamento e cita que este ensaio permite detectar problemas como danos visíveis em partes do equipamento, pinturas, leituras no painel, etc.

2.14 ENSAIOS DE MEDIÇÃO DE pH

Os resultados obtidos nos ensaios de medição de pH estão sujeitos a erros surgidos pela presença de fatores inerentes ao próprio parâmetro analisado assim como erros surgidos da inobservância dos procedimentos de manutenção do instrumento. Fatores como sensibilidade teórica, potenciais de assimetria, efeitos de temperatura, contaminação da amostra ou solução-tampão, limitação instrumental e falhas do operador podem afetar o resultado do pH medido (Naumann et al., 2002; Meinrath e Spitzer, 2000).

As normas ASTM E 70, NBR 7353, JIS Z 8805 e DIN 19268 citam a variação de $\pm 0,02$ unidades de pH (correspondendo a um erro de ± 1 mV do medidor), como valor reproduzível para medições em triplicata usando soluções aquosas com adequada capacidade de tamponamento, para um limite de confiança de 95%. Para reprodutibilidade, a ASTM estipula o valor de $\pm 0,11$ unidades de pH, para um limite de confiança também de 95% (ASTM, 2002).

No entanto, o erro aceitável depende da exigência particular do experimento e a finalidade do resultado, sendo que para a maioria dos laboratórios analíticos é aceitável um erro de $\pm 0,1$ unidade de pH (Illingworth, 1981). Contudo, segundo Illingworth (1981), num experimento de medição de pH realizado com 30 diferentes eletrodos já em uso, apenas 6 alcançaram esse grau de exatidão, ficando o erro médio em 0,2 unidades de pH e que muitos eletrodos mostraram desempenho pior que o mencionado.

Na verificação da resposta do eletrodo, a norma JIS Z 8805 prescreve para a sensibilidade a faixa entre 98 e 100% e para o potencial assimétrico ± 30 mV para eletrodos de uso geral e especifica também dados para verificação de eletrodos para uso em temperaturas superiores a 60°C. A sensibilidade de 100%, obtida no ensaio com o eletrodo, significa que a sensibilidade experimental por unidade de pH corresponde à sensibilidade teórica, cujo valor corresponde a 59,16 mV.

Segundo Leito et al. (2002), para considerar estável as leituras no instrumento não pode ocorrer mudança em 60 s, durante o procedimento de calibração e 30 s, no procedimento de medição com a solução teste.

A medição do pH está sujeita a vários fatores que interferem no resultado da medição (Meinrath e Spitzer, 2000). Assim, o processo necessita de acompanhamento com soluções que servem para avaliar a variabilidade do processo (Kodak, 1988). Para acompanhamento de seu processo a Kodak Company recomenda para calibração na faixa ácida utilizar a solução de tartarato com pH igual a 3,63 e para a faixa alcalina, solução de fosfato com pH igual a 11,43. O acompanhamento dos valores obtidos nos ensaios com essas soluções contribuirá para o estabelecimento do controle estatístico do processo. Segundo Wijnen (1997), referindo-se a programas de controle estatístico de processos, argumenta que programas de melhoramentos da qualidade leva as pessoas a trabalharem de forma mais inteligente.

Ainda, os sistemas de medição de pH com eletrodo do tipo combinado, segundo Illingworth (1981), necessitam submissão a testes para avaliar erros na medição oriundos da força iônica das soluções-tampão utilizadas. O autor recomenda a realização de testes utilizando solução com valor de pH igual a 6,860 a 25°C, diluída na proporção de 1:10 com água destilada recente, isenta de CO₂ e refere-se ao valor de $7,06 \pm 0,01$ para eletrodo combinado em condições adequadas de uso.

2.15 EXIGÊNCIAS NORMATIVAS

O gerenciamento de equipamentos de laboratório requer a adoção de procedimentos padronizados

O gerenciamento de equipamentos de laboratório requer a adoção de procedimentos padronizados que são estabelecidos de acordo com requisitos normativos como os prescritos na norma NBR ISO/IEC 17025: Competência de Laboratórios de Calibração e Ensaios. Desta forma, sistemas de medição de pH, além de atenderem aos requisitos gerais prescritos na norma mencionada, precisam atender aos requisitos específicos para o método potenciométrico, através dos quais necessitam desempenhar adequadamente a função de medir a diferença de potencial surgida na interface eletrodo-eletrólito. Desta forma, expõe-se, na seqüência, requisitos e respectivas normas referentes aos componentes do sistema de medição de pH e requisitos gerais estabelecidos em normas não específicas como a NBR 17025.

Na prescrição de requisitos para equipamentos de laboratório, a norma NBR ISO/IEC 17025 cita a necessidade de identificação da instituição e do técnico responsável pelo equipamento e a manutenção de controles. A identificação dos instrumentos de ensaio e rastreabilidade também são prescritos nesta norma, estabelecendo que todo equipamento usado em calibração e ensaios, inclusive os auxiliares que tenham efeitos sobre a exatidão ou validade dos resultados da calibração, amostragem ou ensaios, deve ser calibrado antes de entrar em serviço e deve ser assegurado que as calibrações e medições feitas sejam rastreáveis.

A NBR ISO/IEC 17025 estipula ainda que o equipamento deve possuir identificações, avisos, estar em ambiente adequado para desempenho da função, possuir manual de operação, estar vinculado a programa de manutenção, possuir definição da frequência de manutenção e possuir documentos de acompanhamento do *status* de calibração (ABNT, 2001). A resolução RDC 210 (ANVISA, 2003) especifica que o equipamento deve estar em condições adequadas de conservação.

As soluções-tampão utilizadas para calibração do sistema ou outra solução integrante do processo, necessitam atender aos requisitos de informação da composição, especificação do valor do pH, definição da composição e condições de armazenamento, estado de conservação, limpeza, rastreabilidade e manutenção dos registros. Tais requisitos encontram-se prescritos nas normas DIN 19267, DIN 19268, JIS K de 0018 a 0023, A-A-53018, A-A-530206 e NBR ISO/IEC 17025. O prazo de validade das soluções-tampão adquiridas prontas

igualmente necessitam de acompanhamento. Segundo Alves & Moraes (2003), essas soluções possuem validade curta e o acompanhamento desse prazo de validade constitui um requisito importante, visto que estão sujeitas a contaminações microbiológicas.

As substâncias a serem utilizadas e faixas de pH encontram-se definidas nas normas ASTM E 70, NBR 7353, JIS Z 8805, 19266 e GOST 8134. As normas JIS K de 0018 a 0023 trazem também especificação de substâncias usadas no preparo das soluções-tampão.

Os requisitos de temperatura do ambiente onde os ensaios são realizados, de instrumentos integrantes do processo e as diferenças entre soluções de calibração e teste encontram-se prescritos nas normas ASTM E 70, NBR 7353, JIS Z 8805, DIN 19267 e DIN 19268.

Para que o eletrodo de pH desempenhe adequadamente sua função de detectar a diferença de potencial gerada no sistema de medição de pH, necessita atender aos requisitos que se encontram estabelecidos nas normas ASTM E 70, NBR 7353 e JIS Z 8805 quanto às faixas de pH das soluções e faixas de temperatura aplicáveis. A norma DIN 19263 estabelece as marcações necessárias no eletrodo, tais como marca, modelo, número de série e faixas de medição. As condições de uso do eletrodo estão prescritas na norma DIN 19268.

A solução de cloreto de potássio usada como eletrólito vem especificada nas normas BS 1647 e GOST 8134, estabelecendo concentrações para essa solução. A norma DIN 19267 estabelece concentração mínima para a solução de KCl, objetivando manter baixo o potencial de difusão e a norma DIN 19268 estabelece que a solução deve possuir concentração tal que se mantenha saturada, mesmo a altas temperaturas.

A verificação da sensibilidade do eletrodo ao íon hidrogênio é abordado nas normas DIN 19268, JIS 8805 e BS 3145 como fator de proporcionalidade entre potencial e pH. Para o teste de sensibilidade, a Norma JIS Z 8805 recomenda o procedimento utilizando as soluções-tampão com os valores 4,01 e 9,18, a 25°C. A sensibilidade do eletrodo de vidro por unidade de pH, de acordo com a norma JIS Z 8805, obtém-se calculando o ΔpH da solução-tampão de pH igual a 4,005 e, solução-tampão cujo pH corresponde a 9,18 unidades. Segundo a norma, uma unidade de pH deve corresponder, na prática, a um mínimo de 58,40 mV.

A norma BS 3145 prescreve a avaliação da sensibilidade do eletrodo por meio da determinação da porcentagem da sensibilidade teórica. A resposta do eletrodo, em porcentagem, é determinada pelas equações 7 ou 8, utilizando soluções-tampão com valores de pH iguais a 7,00 e 4,00, na temperatura do ensaio.

$$S = \frac{\Delta E \cdot 100}{\Delta pH \cdot St} \quad (\text{eq. 7})$$

ou

$$S = \frac{(E_2 - E_1) \cdot 100}{(pH_1 - pH_2) \cdot St} \quad (\text{eq. 8})$$

Onde:

S: sensibilidade do eletrodo (%)

St: sensibilidade teórica mV/unidade de pH

E₁: corresponde ao potencial lido com o uso de solução-tampão pH igual a 7,00

E₂: corresponde ao potencial elétrico lido, em mV usando a solução- tampão de pH igual a 4,00

pH₁: corresponde ao valor do pH da solução tampão 7,00

pH₂: corresponde ao valor do pH obtido através da leitura da solução-tampão 4,00

Na obtenção da diferença de potencial elétrico ΔE ($E_2 - E_1$), deve ser levada em conta a polaridade. Para a diferença de potencial (pH) ΔpH ($pH_1 - pH_2$), deve-se verificar o correto valor de pH da solução-tampão em relação à temperatura (Leito, 2002).

A sensibilidade teórica é calculada segundo equação de Nernst simplificada, equação 9 ou 10.

$$St = \frac{2,3 RT}{F} \quad (\text{eq. 9})$$

$$St = 0,1984 \cdot [273,16 + T (^{\circ}\text{C})] \quad (\text{eq.10})$$

Neste caso, obtém-se a sensibilidade por unidade de pH através do quociente entre ΔpH prático pelo teórico, utilizando as soluções-tampão de pH 7,00 e 4, 00. A norma DIN 19268 refere-se ao cálculo da sensibilidade através da divisão $\Delta E/\Delta pH$.

O potencial assimétrico do eletrodo em pH igual a 7 também pode ser avaliado. A norma JIS Z 8805 estabelece o valor do potencial, para eletrodo de uso geral e que o valor é determinado realizando a determinação do potencial (mV) da solução tampão, cujo valor de pH corresponde a 7,00. O ensaio serve para determinar as irregularidades e desgaste da membrana e são recomendados para detectar problemas no eletrodo, tais como entupimento

(Meinrath e Spitzer, 2000). Para ser considerado adequado para medições, o voltímetro necessita cumprir com requisito de desempenho prescritos nas normas ASTM E 70, NBR 7353, JIS Z 8805, BS 3145 e DIN 19268, que estabelecem valores de erro aceitáveis para avaliação das diferenças de potencial (em mV e pH). Segundo a norma DIN 19265, um dos requisitos exigidos do voltímetro é a alta impedância. A norma BS 3145 especifica também requisitos para indicação do erro total do instrumento avaliado através de resistência elétrica de 1000 M Ω , para verificar efeitos de carga. Segundo o padrão BS 3145, as condições simuladas são usadas para realizar os testes independentemente do desempenho do eletrodo.

Esses testes são realizados aplicando-se uma diferença de potencial usando um gerador com alta impedância (instrumento simulador de pH/mV), para simular um eletrodo de vidro e obter valores correspondentes ao especificado pelo fabricante. Desta forma, os erros de indicação do potencial (em mV), mediante o teste no modo 1000 M Ω , poderá evidenciar falhas na impedância do instrumento, podendo o parâmetro estar abaixo do estabelecido para esse tipo de equipamento, conforme mencionado no item 2.5.1.

A faixa de tensão (mV) a ser avaliada no instrumento, segundo a JIS Z vai até ± 500 mV, porém, as normas ASTM E 70 e NRB 7353 referem-se à necessidade de cobrir toda a faixa informada pelo fabricante e prescrevem que em nenhum caso a diferença entre a tensão aplicada e a resposta do medidor pode ser maior que 1 mV, por tensão aplicada. A norma BS 3145 requer a avaliação da escala do instrumento na tensão positiva e negativa, considerando que a escala em pH usual corresponde a valores de 0 a 14 unidades. A norma refere-se ao ponto zero em mV como correspondente ao pH igual a 7,00 na escala de pH. Desta forma, a escala em pH, cobrindo a faixa de zero a 14, apresenta valores de tensão (em mV) negativos e positivos, conforme ilustrado na figura 8.

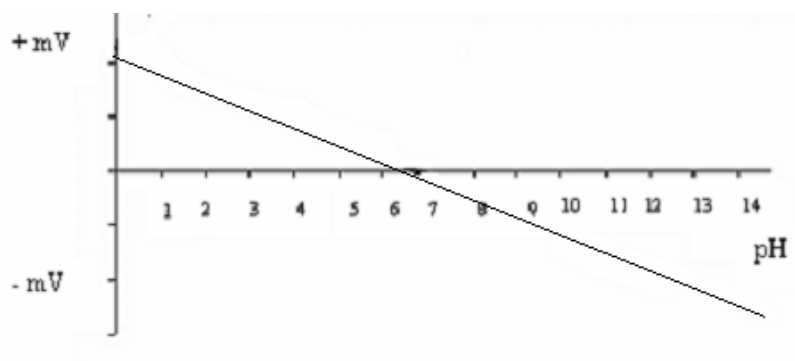


Figura 8 - Ilustração da correspondência relativa da escala em pH, na faixa de 0 a 14, e escala de tensão (em mV).

Conforme descrito no item 2.4.4, a temperatura exerce função relevante no processo de medição de pH e os valores obtidos necessitam de registros referentes à temperatura de ensaio conforme prescrito na norma JIS K 0019, indicando os dados necessários na embalagem da solução-tampão para calibração do sistema. Desta forma, o sensor de temperatura do instrumento necessita igualmente passar por testes, objetivando sua qualificação, assim como qualquer outro instrumento utilizado e que são relevantes no processo (ABNT, 2001; ANVISA, 2003)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, descreve-se a pesquisa de campo realizada em laboratórios de saúde pública, a metodologia de ensaios e os procedimentos de avaliação para medidores de pH propostos, detalhando os principais parâmetros a serem quantificados, suas faixas de medição e a forma pela qual as medições devem ser realizadas.

As bases para a proposição da metodologia foram adquiridas através do cumprimento das seguintes etapas:

(1) tendo como finalidade conhecer a realidade brasileira do processo de medição de pH nos Laboratórios de Saúde Pública, foi realizada uma pesquisa diagnóstica através do envio de questionário aos profissionais que realizam os ensaios em 28 Laboratórios Centrais de Saúde Pública (LACENs);

(2) a fim de estabelecer os requisitos necessários para qualificação dos medidores de pH, foram analisadas normas nacionais e internacionais pertinentes ao assunto (ASTM, ABNT, DIN, BS), normas de gestão da qualidade e de requisitos para competência de laboratórios de ensaios e calibração;

(3) foram avaliados manuais de instrumentos medidores de pH para verificar se os fabricantes estão proporcionando nos manuais as informações necessárias para o correto manuseio do instrumento e se abordam de forma clara os cuidados a serem adotados nos momentos de instalação e uso do medidor, visto que a presença do manual é um dos requisitos exigidos na qualificação do instrumento;

(4) a partir das três etapas anteriores, foram extraídas informações para propiciar a criação da metodologia de qualificação do instrumento medidor de pH;

(5) então, elaborou-se um roteiro para materialização da metodologia de avaliação do instrumento para facilitar sua aplicação;

(6) e, finalmente, foram realizados testes em medidores de pH, visando sua avaliação, mas, principalmente, para verificar se a metodologia e seu roteiro de avaliação eram factíveis.

3.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA

A pesquisa diagnóstica foi realizada disponibilizando-se um questionário aos pesquisados e as respostas obtidas foram analisadas estatisticamente com auxílio do programa Epi Info.

3.1.1 Pesquisa Diagnóstica Aplicada aos Técnicos Usuários de Medidores de pH

No questionário criado, as perguntas foram direcionadas visando identificar como o assunto medição de pH é tratado, qual a ênfase dada aos processos envolvidos, o tratamento dado aos insumos e ao processo de medição e à região geográfica do pesquisado. Esta última foi incluída devido às diferenças significativas registradas na temperatura das diferentes regiões do Brasil.

Dessa forma, a pesquisa diagnóstica aborda a questão de treinamentos específicos para utilização e conhecimento do instrumento, reciclagem, leitura de manuais do equipamento, interferências na medição de pH, utilização de soluções-controle para acompanhar a variabilidade do processo e a necessidade de tipos diferentes de eletrodos de acordo com as características da amostra em análise, entre outros. O questionário apresenta quatro perguntas que abrangem o processo de medição, duas sobre treinamentos, duas referem-se aos manuais, três referem-se ao equipamento, sete contemplam os procedimentos adotados em situações específicas, três referem-se aos controles utilizados para verificar a adequação do sensor de temperatura, sete referem-se à solução-tampão utilizada, duas referem-se ao ambiente do equipamento e cinco aos eletrodos. Salienta-se que o preenchimento do protocolo pelos envolvidos ocorreu de forma voluntária e sem qualquer informação adicional sobre a medição do pH, visto que o objetivo era descobrir quanto o técnico conhece do instrumento e do ensaio e avaliar o grau de importância dado ao ensaio de medição do pH.

Para inclusão do pesquisado nos resultados diagnósticos, o único requisito foi que a pessoa trabalhasse com o instrumento, realizando, em alguma fase de sua rotina de trabalho, ensaio de medição do pH, não importando o grau de instrução do pesquisado. As opções de resposta eram fornecidas e em algumas situações disponibilizou-se a opção “outros”, para que o pesquisado tivesse liberdade de resposta para casos não previstos nas opções fornecidas. O questionário, mostrado no apêndice 1, constitui-se de 35 perguntas e foi enviado aos 28 LACENs sob o título “Ensaio de pH utilizando medidor de pH”.

3.2 AVALIAÇÃO DE REQUISITOS NORMATIVOS

Os ensaios propostos na metodologia foram fundamentados nas prescrições das normas que tratam especificamente de requisitos do processo de medição de pH e seus

componentes ou em normas de abrangência mais geral, tais como as de gestão da qualidade. Para isto foram consultadas 19 normas internacionais, 3 normas nacionais e 1 resolução.

Para determinação dos tópicos relevantes, no que se refere aos ensaios envolvendo o voltímetro, foram empregadas as normas ASTM E 70, BS 3145, GOST 8134, JIS Z 8805, DIN 19265 e NBR 7353. Para os itens referentes ao eletrodo, foram aplicadas as normas ASTM E 70, BS 3145, DIN 19263, GOST 8134, JIS Z 8805 e NBR 7353.

A base científica para a proposição da metodologia, no que tange às soluções-tampão, englobou as normas ASTM E 70, A-A-53018 e 53206, BS 1647, DIN 19260, 19266 e 19267, GOST 8134, JIS Z 8805, JIS K 0018, 0019, 0020,0021,0022 e 0023 e NBR 7353. As exigências de verificação da embalagem e condições de armazenamento encontram suporte nas normas A-A-53018 e 53206, GOST 8134 e JIS K 0018, 0019, 0020,0021,0022 e 0023. Os procedimentos de medição e variações aceitáveis foram fundamentadas nas normas ASTM E 70, A-A-53018 e 53206, DIN 19268, JIS Z 8805 e NBR 7353.

A necessidade de procedimentos de gerenciamento do equipamento, manutenção de registros dos dados desse gerenciamento, evidência do atendimento das especificações técnicas e rastreabilidade dos instrumentos utilizados nos testes respaldaram-se nas normas NBR ISO/IEC 17025, NBR ISO 13485 (ABNT, 2001, 2004) e Resolução RDC 210 (ANVISA, 2003).

A escolha das soluções-tampão controle para acompanhamento do processo foi fundamentada na literatura pesquisada (Kodak, 1988; Illingworth,1988) e a inclusão desses controles nos processos encontram suporte na norma NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) e Resolução RDC 210 (ANVISA, 2003).

A identificação da instituição e do responsável pelo instrumento, bem como do técnico responsável pela realização dos testes e elaboração do parecer final, fundamentam-se nas normas NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) e RDC 210 (ANVISA, 2003).

3.3 AVALIAÇÃO DE MANUAIS DE INSTRUMENTOS MEDIDORES DE pH

Com o objetivo de avaliar as recomendações fornecidas pelos fabricantes dos equipamentos, cópias dos manuais foram recolhidas para análise. Avaliaram-se informações referentes às condições de instalação do medidor, requisitos específicos para desempenho adequado do instrumento, instruções fornecidas aos usuários e concordância com as exigências legais (Lei 8078/90), no que se refere aos deveres do fornecedor.

O objetivo central dessa tarefa foi avaliar se nos manuais os fabricantes estão abordando de forma clara os cuidados a serem adotados nos momentos de instalação e uso do medidor, citando-se, como exemplo, a necessidade de ambientes com temperatura controlada. Foram inspecionados os 25 requisitos que se encontram listados no apêndice 1.

3.4 DESENVOLVIMENTO DO ROTEIRO

Cumprindo as etapas especificadas, passou-se à elaboração do roteiro, que foi constituído de tópicos com informações que identificam desde o local onde se encontra o medidor até o técnico que realizou os testes e emitiu parecer referente à adequação ou não do sistema sob teste. O formulário de avaliação consta de informações sobre o instrumento, eletrodos e acessórios, dados dos instrumentos utilizados nos testes, soluções-tampão usadas na calibração, incluindo fabricante e rastreabilidade, controle de parâmetros ambientais, ensaios, variações aceitáveis, responsáveis pelo instrumento e pela captação dos dados naquele teste.

A divisão em requisitos foi escolhida para abranger de forma total o procedimento de medição de pH. Dentro dos requisitos, encontram-se sub itens, tendo em vista a quantidade de informações que o técnico necessita conhecer para gerenciar o processo.

Inicialmente, inseriu-se a identificação da instituição por se tratar de um documento que poderá tornar-se oficial na gestão do equipamento para a instituição. Nesse tópico, são abordados os itens: instituição detentora do instrumento, local onde está instalado, setor e técnico responsável pelo instrumento e telefone para contato. Na seqüência fornece-se a identificação do instrumento sob teste e eletrodos, incluindo dados do fabricante, da instituição, especificações, exigências de estabilização, ambiente e controles de acompanhamento do equipamento na instituição. Esse tópico possui relevância, principalmente pela necessidade do usuário conhecer o equipamento e o eletrodo utilizado, receber informações para, criteriosamente, decidir se o instrumento e o eletrodo são adequados para o ensaio que se pretende realizar. A ausência de especificações técnicas nos eletrodos pode constituir fator limitante para situações específicas.

A rastreabilidade dos instrumentos usados durante o processo de avaliação dos medidores de pH e a rastreabilidade das soluções usadas para calibração do sistema, contemplados no terceiro e quinto requisitos do roteiro, são importantes não só por se tratarem de exigência a ser cumprida por laboratórios de ensaio e calibração, conforme prescrito na norma NBR ISO/IEC 17025, mas porque tratam de um parâmetro que dará suporte ao técnico

na defesa dos resultados das medições realizadas com o instrumento de medição, especialmente em análises de produtos sujeitos ao regime de vigilância sanitária, cujo técnico poderá ser solicitado a realizar perícia de contraprova. A rastreabilidade constitui um requisito imprescindível quando se deseja inferir confiabilidade no resultado da medição, conforme exposto no item 2.10. Dessa forma, no tópico 3 contemplam-se a rastreabilidade do simulador de pH/mV, termômetros, banho termostaticado e instrumento usado para avaliar o sensor de temperatura. No item 5, abordam-se parâmetros de rastreabilidade para as soluções-tampão utilizadas para calibração e acompanhamento do processo de medição.

Nesse requisito, abrange-se: condições das soluções referentes ao aspecto, embalagem e armazenamento, rastreabilidade, composição, valor do pH, número do lote, certificados e prazo de validade.

A importância de um determinado teste realizado no sistema não está na sua complexidade. Teste simples, como a avaliação visual da membrana do eletrodo com a finalidade de observar sua integridade e detectar presença de materiais aderidos é importante, visto que pode evitar medições erradas.

Com essa visão, foram incluídos no roteiro o quarto e o sexto tópicos. O quarto tópico apresenta 35 requisitos, abrangendo avaliação das condições do medidor, dos eletrodos, manuais e documentação referente ao gerenciamento do equipamento, tais como registros de calibração, plano de manutenção e registros de não-conformidades. O sexto tópico refere-se aos eletrodos, sendo abordados tipos de eletrodo medida e de referência, faixas utilizadas e eletrólito. A importância das observações no contexto geral do gerenciamento do equipamento abordada nesses dois itens é sua abrangência, estendendo-se desde a verificação do estado de conservação do equipamento até a constatação da política de manutenção mantida pela instituição, fornecendo informações de como o sistema é tratado e do conhecimento dos técnicos sobre o equipamento e seus componentes.

Na busca de evidência da adequação do sistema de medição de pH, torna-se imprescindível realizar testes que envolvam medições, considerando que a grandeza medida permite comparações e o que se compara permite o acompanhamento e o estabelecimento de uma relação entre o valor medido e o considerado verdadeiro. Assim, o sétimo requisito é constituído por itens referentes à qualificação de desempenho do instrumento medidor de pH, incluindo a verificação dos dados de desempenho do medidor, abordado no item 7.1, e do sistema de eletrodo, abordado no item 7.2.

Os itens 7.1 e 7.2 tratam dos temas: erro permitido para as leituras do potencial elétrico do medidor, abrangência das escalas a serem avaliadas (mV e pH), tipos de testes a

serem realizados, soluções-tampão, composição, respectivas faixas de pH e valor do pH das soluções usadas, condições ambientais para realização dos testes. São incluídas 3 soluções-controle para acompanhamento do desempenho do sistema.

A primeira trata da solução de tartarato com pH igual a 3,63 unidades de pH a 25°C, identificada no roteiro como R1, para acompanhar o processo na faixa correspondente ao pH ácido. A segunda solução, fosfato, com pH igual a 11,43 a 25°C, identificada no roteiro como R2, constitui ferramenta designada para acompanhar o processo na faixa correspondente ao pH alcalino. A terceira refere-se à solução-tampão padrão de fosfato equimolar de pH igual a 6,860 a 25°C, diluída para uso, identificada no roteiro como C1.

As soluções com valores de pH determinados são estabelecidas para realização dos testes e evidenciam-se os resultados das medições realizadas para mostrar que o sistema de medição está medindo corretamente e que as condições requeridas para a obtenção de resultados seguros estão sendo observadas. Encontram-se, nesse tópico, as variações aceitáveis para a avaliação do potencial em mV (1 mV por incremento) e variações entre as medições realizadas com as soluções-tampão em triplicata. Segundo a norma ASTM E 70, a variação entre alíquotas na determinação em triplicata corresponde a $\pm 0,02$ unidades de pH, considerando a repetitividade e, ainda, o valor de $\pm 0,11$ unidades de pH, considerando a reprodutibilidade dos valores (ASTM, 2002). Aqui, a reprodutibilidade foi considerada em relação ao valor verdadeiro obtido nos certificados das soluções-tampão utilizadas nos testes; e a repetitividade em relação à variação entre o maior e o menor valor obtido nas leituras em triplicata.

A importância do oitavo quesito está na possibilidade de conclusão sobre o sistema e da indicação da tomada de decisão no sentido de corrigir eventuais não-conformidades detectadas ou de atestar que o sistema está funcionando de acordo com os requisitos especificados e exigidos para situações específicas.

Por fim, destaca-se que o roteiro foi preparado para uso em laboratórios de ensaios, sendo recomendada sua utilização por técnicos familiarizados com os procedimentos de medição de pH e com as boas práticas de laboratório, que passaram por treinamento específico, e por técnicos especialistas em laboratórios de ensaios e calibração.

3.5 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

Para verificar se o roteiro proposto é factível, decidiu-se pela realização de testes em sistemas de medição em uso. Inicialmente, pretendia-se realizar os testes nos medidores de pH

dos laboratórios de saúde pública pertencentes à Rede de Laboratórios do Paraná, coordenada pelo LACEN-PR, objetivando avaliar um número significativo de instrumentos, além de diagnosticar a situação em que se encontram os medidores em uso na Rede. Porém, tal expectativa não se concretizou por falta de recursos financeiros. Assim, remodelou-se a proposta, com a intenção de realizar os testes em medidores de pH em uso em laboratórios da região de Curitiba.

Dessa forma, sistemas de medição de pH foram submetidos à avaliação de desempenho utilizando três tipos de ensaios: inspeção visual para avaliar as condições do instrumento, de conservação, de instalação e documentação; ensaio para avaliar o sistema de eletrodo, com o uso de soluções-tampão; e ensaio para avaliação do desempenho eletrônico do medidor (voltímetro) e sensor de temperatura.

3.5.1 Inspeção de Equipamentos

Os instrumentos submetidos aos testes foram inspecionados para verificação da existência de informações relevantes para o funcionamento seguro e ao atendimento de requisitos de norma ou resolução, tal como a RDC 210 (ANVISA, 2003).

O cumprimento da prescrição de normas, em especial a DIN 19263 foi avaliada através de inspeção nos eletrodos para verificar a presença de identificações necessárias no corpo deste (DIN, 1989).

As evidências de que o equipamento atende às especificações técnicas e encontra-se adequado para uso, conforme prescreve a NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001), foi verificada por meio de inspeção nos documentos do instrumento. Foram buscadas informações com respeito à manutenção dos dados de registro e verificou-se também a presença ou ausência de sensor de temperatura no sistema.

3.5.2 Ensaios de Medição

O desempenho do instrumento medidor de pH pode ser acompanhado mediante a realização de ensaios de medição e o atendimento dos requisitos das normas mencionadas no item 2.15.

O desempenho eletrônico do sistema foi avaliado mediante a realização de testes para verificar o desempenho, considerando as respostas do sistema em mV e pH através da

medição do potencial. Os intervalos das escalas submetidas aos testes foram escolhidos de acordo com a prescrição das normas ASTM e NBR 7353 e as especificações do fabricante.

Para a avaliação do sistema através de soluções-tampão, foram utilizadas soluções com abrangência para as faixas representativas de pH ácido e alcalino. A escolha dos valores de pH das soluções teve como base as soluções-tampão prescritas na ASTM E 70 e NBR 7353. Os valores específicos foram determinados de acordo com a disponibilidade das soluções no mercado, visto que foram adquiridas prontas para uso. A escolha das soluções-tampão padrão para calibração dos sistemas teve como base os pontos de calibração dos medidores especificados pelo fabricante do equipamento.

Como a medição do pH está sujeita a erros originados de diferentes fontes (Meinrath e Spitzer, 2000), conforme mencionado no capítulo 2, foram incluídas duas soluções para acompanhamento da variabilidade do processo, com base nos procedimentos recomendados pela Kodak (1988). Para essa finalidade, é usada para faixa ácida a solução de tartarato com pH igual a 3,63 e para a faixa alcalina, solução de fosfato com pH igual a 11,43.

Além disso, conforme descrito no item 2.14, os sistemas de medição de pH com eletrodo do tipo combinado necessitam da submissão a testes para avaliar erros na medição oriundos da força iônica das soluções-tampão utilizadas. Dessa forma, foram incluídos no roteiro testes utilizando solução com valor de pH igual a 6,860 a 25°C, diluída na proporção de 1:10 com água destilada recente, isenta de CO₂.

Ademais, eletrodos de pH necessitam ser monitorados para acompanhamento da sensibilidade através da medição real do potencial do eletrodo e comparação com o potencial teórico, para verificar se a resposta está adequada (JIS, 1989). Buscando atender a esse requisito, foram realizados ensaios de medição em soluções-tampão com pH igual a 4,00 e 7,00 e obtenção de valores em unidades de pH, nas escalas de mV e pH.

Ainda considerando o desgaste do eletrodo de vidro, foi realizado ensaio para acompanhamento do potencial de assimetria utilizando solução-tampão com pH igual a 7 (JIS, 1989).

Todos os requisitos propostos buscam avaliar o processo de medição de pH por meio de procedimentos fundamentados nas prescrições das normas e literatura consultadas.

3.6 AMOSTRA

Dez medidores de pH pertencentes aos laboratórios da região de Curitiba foram submetidos aos testes.

Tais instrumentos são utilizados na rotina analítica em seus laboratórios. Todos empregam eletrodos de vidro, tipo combinado, com sistemas de referência prata/cloreto de prata e cloreto de potássio a 3 mol/l como eletrólito. Os equipamentos foram identificados numericamente de 1 a 10.

3.7 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS

3.7.1 Instrumentos Usados para Ensaios de Desempenho Eletrônico

Os ensaios de desempenho eletrônico nos equipamentos foram realizados utilizando o instrumento simulador de pH/mV, termohigrômetro e década resistiva identificados na tabela 1.

Tabela 1 – Especificações dos instrumentos utilizados nos ensaios de desempenho eletrônico.

Instrumentos padrões utilizados	Marca	Modelo	Número do certificado de calibração	Validade do certificado
Simulador de pH/mV	Metrohm	642	54152-RBC	jan/06
Termohigrômetro	Minipa	MT241	4246/04-LTR	jun/06
Década resistiva	Time Electronics	8000	0760/03-RBC	set/05

3.7.1.1 Características do instrumento simulador de pH/mV usado nos testes

O instrumento é destinado à verificação e qualificação de instrumentos, dentre eles, o medidor de pH. Para executar os testes, o instrumento simulador é conectado à entrada do sensor do instrumento a ser avaliado. Conecta-se o instrumento ao invés de conectar o sensor específico.

Dessa forma, o funcionamento e a exatidão do equipamento sob teste podem ser avaliados. Utilizou-se nos ensaios o simulador de pH/mV modelo 642 da Metrohm (tabela 1), com faixa de abrangência de tensão de ± 2000 mV e exatidão de $\pm 0,1$ mV. O equipamento possui a calibração abrangendo a faixa total da escala em mV e pH.

O equipamento possui sistema de monitoramento da tensão, que o desliga automaticamente se a tensão tornar-se muito baixa, para garantir a manutenção dos requisitos do teste. Possui também sistema de monitoramento do tempo em operação, que desliga após

50 min de operação do instrumento, não permitido sobrecarga. A temperatura ambiente requerida para operação adequada do instrumento abrange de 0 a 50 °C.

O simulador é uma fonte de tensão variável, podendo ser ajustada para testes específicos. As fontes são acessíveis via resistência de 1000 M Ω para simular a impedância do eletrodo de vidro. A energia do instrumento é suprida por meio de baterias. A figura 9 ilustra um conjunto empregado para avaliação do desempenho eletrônico de um medidor de pH e sensor de temperatura, utilizando instrumento simulador de pH e década resistiva.

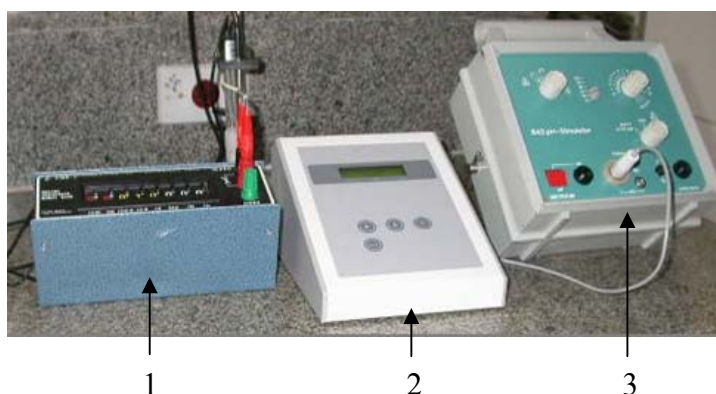


Figura 9 – Conjunto empregado para os testes de medições do potencial (pH e mV) e avaliação dos sensores de temperatura.. Componentes: (1) década resistiva; (2) medidor de pH sob teste; (3) simulador de pH/mV

3.7.2 Equipamentos e Instrumentos Usados para Ensaios com Soluções-Tampão

Os equipamentos e instrumentos usados nos procedimentos de medição com soluções-tampão estão identificados na tabela 2.

Tabela 2 - Equipamentos e instrumentos usados nos ensaios com solução-tampão.

Equipamentos e instrumentos	Utilização
Destilador de água Marca FANEM	Purificação de água potável
Aquecedor Marca FANEM	Obtenção água isenta CO ₂
Banho-maria Marca TECNAL	Manutenção da temperatura durante as medições
Termômetros*	Acompanhar temperatura do ambiente e soluções
Cronômetro	Acompanhar tempo para as tomadas de leitura

*Certificados de calibração do IPEM-PR

3.8 SOLUÇÕES UTILIZADAS

3.8.1 Soluções-tampão para Calibração

Antes do início dos testes com as soluções, os sistemas necessitam passar por calibração. Com essa finalidade, foram utilizadas soluções-tampão padrão IUPAC/NIST da *Radiometer Analytical*, fabricadas na França, com os valores de pH certificados. As faixas foram escolhidas de acordo com os pontos de calibração permitidos para os equipamentos submetidos aos testes. As soluções estão identificadas na tabela 3.

Tabela 3 - Identificação de soluções-tampão utilizadas na calibração dos sistemas.

Substância	Valor nominal do pH (25°C)	Nº do código da solução	Nº do certificado de verificação e lote da solução	Nº do Material de Referência Certificado (MRC)	Prazo de validade da solução
Oxalato	$1,679 \pm 0,010$	S11M001	C00876	189b	nov/07
Ftalato	$4,005 \pm 0,010$	S11M002	C00945	3	jun/08
Fosfato equimolal	$6,860 \pm 0,010$	S11M003	C00930	2302	mai/06
Fosfato	$7,000 \pm 0,010$	S11M004	C00951	2302	jul/08
Fosfato	$7,413 \pm 0,010$	S11M005	C00916	2	mar/08
Borato	$9,180 \pm 0,010$	S11M006	C00949	2	jul/08
Carbonato	$10,012 \pm 0,010$	S11M007	C00681	2	mar/06
Hidróxido de cálcio	$12,45 \pm 0,05$	S11M008	C00926	2193a	mai/06

3.8.2 Soluções-Controle

Como solução-tampão controle para acompanhamento da variabilidade nas medições foram usadas as soluções de tartarato de potássio com pH igual a $3,636 \pm 0,007$ a 25°C e solução de fosfato de potássio com pH igual a $11,438 \pm 0,010$ a 25°C (tabela 4). As soluções foram fabricadas no Brasil pelos Laboratórios Químicos e Metrológicos – QUIMLAB - Química & Metrologia.

Para avaliação do pH, objetivando detectar erros na medição oriundos da diferença de força iônica entre soluções-tampão, conforme descrito no item 3.5.2, foi utilizada solução-tampão padrão de fosfato equimolal IUPAC/NIST da *Radiometer Analytical*.

Tabela 4 - Identificação de soluções-tampão utilizadas como controle.

Substância	Valor do pH do certificado (a 25°C)	Número do Certificado de Rastreabilidade	Número do lote	Prazo de validade da solução
Tartarato	3, 636 ± 0,007	5898	F-50130	jan/06
Fosfato	11, 438 ± 0,010	5899	F-50131	jan/06

Sendo o valor de pH da solução igual a $6,860 \pm 0,010$ a 25°C, número do Material de Referência Certificado (MRC) 2302, certificado de verificação e lote número C00930, prazo de validade até maio de 2008. Corresponde a uma solução usada diluída na proporção de 1:10 com água destilada recentemente, isenta de CO₂. A água é obtida destilando-se a quantidade de água necessária, que posteriormente deverá ser aquecida até a ebulição e permanecer nessa condição por no mínimo 5 min. Posteriormente, deve ser resfriada até a temperatura ambiente em recipiente fechado antes da preparação da solução-controle (Farmacopéia Brasileira, 1988; The International pharmacopoeia, 1979).

3.8.3 Soluções-Teste

Como soluções-teste, foram utilizadas oito soluções com diferentes valores de pH de três diferentes fabricantes, identificados como A, B e C, como se observa na tabela 5.

As soluções são identificadas como ST – solução-teste, sendo que as características das soluções de ST1 até ST8 encontram-se descritas na tabela 5.

Tabela 5 - Identificação das soluções-tampão utilizadas como soluções-teste.

Solução	Fabricante	Valor do pH a 25°C	Número do certificado do fabricante	Número do lote	Validade da solução
ST1	A	2,00 ± 0,02	NC	1N258A	out/06
ST2	B	3,656 ± 0,007	5971	F-501104	jan/06
ST3	C	4,01 ± 0,020	18263/04	4070	nov/05
ST4	C	7,00 ± 0,020	11839/04	3870	jun/05
ST5	B	7,416 ± 0,007	5970	F 501103	jun/06
ST6	A	9,180 ± 0,015	NC	1N295D	out/05
ST7	C	10,01 ± 0,020	18446/04	4080	nov/05
ST8	B	12,888 ± 0,020	5922	F 50155	jan/06

ST – Solução-teste

3.8.3.1 Características e especificações das soluções-teste

As faixas de pH das soluções foram escolhidas de acordo com as soluções prescritas nas normas ASTM E 70, NBR 7353 e JIS Z 8805 para calibração e controle e faixas de pH das soluções-tampão de calibração disponíveis no mercado, objetivando abranger toda a escala de pH usual em laboratórios de rotina, especialmente de análise de produtos, onde são analisados inclusive saneantes (hipoclorito de sódio) com pH na faixa de 12,50.

Todas as soluções, de ST1 a ST8, apresentavam-se acondicionadas em frasco plástico transparente com capacidade para 250 ml, que permite a visualização do conteúdo, evidenciando uma solução límpida, isenta de material estranho e visível a olho nu, sendo as soluções ST1, ST2 e de ST5 a ST8 incolores, a solução ST3 de coloração avermelhada e a ST4 apresentava coloração amarela.

A composição informada pelo fabricante A para a solução ST1 é ácido cítrico, cloreto de sódio e ácido clorídrico; para a solução ST6, tetraborato dissódico deca-hidratado (bórax). O fabricante B para a solução ST2, informou que a composição é ácido cítrico e hidróxido de sódio; para ST5, hidrogenofosfato de potássio e sódio (dissódico); para ST8 é cloreto de potássio e hidróxido de sódio. O fabricante C informou que a composição da solução ST3 é água deionizada, biftalato ácido de potássio e corante; para a solução ST4 empregou-se água deionizada, fosfato de potássio monobásico, fosfato dissódico di-hidratado, bactericida e corante. Para ST7 a composição informada pel

3.8.4 Eletrólito

Como eletrólito, foi utilizada solução de cloreto de potássio da marca MERCK, na concentração de 3,0 mol/l, que é a concentração em uso em todos os eletrodos nos sistemas submetidos aos testes.

3.8.5 Recipientes Utilizados para Medições com Soluções-Tampão

Para a tomada de alíquota das soluções-tampão para calibração, foram utilizados os próprios recipientes fornecidos com as soluções. São recipientes de plástico, nas cores azul, amarelo, verde ou vermelho, com capacidade para 25 ml, como ilustrado na figura 10. Para os

ensaios com a solução-teste, foi utilizado recipiente plástico com capacidade para 50 ml, identificado na figura 10 (recipiente na posição central) pelo corpo fosco e a tampa verde.

Em dois casos, foi necessário utilizar o recipiente destinado às soluções-teste para proceder à calibração, visto que o volume necessário exigido para o tipo de eletrodo e sensor de temperatura dos instrumentos não permitiu o uso de apenas 25 ml e tampouco o recipiente comportava adequadamente os dois acessórios.



Figura 10 - Recipientes utilizados para fracionar a solução-tampão e solução-teste para realização dos procedimentos de medição.

3.9 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.9.1 Ensaio de Desempenho com Uso de Soluções-Tampão

Para serem utilizadas como solução-teste, soluções-tampão foram adquiridas no mercado nas faixas de pH e composição indicadas pelas normas ASTM E 70, NBR 7353 e JIS Z 8805 e em literaturas consultadas (Illingworth, 1981; Kodak, 1988).

Para calibração de cada medidor de pH, foram utilizadas as soluções cujos valores de pH correspondem ao especificado pelo fabricante do equipamento, ou seja, se o equipamento permite calibração em apenas dois pontos, foram usadas apenas as duas soluções correspondentes a esses pontos.

Para a realização dos ensaios com o uso das soluções, todos os insumos, materiais, instrumentos utilizados nos testes e os medidores submetidos aos ensaios foram colocados

previamente (24 h antes) em ambiente com temperatura controlada e monitoramento da umidade, objetivando padronizar as condições ambientais e minimizar interferências surgidas desses fatores.

A verificação da temperatura nos ambientes de ensaios foi realizada distribuindo-se termômetros nos quatro extremos do local de ensaios e próximo das soluções de calibração, solução-teste, água e dos medidores sob teste. Manteve-se a temperatura durante os ensaios entre 23 e 25° controlando o sistema de ar-condicionado. A umidade registrada ficou entre 75 e 78%.

Durante os procedimentos de calibração e ensaio, as soluções foram submetidas à agitação manual e os ensaios foram realizados em banho-maria termostatizados com temperatura de $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, com sistema que permite aquecimento e refrigeração quando necessário, bem como circulação da água.

Dez sistemas de medição de pH foram submetidos aos testes de desempenho mediante a utilização das soluções-tampão com valores de pH conhecidos, na faixa compreendida entre 2,00 e 12,88, seguidos os requisitos mencionados na sequência:

(1) previamente às análises, os sistemas foram calibrados utilizando soluções-tampão padrão rastreáveis a IUPAC/NIST;

(2) comprovou-se a origem das soluções utilizadas na calibração dos sistemas por meio dos certificados identificados na tabela 3;

(3) para os procedimentos de calibração e ensaios, foram seguidas as instruções do fabricante do instrumento sob avaliação e metodologia descritas nas normas ASTM E70 e NBR 7353. A calibração do sistema foi verificada com duas alíquotas de solução-tampão de calibração;

(4) para cada solução-teste medida, foram realizadas três leituras com três diferentes alíquotas de solução, procedendo-se à lavagem do eletrodo com água a $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ em cada intervalo, para evitar interferências da alíquota anterior (ASTM, 2002);

(5) o excesso de líquido de lavagem do eletrodo foi retirado mediante uso de papel absorvente encostado no eletrodo, porém, sem fricção;

(6) as soluções foram agitadas manualmente para homogeneização e, então, cessou-se a agitação para obtenção dos valores;

(7) para cada determinação, foi observada a estabilidade da resposta e o tempo para a tomada do valor medido foi fixado em 2 min, contados a partir do contato do eletrodo com a solução e controlado através do uso de cronômetro;

(8) como controles para as medições, foram utilizadas três soluções-tampão, com valores de pH conhecidos e certificados, sendo uma submetida a procedimento de preparo como descrito no item 3.5.2;

(9) para solução-teste, foram usadas soluções-tampão com valores de pH conhecidos e com certificado fornecido pelos fabricantes e foram identificados como soluções-teste (ST), conforme mostrado na tabela 5;

(10) os valores obtidos foram armazenados em planilhas Excel para posterior análise estatística.

3.9.1.1 Ensaio para verificar a sensibilidade do eletrodo

Conforme descrito no item 2.15, o eletrodo necessita apresentar porcentagem adequada de sensibilidade para exercer adequadamente a função de medir a diferença de potencial surgida durante o procedimento de medição do pH, conforme as normas DIN, 19268, JIS Z 8805 e BS3145.

Os valores de diferença de potencial (em mV) empregados no cálculo da sensibilidade do eletrodo foram obtidos pela medida da diferença de potencial usando solução-tampão de pH igual a 4,00 e 7,00, registrando-se os valores das diferenças de potencial em mV e pH, assim como a polaridade.

Para equipamentos que não permitem a obtenção da diferença de potencial na escala de mV, foram realizadas medições, das mesmas soluções, porém, foram registrados apenas os valores da diferença de potencial na escala de pH. A determinação da sensibilidade do eletrodo foi realizada através de cálculos, conforme relatado no item 2.15.

A conclusão sobre o índice de sensibilidade do eletrodo, no caso específico, é feita tomando como parâmetro a unidade de pH, que corresponde teoricamente a 59,16 mV a 25°C (JIS, 1989).

O procedimento de leitura da solução para determinar o potencial elétrico e valor de pH para o cálculo, tanto para a obtenção de valores em porcentagem como em unidades de pH é o mesmo recomendado para as medições de um modo geral, ou seja, todos os cuidados exigidos para obtenção de resultados de medição de pH seguros são aplicáveis nesse ensaio, cujo procedimento envolve:

- (1) ligar o equipamento para aquecimento e estabilização de acordo com as instruções do fabricante;
- (2) abrir o respiro do eletrodo para estabilização do sistema;

- (3) após aquecimento e estabilização do sistema, retirar a capa protetora do eletrodo de vidro, lavar com água destilada por 3 vezes, retirar o excesso de líquido com auxílio de papel absorvente;
- (4) calibrar o sistema conforme recomendação do fabricante;
- (5) lavar adequadamente o eletrodo e secar;
- (6) submergir o eletrodo na solução-tampão com pH igual a 7,00 a 25°C;
- (7) anotar a leitura na escala de pH, selecionar a opção de leitura em mV e anotar o valor;
- (8) lavar adequadamente o eletrodo e secar com cuidado, retirando apenas o excesso de líquido da superfície do eletrodo;
- (9) homogeneizar manualmente a solução de pH igual a 4,00 e submergir o eletrodo nesta solução;
- (10) fazer a leitura da diferença de potencial em pH, selecionar a opção de leitura da diferença de potencial em mV e anotar o valor lido;
- (11) lavar o eletrodo com água destilada, secar cuidadosamente e proteger a membrana com o eletrólito através da utilização de capa protetora ou outro dispositivo contendo a solução de repouso.

3.9.1.2 Ensaio para verificar o potencial assimétrico

Esse teste é aplicável para verificação do desgaste da membrana por meio da determinação da diferença de potencial utilizando solução-tampão de pH igual a 7,00, caso seja esse o valor do ponto zero do eletrodo. Em situações diferentes, seguir a orientação do fabricante do eletrodo. O teste é realizado como um procedimento normal de medição de pH da seguinte forma:

- (1) ligar o equipamento para aquecimento e estabilização de acordo com as instruções do fabricante;
- (2) abrir o respiro do eletrodo para estabilização do sistema;
- (3) após aquecimento e estabilização do sistema, retirar a capa protetora do eletrodo de vidro, lavar com água destilada por 3 vezes, retirar o excesso de líquido com auxílio de papel absorvente;
- (4) submergir o eletrodo na solução-tampão com pH igual a 7,00 a 25°C;
- (5) selecionar a opção de leitura em mV;
- (6) homogeneizar manualmente a solução e fazer a leitura da diferença de potencial (mV), e

(7) lavar o eletrodo com água destilada, secar cuidadosamente e proteger a membrana com a capa protetora e solução de repouso.

3.9.2 Ensaio de Desempenho Eletrônico

Conforme citado, para verificar se o desempenho do medidor encontra-se satisfatório, faz-se necessário realizar testes para avaliar o desempenho eletrônico do instrumento e do sensor de temperatura.

No entanto, para a realização dos testes são necessários instrumentos adequados. No caso específico, foi empregado um simulador de pH/mV com abrangência de escala para cobrir as faixas de pH e mV especificadas pelos fabricantes dos equipamentos avaliados nos testes, além de instrumento para avaliação do sensor de temperatura e instrumento para monitorar as condições ambientais.

Contudo, não há disponibilidade do instrumento adequado, como prescrito nas normas avaliadas, nas instituições em que se desenvolveu o trabalho. Desta forma, os testes foram realizados por pessoal técnico habilitado, seguindo o roteiro proposto e sob orientação desta equipe. A rastreabilidade à RBC dos instrumentos de medição utilizados nos ensaios foi uma exigência (tabela 1). Os testes foram realizados no ambiente laboratorial de rotina onde os medidores são utilizados, objetivando reproduzir as condições de ensaios cotidianas.

Assim, 10 medidores foram submetidos à avaliação de acordo com o roteiro de avaliação criado especialmente para essa finalidade.

3.9.2.1 Avaliação do desempenho eletrônico dos medidores

Buscando atender à prescrição das normas ASTM E70 e NBR 7353, uma diferença de potencial foi gerada com o uso de simulador de pH/mV, diretamente na entrada do instrumento sob teste, buscando avaliar a tensão resultante (mV). A diferença de potencial medida no instrumento medidor de pH foi comparada diretamente com o potencial indicado no instrumento padrão (simulador de pH/mV), identificado na tabela 1. Foram realizadas leituras em triplicata e foi avaliada toda a faixa especificada pelo fabricante, em incrementos de 100 em 100 mV, nos modos crescente e decrescente, tensão com polaridades positiva e negativa.

Após a obtenção dos dados, realizou-se uma análise para verificar se o erro levava a diferenças significativas (em unidades de pH) ou se permanecia dentro dos limites

especificados pelas normas citadas. Com os dados obtidos, calculou-se o erro através da subtração da média dos valores obtidos no medidor, em relação ao valor convencional mostrado no instrumento simulador, tendo em vista a recomendação das normas ASTM E70, NBR 7353 e JIS Z 8805.

Toda a escala de potencial (mV) especificada pelo fabricante foi avaliada, visto que constitui prescrição da norma ASTM E 70. Contudo, as normas JIS Z 8805 e BS 3145 especificam testes com abrangência apenas até ± 500 mV, considerando a faixa para medições rotineiras de pH, que corresponde a valores de zero a 14 unidades.

Para os casos em que não foi possível realizar a medição de pH por meio de soluções-tampão, os instrumentos foram submetidos à medição da diferença de potencial por meio de simulação de pH. Os valores foram obtidos mediante simulação de valores e por comparação direta entre o valor mostrado no medidor de pH sob teste e o valor convencional do simulador de pH/mV, ilustrado na figura 9, sendo avaliada toda a faixa de pH especificada pelo fabricante.

A norma BS 3145 refere-se a condições simuladas para testes no instrumento, independente da avaliação da performance do eletrodo. Esses testes são realizados gerando uma diferença de potencial quando o instrumento simulador de pH, com valores de potencial pré-estabelecido, é conectado ao voltímetro através da conexão do eletrodo de pH. Cada faixa de pH avaliado corresponde a uma tensão específica, que é estabelecida no simulador de pH/mV, e a resposta é acompanhada através do visor do voltímetro sob teste.

Todos os instrumentos submetidos aos testes de avaliação do potencial em mV e os submetidos aos testes de simulação de pH passaram também por teste para verificar problemas de impedância. Foram simuladas situações com uso de resistência de $1000\text{ M}\Omega$.

Nesse teste, o simulador de pH foi ajustado de forma que a resistência de $1000\text{ M}\Omega$ ficasse entre a fonte de tensão (simulador de pH/mV) e o medidor de pH.

A escala do instrumento foi avaliada nas regiões negativa e positiva, conforme prescreve a norma BS 3145 (BS, 1993).

Com os dados obtidos, foi calculado o erro através da subtração da média dos valores obtidos no medidor, em relação ao valor convencional mostrado no instrumento simulador.

Os ensaios de desempenho eletrônico foram realizados em dias diferentes. Dessa forma, as condições ambientais registradas durante os testes realizados foram especificadas como intervalos. As condições ambientais registradas com o uso de termohigrômetro identificado na tabela 1, foram temperatura entre $23,3$ e $26,7^{\circ}\text{C}$ e umidade entre 66 e 79%.

3.9.2.2 Avaliação do sensor de temperatura

A temperatura desempenha papel relevante na medição de pH. Dessa forma, faz-se necessária avaliação dos sensores de temperatura objetivando evidenciar se o desempenho deles é satisfatório. Os testes foram realizados através da verificação da resistência do sensor, com o uso de década resistiva, identificada na tabela 1. Foram realizadas três medições para cada faixa de pH avaliada nos equipamentos que permitiram tal teste. Na sequência, foram calculadas as médias das leituras e o valor médio foi subtraído do valor esperado.

3.10 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

O tratamento estatístico dos dados referente à pesquisa diagnóstica foi realizado utilizando o software Epi Info. Foram inseridas as perguntas e respostas no programa para cálculo das porcentagens de cada item.

O tratamento dos dados de avaliação referentes às medições do potencial (mV e pH) foi realizado para obtenção do valor da incerteza expandida de medição, declarada como incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência $K=2$ que, para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. Para o tratamento estatístico, os dados obtidos com o uso de soluções-tampão foram armazenados em planilhas Excel. A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações (em triplicata) e no valor da distribuição t de Student considerando-se amostras independentes, com nível de confiança de 95%.

4 RESULTADOS

Nesse capítulo, apresentam-se os resultados da pesquisa diagnóstica sobre os ensaios de medição de pH, a metodologia desenvolvida e sua concretização por meio do roteiro de avaliação que padroniza os procedimentos e os resultados obtidos com os ensaios realizados em um conjunto de instrumentos medidores de pH.

4.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA

A pesquisa diagnóstica, aplicada por meio de questionário aos profissionais atuantes em laboratórios de saúde pública de 28 instituições, abrangendo as cinco regiões brasileiras, resultou em retorno de 15 instituições (53,5% do total enviado), totalizando 27 questionários respondidos, como ilustra a figura 11.

Na questão referente à classificação do ensaio de pH: 22 classificaram-no como ensaio simples (81,5%), 3 como complexo (11,1%) e 2 especificaram outra opção (7,4%), conforme ilustrado na figura 12. Na opção "outros", um profissional classificou o ensaio como médio e o outro respondeu que depende da matriz.

Referindo-se ao treinamento para realização do ensaio de medição de pH no local de trabalho, 13 profissionais responderam que receberam treinamento (48,1%), enquanto 14 responderam que não (51,9%). Quando os profissionais foram inquiridos sobre treinamento específico face à aquisição de novo medidor de pH ou acessório, apenas 24 responderam à pergunta, sendo que 11 afirmaram terem sido treinados especificamente para o equipamento (40,7%), 13 negaram a existência de treinamentos (48,1%) e 3 profissionais não responderam (11,1%).

Quanto ao conhecimento de possíveis interferências na medição de pH, 23 profissionais responderam que as conhecem (85,2%) e 4 que não (14,8%).

Com relação ao conhecimento do conteúdo dos manuais dos equipamentos que utiliza, 25 profissionais responderam que possuem o hábito de leitura desses manuais (92,6%) e 2 responderam que não (7,4%). Já sobre o conteúdo dos manuais, 11 responderam que os consideram satisfatórios (40,7%) e 14 profissionais expuseram que não os consideram suficientes (51,8%), para o total de 25 respostas, sendo que 2 profissionais não responderam à pergunta. Os relatos estão resumidos na figura 13.



Figura 11 - Número de respostas recebidas distribuídas pelas regiões políticas do Brasil (n = 27).

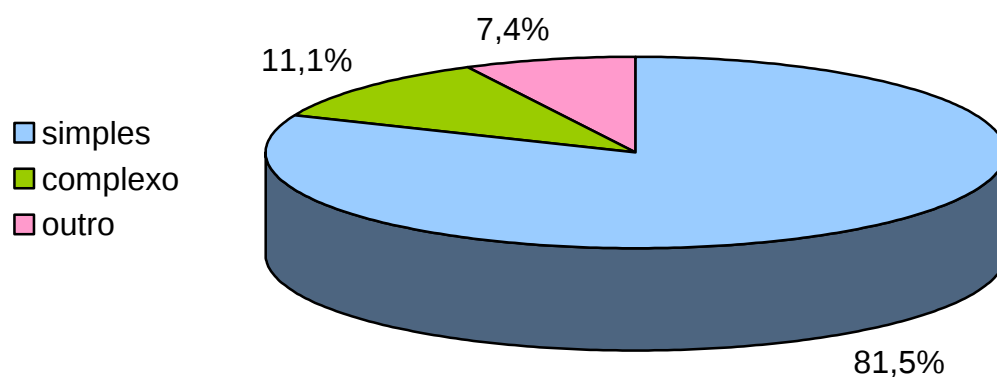


Figura 12 - Distribuição das opiniões referentes à classificação do ensaio de pH (n = 27).

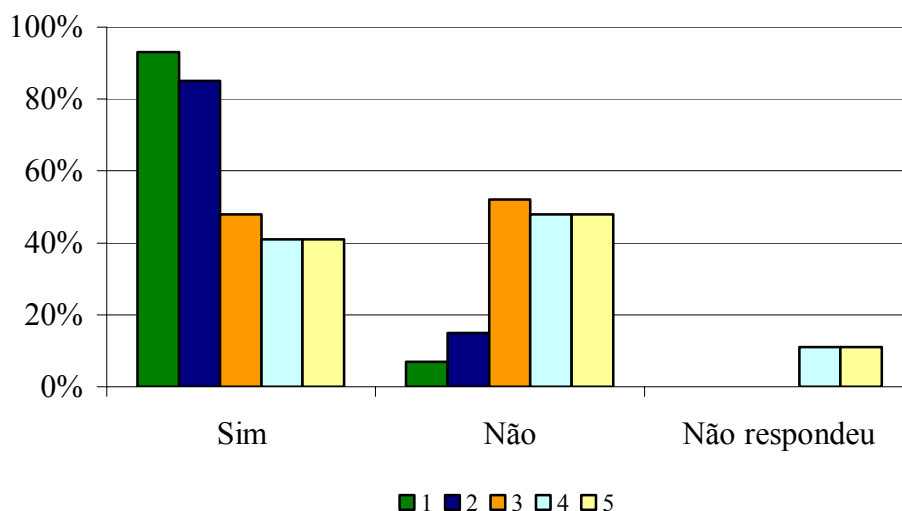


Figura 13 - Gráfico das respostas obtidas para as questões de conhecimento referentes às medições de pH (n = 27), onde: (1) corresponde ao hábito de leitura dos manuais dos medidores de pH, (2) ao conhecimento de interferências na medição de pH, (3) ao treinamento geral sobre medição de pH, (4) ao treinamento específico sobre medidor de pH, e (5) representa a classificação da satisfação quanto ao conteúdo dos manuais dos medidores de pH.

Com relação à forma de avaliação do desempenho do sistema de medição de pH (equipamento + eletrodos), 25 profissionais responderam que a fazem através do uso de solução-tampão (92,6%), enquanto que 2 profissionais disseram que utilizam outra opção (7,4%), sendo que um deles especificou utilizar padrão e o outro solução-tampão e indicadores. A proporção de resposta encontra-se evidenciada na figura 14.

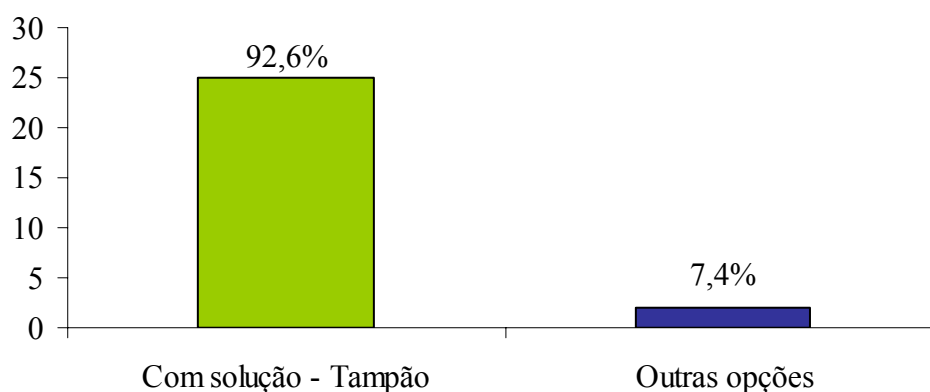


Figura 14 - Respostas recebidas no questionário sobre uso de solução-tampão (n = 27).

Quanto à forma de homogeneização da solução desconhecida durante a medição do pH, 18 (66,7%) responderam que o fazem através de agitação manual, 5 (18,5%) citaram que

a homogeneização é feita com auxílio de agitador magnético e 3 vezes a opção outros (11,1%) foi selecionada: um profissional declarou agitar com bastão de vidro, outro disse realizar agitação manual e com auxílio de agitador magnético, e o último declarou que o faz manualmente.

Tratando do tipo de solução-tampão utilizada para o sistema de eletrodos, das 27 respostas obtidas, 2 profissionais (7,4%) relataram que preparam a solução no próprio laboratório, 24 (88,9%) compram as soluções-tampão prontas e um profissional indicou a opção “outro”, especificando que utiliza titrisol (solução-tampão em ampolas para calibração de medidores de pH) adquirido pronto, bastando transferir o conteúdo para recipiente volumétrico e adicionar água até o volume estabelecido pelo fabricante (Bernabei, 1998). Tratando da categoria da solução-tampão adquirida, 9 técnicos (33,3%) responderam que utilizam padrão primário, 3 (11,1%) que utilizam padrão secundário, 12 (44,4%) argumentaram desconhecer a categoria da solução-padrão utilizada para calibrar o sistema e um dos técnicos selecionou a opção “outro” e relatou que a informação não constava no rótulo do produto. Os dados referem-se a 25 respostas, visto que duas (7,4%) foram deixadas em branco.

Tratando da rastreabilidade das soluções utilizadas para calibração e controles, 8 profissionais responderam que utilizam soluções com certificado de rastreabilidade (29,6%), 14 profissionais responderam que não (51,8%) e 4 optaram por “outros” (14,8%): o primeiro disse que realiza teste de proficiência; o segundo, que só utiliza solução-tampão de boa qualidade; o terceiro citou que usa solução-padrão certificada; e o quarto mencionou apenas usar solução-tampão. Um profissional (3,7%) deixou a questão em branco. No que tange aos organismos aos quais as soluções-tampão são rastreáveis, 5 (62,5%) responderam que o certificado é rastreável ao INMETRO, 2 (25%) ao NIST e PTB e um escolheu a opção “outros” (12,5%) e especificou que é rastreável, mas não cita a instituição.

Questionados quanto à forma de conservação das soluções-tampão, 17 (65,3%) citaram que a fazem em recipiente normal e geladeira, 2 (7,7%) em recipiente especial, impermeável a gases e geladeira, e 7 profissionais (26,9%) indicaram a opção “outros”, sendo que um deles especificou que conserva em frasco de polietileno, outro em recipiente original e geladeira, quatro especificaram que conservam em recipiente normal e temperatura ambiente e um citou que apenas em recipiente original (figura 15).

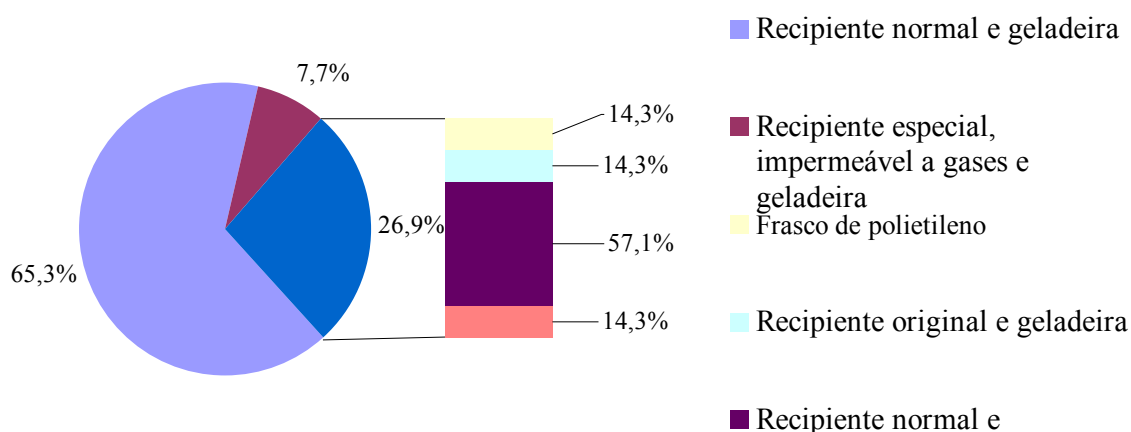


Figura 15 - Forma de conservação das soluções-tampão (n = 7).

Tratando do período de conservação das soluções-tampão no laboratório, 3 profissionais (11,1%) responderam que as conservam por três meses, 22 (81,5%) conservam-nas durante o prazo recomendado pelo fabricante e 2 técnicos (7,4%) optaram pela resposta outros: um especificou que utiliza a solução até o fim e o outro que a conserva até o prazo recomendado pelo fabricante se a solução estiver adequada para o uso. Citando o volume da embalagem das soluções-tampão adquiridas prontas para uso, a tabela 6 ilustra os resultados obtidos com base nas 25 respostas recebidas.

Tabela 6 - Volume das embalagens com soluções-tampão adquiridas prontas para uso (n = 25).

	100 ml	250 ml	500 ml	1000 ml
Nº de profissionais	02 (8%)	10 (40%)	10 (40%)	03 (12%)

Quanto à forma de fracionamento da solução-tampão, 22 profissionais responderam ao questionamento, 13 técnicos (48,1%) relataram que fracionam no momento do uso, 5 (18,5%) informaram que não fracionam a solução-tampão, um (3,7%) respondeu que fraciona no momento do recebimento e 3 profissionais (11,1%) escolheram a opção “outros”, especificando o que segue: um técnico relatou que fraciona conforme a necessidade; outro respondeu que fraciona quando necessário trocar o tampão; e o último informou que a mantém no recipiente próprio.

No que tange ao tipo de eletrodo empregado, 7 (25,9%) utilizam eletrodos simples (eletrodo de medição separado do eletrodo referência), 14 (51,8%) usam eletrodos do tipo

combinado e 4 profissionais (14,8%) utilizam eletrodos do tipo 3 em um (eletrodo de medição mais eletrodo de referência e sensor de temperatura num só corpo); ainda um profissional (3,7%) citou que não sabe qual tipo é utilizado e um escolheu a opção “outros” (3,7%) especificando simples e combinado. Os resultados encontram-se ilustrados na figura 16.

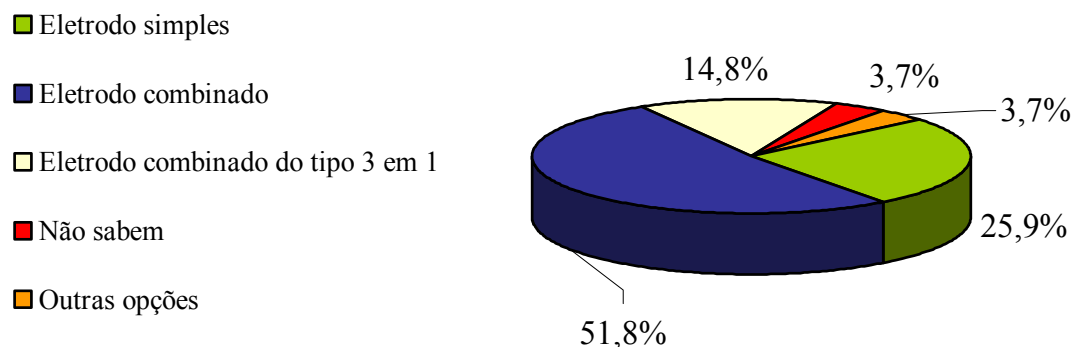


Figura 16 - Dados referentes ao tipo de eletrodo usado (n = 27).

O meio de conservação de eletrodos mais citado emprega solução de KCl na concentração de 3 mol/l, sendo que 25 profissionais (92,5%) relataram aplicá-la e 2 profissionais utilizaram a opção “outros” (7,4%), sendo que um deles respondeu que conserva o eletrodo em água destilada ou deionizada e com cloreto de potássio na concentração de 3 mol/l no orifício e outro respondeu que depende do período compreendido entre as análises.

Com relação à calibração do sistema de eletrodos, das 25 respostas obtidas, 19 apontaram calibração em dois pontos, 4 indicaram calibração em três pontos, uma apontou para cinco pontos, outra resposta informou calibração em dois e três pontos. Além do número de pontos aplicados na calibração, questionou-se quais seriam esses pontos e com as respostas obtidas elaborou-se a tabela 7, sendo que as colunas “2 pontos”, “3 pontos” e “5 pontos” trazem o número de técnicos que realizam o processo de calibração nos pontos citados na primeira coluna desta tabela.

Em relação à periodicidade de calibração do sistema de eletrodos, 17 técnicos (62,9%) relataram que a fazem diariamente, antes do primeiro ensaio de medição de pH do dia, um técnico (3,7%) respondeu que faz semanalmente e 8 (29,6%) selecionaram a opção “outro”: dois outros relataram que realizam a calibração antes da primeira medição do dia; dois técnicos disseram que depende do uso; dois especificaram que calibram sempre que utilizam o equipamento; um declarou que calibra diariamente quando recebe uma amostra; um técnico (3,7%) relatou que realiza calibração mensalmente; e outro não respondeu ao questionamento.

Tabela 7 – Quantidade de pontos em que se faz a calibração do sistema de eletrodos.

Pontos em que é feita a calibração em unidades de pH	2 pontos	3 pontos	5 pontos
7 e 4	15		
7 e 9	1		
6,86 e 4	1		
7 e 4 ou 7 e 9	1		
7 e 4 ou 7,4 e 10	1		
7 e 4 ou 7 e 9 de acordo com o pH da solução	1		
7,4 e 10		3	
4,7 e 9		1	
7,4, 6, 8 e 10			1

Em relação ao procedimento adotado quando detectada uma não-conformidade no eletrodo, 8 (29,6%) apontaram que o eletrodo é descartado, 5 (18,5%) que o eletrodo sofre lavagem utilizando água ou solventes orgânicos (isopropanol, etanol), uma (3,7%) relatou que o eletrodo sofre rejuvenescimento utilizando tratamento cíclico com ácido e álcali, e 10 respostas (37%) apontaram a opção “outros”, conforme ilustrado na figura 17 e 3 não responderam ao questionamento.

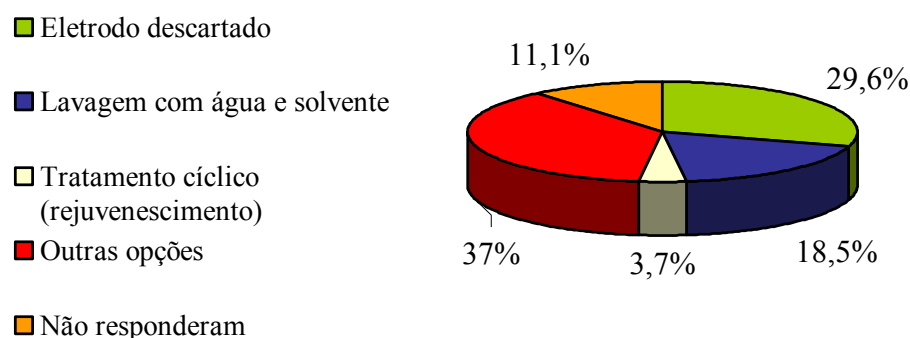


Figura 17 - Distribuição das respostas obtidas para o procedimento adotado quando detectado não-conformidade no eletrodo (n = 27).

O item “outros” da questão ilustrada na figura 17, selecionado por dez participantes, pode ser explicada da seguinte forma:

- (1) um profissional relata que é chamado um técnico;
- (2) um refere-se à lavagem com enzimas, recuperação utilizando tiouréia e, finalmente, realização de tratamento cíclico;

(3) outro relata que faz lavagem com solventes, tratamento com enzimas e recuperação. Caso não seja observado resultado satisfatório, o eletrodo é rejeitado;

(4) profissional declara que faz tratamento com enzima e recuperação com tiouréia;

(5 e 6) dois profissionais citam que seguem as instruções do fabricante;

(7 e 8) outros dois solicitam manutenção especializada;

(9) um procede à lavagem com solventes orgânicos e enzima (pepsina) e

(10) um deles realiza tratamento cíclico que, caso não resulte em efeito desejado, acarreta na troca do eletrodo.

Tratando da troca de eletrodo de pH de acordo com as características da amostra a ser determinada, 27 respostas foram recebidas, sendo que 8 foram afirmativas (29,6%), 13 negativas (48,1%), 2 indicaram o desconhecimento dos profissionais sobre tal procedimento (7,4%) e 4 apontaram a opção outros (14,8%), detalhando que: um profissional respondeu ser possível a troca de eletrodos, visto que em seu local de trabalho há dois turnos; o segundo técnico explicou que não, pois não realiza medição de pH em soluções nem muito ácida, nem muito alcalina; outro respondeu que utiliza sempre o mesmo tipo de amostra; e um profissional respondeu que calibra em pH 4 ou 7. Essa última resposta, por ser duvidosa, não foi considerada nas determinações estatísticas e discussões pertinentes. Quanto aos critérios para essa troca, um profissional respondeu que realiza troca quando o pH da amostra em análise é, supostamente, fortemente alcalino ou ácido (12,5%), 6 relataram a necessidade da troca quando há possíveis incompatibilidades entre eletrólito e solução teste (75%) e 1 técnico selecionou a opção “outros” (12,5%), sendo que declarou realizar a troca conforme especificado pelo fabricante e outro respondeu que não se aplica.

Quanto ao meio utilizado para verificação da temperatura durante o procedimento de calibração e ensaio, 23 profissionais responderam que o medidor de pH já possui sensor de temperatura (85,1%), 3 responderam que utilizam um termômetro isolado para medir a temperatura da solução-tampão utilizada para calibração do sistema e para medir a temperatura da amostra sob análise (11,1%) e um profissional (3,7%) respondeu à opção “outros”, esclarecendo que não verifica a temperatura.

Questionou-se sobre a presença de dispositivo automático ou manual para compensação de temperatura no instrumento e 27 profissionais responderam à pergunta, sendo que 24 afirmaram que seus instrumentos de rotina possuem compensação de temperatura (88,8%) e 3 argumentaram não saber se o instrumento apresenta tal recurso (11,1%). Na sequência, questionou-se qual a temperatura de compensação do instrumento e 19 profissionais citaram ser 25°C (70,3%), 2 referiram-se a 20°C (7,4%), 3 afirmaram

desconhecer tal informação (11,1%) e 2 optaram pela resposta outros (7,4%), um deles indicando estar a temperatura compreendida entre 0 e 100°C e o outro que a compensação é automática. Um não respondeu à pergunta.

Quanto à verificação da conformidade do sensor de temperatura do sistema de medição de pH em uso, 14 participantes afirmaram fazer a verificação (51,8%), enquanto 12 negaram (44,4%) e uma resposta foi deixada em branco. A periodicidade da verificação da conformidade do sensor de temperatura, conforme os participantes que afirmaram fazê-la, é realizada diariamente por 7 profissionais (50%), semanalmente por um deles (7,1%), 3 declararam realizá-la mensalmente (21,4%) e os 3 restantes selecionaram a opção “outro” (21,4%), sendo que um declarou fazer a verificação duas vezes ao mês quando prepara meios de cultivo, o segundo respondeu que realiza a verificação sem periodicidade definida e o último, relata que faz a verificação sempre que utiliza o instrumento. A figura 18 ilustra com que tipo de termômetro os 14 técnicos verificam o sensor de temperatura do sistema.

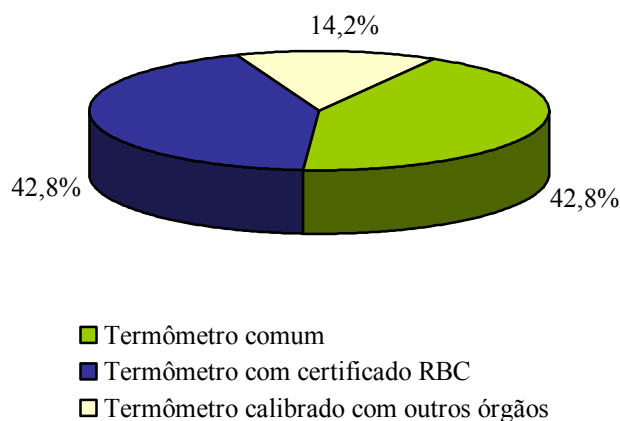


Figura 18 - Tipo de termômetro utilizado para a verificação da conformidade do sensor de temperatura do sistema de medição de pH (n = 14).

Ainda argumentando sobre temperatura, solicitou-se que os participantes informassem qual é a temperatura de indicação do resultado obtido da medição do pH, as 27 respostas compõem a tabela 8.

Tratando de possíveis interferências na medição do pH surgidas de outros equipamentos do laboratório nas proximidades do medidor, um técnico (3,7%) respondeu que houve interferência e 20 técnicos (74%) responderam que não.

Tabela 8 - Valores de temperatura vinculados aos resultados de pH.

	Nº de participantes
Referência para 25°C	19
Referência para 20°C	4
Referência entre 25°C e 37°C	1
Não sabem	1
Conforme legislação	1
Não vinculam resultado de medição com temperatura	1

Cinco deles (18,5%) responderam que não sabem se houve interferência e um (3,7%), explicou que o medidor não apresentou não-conformidade, pois está instalado em sala própria, isenta de interferências.

Quanto à relevância de bancadas especiais (antivibratórias) para o medidor de pH, das 27 respostas, 7 (25,9%) especificaram que não é relevante, um profissional (3,7%) respondeu que não sabe, 17 profissionais (62,9%) afirmaram que sim e um profissional escolheu a opção outros, especificando que depende da vibração existente no local.

Questionando sobre a repetitividade e reprodutibilidade dos valores de pH obtidos nos ensaios utilizando medidor de pH, 2 profissionais (7,4%) responderam que não são satisfatórias, 7 (25,9%) argumentaram não saber, 17 (62,9%) acham que são satisfatórias e um indicou “outros”, citando que realiza ensaio de proficiência.

Tratando dos fatores que influenciam na variabilidade em medições sucessivas de pH, dentre as opções apresentadas no questionário, as indicações feitas pelos técnicos participantes resumem-se na tabela 9.

Tabela 9 - Fatores que influenciam na variabilidade das medições sucessivas de pH.

Interferentes nas medições de pH	Nº de indicações
Má conservação de eletrodos	26
Temperatura ambiente	25
Calibração inadequada	24
Medição inadequada	24
Falha do operador	24
Proximidade de outros equipamentos	20
Vibração da bancada	20
Inadequação do sistema de eletrodos utilizado	22
Inadequação dos tampões utilizados	23
Outras condições ambientais	18

Argumentando sobre a ordem de importância dos fatores, falha do operador e temperatura do ambiente empataram em primeiro lugar, seguidos pela má conservação do eletrodo e pela inadequação do tampão utilizado.

Na sequência, o procedimento inadequado de calibração e medição é o quarto mais citado, seguido pelo sistema inadequado de eletrodos e vibração da bancada, proximidade de outros equipamentos e outras condições ambientais.

4.2 INSPEÇÃO DE MANUAIS DE MEDIDORES DE pH

Os dez manuais dos equipamentos submetidos aos testes foram avaliados pelo estabelecimento de 25 requisitos, sendo que em 5 casos (20%) os requisitos foram atendidos na sua totalidade. Constatou-se que os requisitos referentes à garantia, calibração e verificação do sensor de temperatura foram os menos atendidos. A tabela 10 expõe os requisitos analisados nessa inspeção.

No requisito número de pontos que o instrumento permite calibrar constatou-se que a maioria dos manuais refere-se à calibração em dois pontos. Os pontos de calibração dos equipamentos avaliados estão distribuídos conforme ilustrados na figura 19.

Tabela 10 - Requisitos inspecionados nos manuais.

Req.	Atendido	Não atendido	Total	% de atend.
1	5	5	10	50
2	10	0	10	100
3	5	5	10	50
4	5	5	10	50
5	3	7	10	30
6	8	2	10	80
7	6	4	10	60
8	8	2	10	80
9	4	6	10	40
10	0	10	10	0
11	1	9	10	10
12	1	9	10	10
13	5	5	10	50

Req.	Atendido	Não atendido	Total	% de atend.
14	10	0	10	100
15	2	8	10	20
16	3	7	10	30
17	10	0	10	100
18	4	6	10	40
19	3	7	10	30
20	3	7	10	30
21	2	8	10	20
22	8	2	10	80
23	10	0	10	100
24	8	2	10	80
25	10	0	10	100

Req. = Requisito; Atend. = atendimento

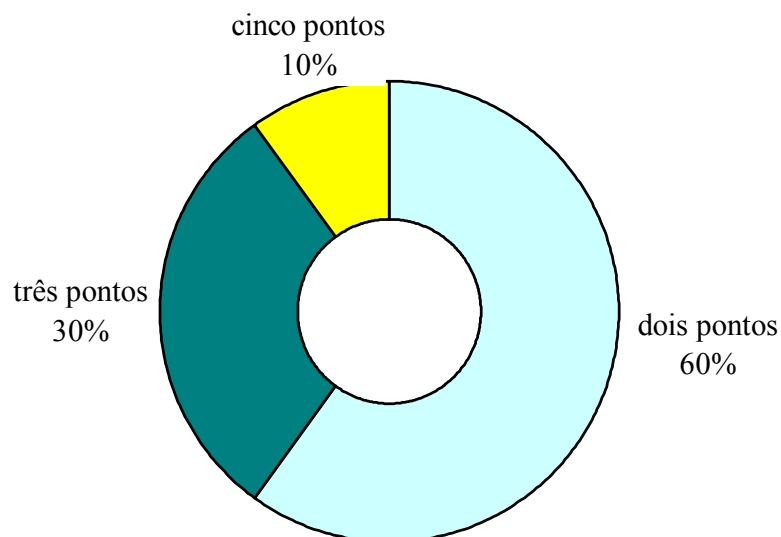


Figura 19 - Número de pontos de calibração permitidos nos instrumentos avaliados (n = 10).

4.3 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

Os itens contemplados no roteiro de avaliação dos medidores de pH foram determinados com base na avaliação de normas nacionais e internacionais, resultado da pesquisa de campo feita com técnicos que realizam ensaios de medição de pH em laboratórios de Saúde Pública e avaliação dos manuais dos equipamentos e avaliação de literaturas pertinentes. Os tópicos abordados no roteiro buscam atender às prescrições da norma NBR ISO/IEC 17025 que estabelece a necessidade de calibração e verificação dos equipamentos para determinar o cumprimento de requisitos especificados (ABNT, 2001).

Dessa forma, o primeiro tópico do roteiro, apresentado na tabela 11, traz os dados de identificação da instituição e nomeação do responsável pelo equipamento. No tópico 2, contemplam-se os dados identificadores do instrumento como marca, modelo, data da aquisição e dados de identificação dos eletrodos como lote, número de série, sistema de referência, data da aquisição, condições ambientais e outros.

O terceiro tópico destina-se à identificação e caracterização de instrumentos usados nos ensaios, dentre eles, o instrumento simulador de pH/mV, a faixa calibrada desse instrumento e o prazo de validade da calibração. O tópico 4 constitui-se dos quesitos que serão avaliados visualmente, incluindo medidor, eletrodos e documentos envolvidos, tal como manual do usuário. Nesse item, existe a opção de resposta sim ou não, para facilitar o preenchimento e possibilitar a avaliação de um número significativo de itens, onde são

observadas as características do medidor e dos eletrodos, assim como seus estados no momento da inspeção.

O tópico 5 está destinado à avaliação das soluções utilizadas, sendo que o item 5.1 trata das condições das soluções, como estar límpida, condições de armazenamento, embalagem de armazenamento original ou não. O item 5.2 trata da verificação da rastreabilidade da solução-tampão usada para calibração do sistema e engloba verificação do certificado de rastreabilidade e lote da solução. O item 5.3 trata da identificação e caracterização da solução-tampão padrão controle R1 e R2 e sua rastreabilidade.

O tópico 6 contempla os dados sobre eletrodos abordando no requisito 6.1 o tipo de eletrodo de medição, faixa adequada de pH e sistema referência. O item 6.2 refere-se ao eletrólito utilizado e sua concentração.

No tópico 7, iniciam-se os ensaios de medição propriamente ditos. O item 7.1.1 propõe ensaios de verificação de desempenho do medidor, com a aplicação de tensão preestabelecida no instrumento e verificação da diferença de potencial (em mV). No item 7.1.2 são sugeridos ensaios para avaliar o desempenho eletrônico do instrumento simulando o eletrodo, através da aplicação de tensão preestabelecida no instrumento e obtenção da diferença de potencial, porém na escala de pH. A diferença, portanto, está na simulação do pH. No item 7.2, apresentam-se os ensaios de desempenho dos eletrodos, sendo propostos ensaios para soluções fortemente ácidas, com $\text{pH} \leq 3,70$ unidades de pH. São sugeridas 3 diferentes soluções com diferentes valores de pH na faixa de 2,00, 3,70 e solução com pH entre 3,40 a 3,70 como referência.

O item 7.2.2 aborda soluções-tampão com pH entre 3,80 e 9,00. Nesse caso, sugerem-se três soluções, sendo uma com pH igual a 4,00, outra 7,00 e a última com pH igual a 7,41. No item 7.2.3, contemplam-se soluções-tampão com $\text{pH} \geq 9,18$, sugerindo-se quatro diferentes soluções com pH iguais a 9,18, 10,01, 12,80 e 11,43, esta última para referência. Sugere-se também usar a solução de fosfato com pH igual a 6,86 diluída em água destilada na proporção de 1:10 (1 ml da solução-tampão indicada + 9 ml de água destilada recente) isenta de CO_2 , para realização de ensaio complementar no sistema de eletrodos. Nos itens 7.2.4, 7.2.5 e 7.2.6, sugerem-se ensaios para avaliação da sensibilidade do eletrodo, em porcentagem, de acordo com a resposta do potencial em mV, sensibilidade em unidades de pH e assimetria respectivamente. No item 7.3, está prevista avaliação do desempenho do sensor de temperatura.

O tópico 8 do roteiro insere o parecer a ser emitido a partir dos dados obtidos nos ensaios, sendo que o item 8.1 trata da avaliação parcial de componentes do sistema e

complementos importantes, como a presença do manual do usuário e outros documentos do instrumento.

O item 8.2 trata da avaliação final do sistema de medição de pH. Na sequência, o roteiro possibilita a adição de justificativa para ensaios complementares, citando alguns desses ensaios possíveis de serem executados, conforme prescrição da norma JIZ Z 8805, tais como a determinação do erro alcalino.

O roteiro oferece ainda campo para observações finais, requisito 9, permitindo finalização do processo de ensaio e, finalmente, apresenta campo para nome, assinatura do responsável, data do evento, bem como identificação dos instrumentos utilizados nos ensaios e abreviaturas no requisito 10.

4.4 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

4.4.1 Inspeções de Equipamentos

Com respeito à inspeção do equipamento constatou-se no tópico 1 do roteiro que o item referente à identificação do responsável pelo equipamento não foi atendido em nenhuma situação e quanto à identificação da instituição constava apenas em 30% dos equipamentos avaliados.

Tratando do tópico 2, dados dos equipamentos sob teste, dos 27 itens avaliados 9 (33.3%) foram atendidos para todos os equipamentos e na inspeção visual (tópico 4) dos 35 itens avaliados, 6 (17,1%) foram atendidos.

Já no item 5.1 que se refere às condições das soluções-tampão, dos 8 itens avaliados, 2 (25%) foram atendidos na sua totalidade. No item 6.1.1 referente ao eletrodo de medição, em 100 % dos casos são utilizados eletrodos de uso geral. Tratando do eletrodo referência, todos os equipamentos possuem eletrodo do tipo combinado. Os requisitos avaliados e os respectivos resultados, referentes à avaliação visual, documentação do instrumento em uso e soluções-tampão são mostrados nas tabelas 12, 13, 14, 15, 16 e 17.

Tabela 11 - Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

ROTEIRO PARA AVALIAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DE MEDIDOR DE pH				
1. Dados Gerais				
1.1 Instituição:				
Local:	Setor:	Telefone:	Ramal:	
1.2 Responsável pelo equipamento:				
2. Dados do Equipamento				
Medidor de pH	2.1.Fabricante:	2.7.Data aquisição:		
	2.2.Marca:	2.8.Data da instalação:		
	2.3.Modelo:	2.9.Fonte de energia:		
	2.4.Nº série:	2.10.Tensão de alimentação:		
	2.5.Nº patrimônio:	2.11.Faixa de medição: pH () mV ()		
	2.6.Ano fabricação:	2.12.Princípio da medição: potenciométrico		
	2.13.Condições ambientais especificadas para uso do equipamento: Temperatura °C Umidade % ☐ não consta		2.14.Condições ambientais durante ensaio: Temperatura °C Umidade %	
Eletrodos	2.15.Fabricante:	2.22.Faixa de pH do eletrodo:		
	2.16.Marca:	2.23.Faixa de pH utilizada:		
	2.17.Modelo:	2.24.Faixa de Temperatura do eletrodo:		
	2.18.Nº série:	2.25.Sistema referência:		
	2.19.Ano de fabricação:	2.26.Ponto zero:		
	2.20.Data da aquisição:	2.27.Frequência de calibração:		
	2.21.Frequência de uso:	/dia		
	3. Dados dos Instrumentos de Ensaio/Rastreabilidade			
3.1.Simulador de pH	Erro máximo: 0.1 mV	Faixa calibrada:	Validade da calibração:	
3.2.Termômetro	Faixa calibrada:	Validade da calibração:		
3.3.Banho termostatzado		Faixa de Temperatura: 25 ± 0,5 °C		
3.4.Tipo de Instrumento para avaliar sensor :				
Erro máximo:		Faixa calibrada:	Validade da calibração:	
4. Inspeção Visual do Medidor, Eletrodos e documentos			SIM	NÃO
4.1. Possui identificações no corpo do instrumento (voltímetro)?				
4.2. O equipamento apresenta identificações permanentes?				
4.3. A identificação no equipamento apresenta-se em língua portuguesa?				
4.4. O equipamento possui manual?				
4.5. O manual é original?				
4.6. O tempo de aquecimento (warm up) encontra-se estabelecido?				
4.7. Existe informação do nº de pontos de calibração permitidos?				
4.8. Quantos pontos ? ☐ 2 pontos ☐ 3 pontos ☐ 5 pontos ☐ outros				
4.9. Existe especificação do tipo de conector para eletrodo:				
4.10. O sistema possui sensor de temperatura?				
4.11. O tipo de conector para sensor de temperatura encontra-se especificado?				
4.12. Existe documento de acompanhamento para o instrumento?				
4.13. Existe registro da situação de calibração do medidor?				
4.14. Existem registros de mal funcionamento, modificações ou reparos?				
4.15. O equipamento está inserido em plano de manutenção?				
4.16. A frequência de manutenção está estabelecida?				
4.17. Existe procedimento de verificação de desempenho elétrico do instrumento?				
4.18. Existe frequência estabelecida para verificação do desempenho elétrico?				

(Continuação) Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

4.19. O equipamento possui certificado de garantia preenchido?							
4.20. As condições de conservação do equipamento são adequadas?							
4.21. O eletrodo em uso apresenta identificação?							
4.22. O tipo de identificação é permanente?							
4.23. O estado de conservação do eletrodo, fios condutores e cabo de conexão são adequados?							
4.24. Como encontram-se as condições de conservação dos eletrodos (ausência de material aderido)?							
4.25. Condição de conservação da membrana, está amarelada?							
4.26. Foi comprovada a presença de acessórios (cubeta de conservação do eletrodo / solução de conservação)?							
4.27. Condições de eletrólito (nível adequado)?							
4.28. Condição do respiro (mantido fechado)?							
4.29. Tipo do eletrodo de medição(simples)?							
4.30. Tipo de eletrodo de medição (combinado 2 em 1)?							
4.31. Tipo de eletrodo de medição (combinado 3 em 1)?							
4.32. Existem registros da faixa usual de pH?							
4.33. Existem registros do acompanhamento de calibração do eletrodo?							
4.34. Existem procedimento para uso dedicado do eletrodo?							
4.35. Qual a resolução e exatidão em pH e mV?							
5.Dados das soluções-tampão							
5.1.Condições das soluções						SIM	NÃO
5.1.1. Substância e variação permitida estão especificadas no rótulo do produto?							
5.1.2. A embalagem é original do fabricante?							
5.1.3. O recipiente permite a visualização do conteúdo?							
5.1.4. A solução está límpida?							
5.1.5. Há recomendação para o armazenamento da solução?							
5.2.Dados das soluções-tampão padrão para calibração do sistema						SIM	NÃO
5.2.1. São soluções com rastreabilidade ao NIST?							
5.2.2. Outro organismo (qual?)							
5.2.3. Identificação do tampão, nº do certificado e lote das soluções-tampão padrão para calibração do sistema							
Substância utilizada	Valor nominal do pH- certificado (a 25°C)	Nº do código da solução	Nº do certificado de verificação e lote da Solução	Nº do Certificado do Material de Referência (MRC)	Prazo de Validade da solução		
Oxalato	1, 679 ± 0,010						
Ftalato	4, 005 ± 0,010						
Fosfato equimolal	6, 860 ± 0,010						
Fosfato	7, 000 ± 0,010						
Fosfato	7, 413 ± 0,010						
Borato	9, 180 ± 0,010						
Carbonato	10, 012 ± 0,010						
Hid. de Cálcio	12,45 ± 0,05						
5.3. Dados das soluções-tampão controle						SIM	NÃO
5.3.1. Possui rastreabilidade ao NIST?							
5.3.2. Possui rastreabilidade a outro organismo (qual?)							
5.3.3. Substância, nº do certificado e lote das soluções-tampão controle							
Tartarato (pH = 3, 63 unidades)	pH a 25°C	MRC:	Lote:	Validade:			
Fosfato (pH = 11,43 unidades)	pH a 25°C	MRC:	Lote:	Validade:			

(Continuação) Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

6. Dados dos eletrodos e faixa de medição					
6.1. Tipos de eletrodo					
6.1.1. Eletrodo de medição				SIM	NÃO
6.1.1.1. Eletrodo de vidro combinado (uso geral)					
6.1.1.2. Eletrodo de vidro separado (uso geral)					
6.1.1.3. Eletrodo usado apenas na faixa de pH das soluções teste < 9,18					
6.1.1.4. Eletrodo de vidro combinado (uso em soluções fortemente alcalinas)					
6.1.1.5. Eletrodo de vidro separado (uso em soluções fortemente alcalinas)					
6.1.1.6. Realiza ensaios na faixa de pH da solução teste $\geq 9,18$					
6.1.2. Eletrodo de referência					
6.1.2.1. Sistema de referência do eletrodo em uso: ☐ Ag/AgCl					
6.1.2.2. Utiliza outro sistema. Qual?					
6.2. Tipos de eletrólito e concentração				SIM	NÃO
6.2.1. Simples (KCl 3,0 mol/l)					
6.2.2. Outra concentração (qual?)					
6.2.3. Outro eletrólito (qual?)					
7. Qualificação - Ensaio de Desempenho					
7.1 Qualificação de Desempenho do Instrumento- Medidor					
7.1.1. Ensaio de desempenho do voltímetro através da avaliação do potencial elétrico					
Especificação para o erro permitido: máximo 1 mV					
Faixa	Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado pelo medidor de pH (modo direto)	Erro (mV)	Valor médio indicado pelo medidor de pH (modo 1000 M Ω)	Erro (mV)
± 0					
± 100					
± 200					
± 300					
± 400					
$\downarrow$					
± 1900					
7.1.2. Ensaio de desempenho do voltímetro através da simulação do pH					
Faixa	Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Valor médio indicado pelo medidor de pH (modo direto)	Erro (pH)	Valor médio indicado pelo medidor de pH (modo 1000 M Ω)	Erro (pH)
0					
1					
2					
$\downarrow$					
14					

(Continuação) Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

7.2. Ensaios de desempenho dos eletrodos						
7.2.1. Ensaio com soluções-tampão de elevada acidez ($\text{pH} \leq 3,78$ unidades)						
Variação de temperatura entre solução-tampão de calibração e solução-teste: $\pm 2^\circ\text{C}$						
Temperatura do ensaio: $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$			Tempo de resposta: < 30 s Leitura: 2 min			
$\Delta L_T: \pm 0,02$ unidades de pH			Reprodutibilidade: $\pm 0,11$ unidades de pH			
Soluções-tampão utilizadas	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Valor do pH indicado pelo medidor de pH	Média dos valores do pH indicado pelo medidor de pH	$\Delta L_T(\text{pH})$	Erro (pH)	
Oxalato 1	$2,00 \pm 0,02$					
Oxalato 2						
Oxalato 3						
Citrato 1	$3,656 \pm 0,007$					
Citrato 2						
Citrato 3						
Solução-controle R1 (Tartarato $\text{pH} = 3,63$ unidades)						
Tartarato 1	$3,636 \pm 0,007$					
Tartarato 2						
Tartarato 3						
7.2.2. Ensaio com soluções-tampão com valores de $\text{pH} > 3,80$ até 9,00 unidades						
Variação de Temperatura entre solução-tampão de calibração e solução-teste: $\pm 2^\circ\text{C}$						
Temperatura do ensaio: $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$			Tempo de resposta: < 30 s Leitura: 2 min			
$\Delta L_T: \pm 0,02$ unidades de pH			Reprodutibilidade: $\pm 0,11$ unidades de pH			
Soluções-tampão utilizadas	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Valor do pH indicado pelo medidor de pH	Média dos valores do pH indicado pelo medidor de pH	$\Delta L_T(\text{pH})$	Erro (pH)	
Ftalato 1	$4,01 \pm 0,020$					
Ftalato 2						
Ftalato 3						
Ftalato valor indicado (mV)						
Fosfato 1	$7,00 \pm 0,020$					
Fosfato 2						
Fosfato 3						
Fosfato Valor indicado (mV)						
Fosfato 1	$7,416 \pm 0,007$					
Fosfato 2						
Fosfato 3						
Ensaios com solução-controle C1						
Solução-tampão utilizada	Valor do pH indicado pelo medidor de pH	Média dos valores indicado pelo medidor de pH	Diluição da solução-tampão: 1/10 em H_2O destilada		Especificação: $7,06 \pm 0,01$	
			Valor do pH indicado pelo medidor de pH	Média dos valores indicado pelo medidor de pH	$\Delta L_T(\text{pH})$	Erro (pH)
Fosfato equimolar	$6,860 \pm 0,010$					
Fosfato equimolar						
Fosfato equimolar						

(Continuação) Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

7.2.3. Ensaios com soluções-tampão com valores de pH $\geq 9,180$						
Variação de Temperatura entre solução-tampão de calibração e amostra teste: $\pm 1^\circ\text{C}$						
Temperatura do ensaio $24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$			Tempo de resposta: $< 30\text{ s}$ Leitura: 2 min			
ΔL_T : $\pm 0,02$ unidades de pH			Reprodutibilidade: $\pm 0,11$ unidades de pH			
Soluções-tampão utilizadas	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Valor do pH indicado pelo medidor de pH	Média dos valores do pH indicado pelo medidor de pH	$\Delta L_T(\text{pH})$	Erro (pH)	
Borato 1	$9,180 \pm 0,015$					
Borato 2						
Borato 3						
Borato Valor indicado (mV)						
Carbonato 1	$10,01 \pm 0,020$					
Carbonato 2						
Carbonato 3						
Hidróxido de sódio 1	$12,888 \pm 0,020$					
Hidróxido de sódio 2						
Hidróxido de sódio 3						
Hidróxido de sódio-valor indicado (mV)						
Solução- controle R2 (Fosfato pH= 11,43 unidades)						
Fosfato 1	$11,438 \pm 0,010$					
Fosfato 2						
Fosfato 3						
7.2.4. Sensibilidade do eletrodo (%)						
$\Delta E =$ mV	$\Delta \text{pH} =$	$T =$ $^\circ\text{C}$	$S = \Delta E \cdot 100 / [\Delta \text{pH} \cdot 0,1984 (273,16 + T)] =$ mV			
7.2.5. Sensibilidade do eletrodo em unidades de pH						
$S = \Delta \text{pH} \text{ prático} / \Delta \text{pH} \text{ teórico} =$			$T =$ $^\circ\text{C}$			
7.2.6. Potencial assimétrico do eletrodo - pH = 7						
$(E_{\text{pH}7}) =$ mV						
7.3. Ensaio de desempenho do sensor de temperatura						
Faixa de temperatura avaliada ($^\circ\text{C}$)	Valor da temperatura indicado no instrumento padrão ($^\circ\text{C}$)	Valor da temperatura indicado pelo medidor de pH 1ª série de leituras ($^\circ\text{C}$)	Valor da temperatura indicado pelo medidor de pH 2ª série de leituras ($^\circ\text{C}$)	Valor da temperatura indicado pelo medidor de pH 3ª série de leituras ($^\circ\text{C}$)	Média das leituras da temperatura ($^\circ\text{C}$)	Erro ($^\circ\text{C}$)

(Continuação) Roteiro de avaliação criado para qualificação do medidor de pH.

8. Parecer		
8.1.Avaliação parcial	Em conformidade	Não- conforme
Sistema de eletrodos		
Medidor		
Sistema de tampão		
Sensor temperatura		
Ausência do manual		
Documentação		
8.2.Avaliação Final		
Justificativa para ensaios adicionais:		
Observações finais:		
9. Finalização do documento		
Nome:	Data:	Assinatura:
10. Lista de instrumentos e abreviaturas		
10.1.Instrumentos necessários:	10.2.Abreviaturas e definições:	
-Simulador de pH -Banho termostatzado -Termômetro	- ΔL_T (pH): diferença de leituras nas medições em triplicata - Valor estabelecido no instrumento simulador (mV e pH): corresponde ao valor convencionado como verdadeiro para medições da diferença de potencial. - Valor do pH da solução-tampão (a 25°C): corresponde ao valor convencionado como verdadeiro. - s: segundos - min: minutos - S: sensibilidade - MRC: material de referência certificado	



Figura 20 - Eletrodo combinado evidenciando a ausência de identificações.

Tabela 12 - Avaliação dos instrumentos correspondendo aos requisitos 1 e 2 do roteiro (1.1 a 2.12).

Requisitos	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	2.12
Atendido	3	0	10	10	10	8	10	3	4	5	10	10	10	10
Não atendido	7	10	0	0	0	2	0	7	6	5	0	0	0	0
total	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
% atendimento	30	0	100	100	100	80	100	30	40	50	100	100	100	100

Tabela 13 - Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 2 do roteiro (2.13 a 2.27).

Requisitos	2.13	2.14	2.15	2.16	2.17	2.18	2.19	2.20	2.21	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.27
Atendido	5	0	7	7	3	2	0	3	10	1	0	1	1	1	0
Não atendido	5	10	3	3	7	8	10	7	0	9	10	9	9	9	10
Total	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
% atendimento	50	0	70	70	30	20	0	30	100	10	0	10	10	10	0

Tabela 14 - Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 4 do roteiro (4.1 a 4.14).

Requisitos	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	4.13	4.14
Atendido	9	9	6	10	4	3	10	10	8	8	6	7	0	7
Não atendido	1	1	4	0	6	7	0	0	2	2	4	3	10	3
Total	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
% atendimento	90	90	60	100	40	30	100	100	80	80	60	70	0	70

Tabela 15 - Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 4 do roteiro (4.15 a 4.28).

Requisitos	4.15	4.16	4.17	4.18	4.19	4.20	4.21	4.22	4.23	4.24	4.25	4.26	4.27	4.28
Atendido	2	2	0	0	0	9	7	5	10	9	10	10	9	9
Não atendido	8	8	10	10	10	1	3	5	0	1	0	0	1	1
Total	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
% atendimento	20	20	0	0	0	90	70	50	100	90	100	100	90	90

Tabela 16 - Avaliação dos instrumentos correspondendo aos requisitos 4 e 5 do roteiro (4.29 a 5.2.3).

Requisitos	4.29	4.30	4.31	4.32	4.33	4.34	5.1.1	5.1.2	5.1.3	5.1.4	5.1.5	5.2.1	5.2.3
Atendido	0	9	1	0	3	0	2	6	6	5	2	0	0
Não atendido	10	1	9	10	7	10	4	0	0	1	4	6	6
Total	10	10	10	10	10	10	6	6	6	6	6	6	6
% atendimento	0	90	10	0	30	0	33.3	100	100	83.3	33,3	0	0

Tabela 17 - Avaliação dos instrumentos correspondendo ao requisito 6 do roteiro (6.1.1.1 a 6.1.2.2).

Requisitos	6.1.1.1	6.1.1.2	6.1.1.3	6.1.1.4	6.1.1.5	6.1.1.6	6.1.2.1	6.1.2.2
Atendido	10	0	2	0	0	8	10	0
Não atendido	0	10	8	10	10	2	0	10
Total	10	10	10	10	10	10	10	10
% atendimento	100	0	20	0	0	80	100	100

4.4.2 Avaliação de Desempenho dos Medidores de pH (Medições)

Visando verificar a aplicabilidade do roteiro proposto, foi realizado um estudo de casos utilizando a amostra constituída de dez medidores. Os resultados obtidos são mostrados na seqüência. Os limites estabelecidos como referência para determinar os valores não-conformes para o desempenho eletrônico do medidor e desempenho dos eletrodos, foram extraídos das normas ASTM E 70, DIN 19268, JIS Z 8805 e NBR 7353 e encontram-se especificados nas tabelas 18 e 20.

4.4.2.1 Instrumento 1

O instrumento 1 não permitiu avaliação mostrando inviável o seu ajuste. Logo, o equipamento foi retirado e indicado para manutenção.

4.4.2.2 Instrumento 2

Para esse instrumento, realizaram-se medidas na faixa compreendendo de 0 a 1000 mV, nos modos direto e 1000 M Ω , polaridades positiva e negativa. Constatou-se que na determinação do potencial, 15 medições (68,1%) mostraram-se fora dos limites prescritos pelas normas acima mencionadas que se referem a 1 mV por incremento. Em 12 determinações (54,5%), os dados discordaram da especificação do próprio fabricante, que se refere a ± 2 mV. O equipamento apresentou 5 determinações (41,6%) fora dos limites de 1 mV na avaliação do potencial até ± 500 mV como prescrito na norma JIS Z 8805. A tabela 18 mostra os erros nas medições da diferença de potencial (mV). As figuras 21 e 22 ilustram a distribuição dos erros registrados nos testes no modo direto, tensão positiva e negativa, respectivamente. A distribuição dos erros registrados no modo 1000 M Ω encontram-se nas figuras 23 e 24.

Para o equipamento 2, a avaliação da medição do pH com soluções-tampão mostrou que sete medidas (70%) não reproduziram o valor convencional e apresentaram variações fora dos parâmetros estabelecidos nas normas (ASTM, 2002; ABNT,1989). A tabela 20 evidencia os erros encontrados com o uso das soluções-tampão. Os valores das medições

realizados com o uso da solução controle C1 encontram-se na tabela 21. O índice da sensibilidade do eletrodo, obtido de acordo com o item 2.15, corresponde a 0,93 unidades.

4.4.2.3 Instrumento 3

Analogamente ao equipamento 1, o terceiro equipamento demonstrou-se inadequado para análise, pois o sistema não se estabilizou para realização das medidas.

4.4.2.4 Instrumento 4

As medições do potencial (mV) para o instrumento 4 foi realizada na faixa correspondente a ± 600 mV. Os resultados dos testes no modo direto e no modo 1000 M Ω , polaridades positiva e negativa, mostraram que os erros registrados estão dentro dos limites estabelecidos em norma (1mV por incremento). Os erros observados nas medições da diferença de potencial são mostrados na tabela 18 e a distribuição dos erros encontrados, considerando a polaridade e tipo de teste, são mostrados nas figuras 21, 22, 23 e 24.

Nos testes usando soluções-tampão, os resultados mostraram que 8 determinações (80%) não reproduziram o valor de pH convencional, sendo o maior erro registrado de 1,58 unidades para a solução-tampão com pH igual a $9,184 \pm 0,015$ a 25°C. Em 4 determinações (40%), a variação de leitura nas determinações em triplicata mostraram-se acima de 0,02 como determina a norma ASTM E 70. A tabela 20 ilustra os erros encontrados. O resultado obtido com o uso da solução controle C1 encontra-se na tabela 21. O índice de sensibilidade do eletrodo, obtido de acordo com o item 2.15, em porcentagem, correspondeu a 98,23% e 0,62 unidades, para valores de pH medidos no instrumento. O potencial assimétrico registrado ficou em -2,15 mV.

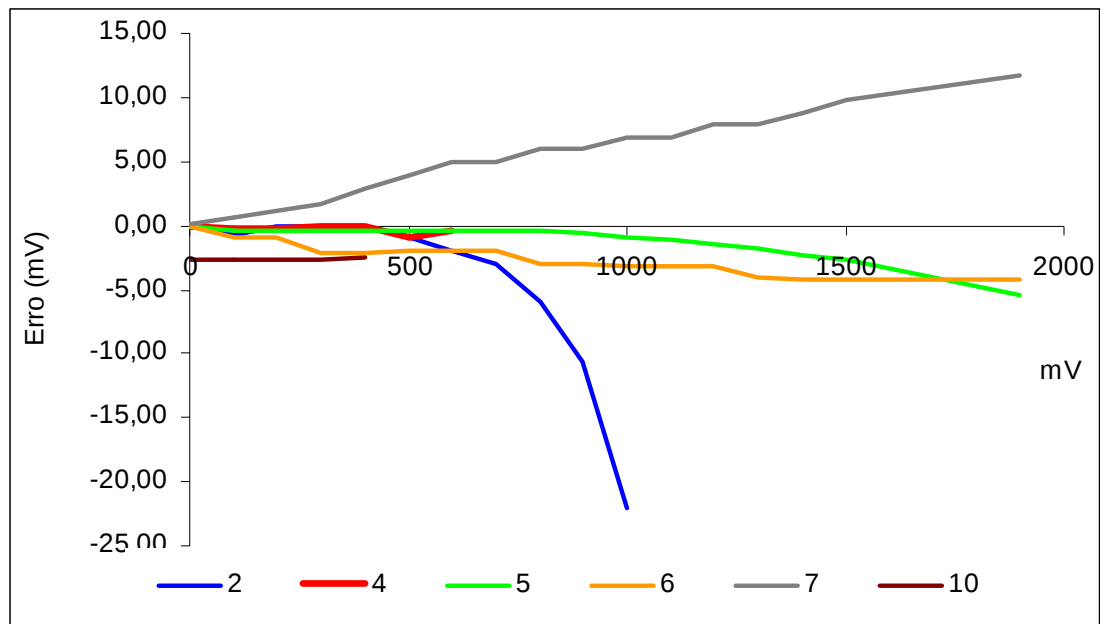


Figura 21 - Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto, tensão positiva, referentes aos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7 e 10.

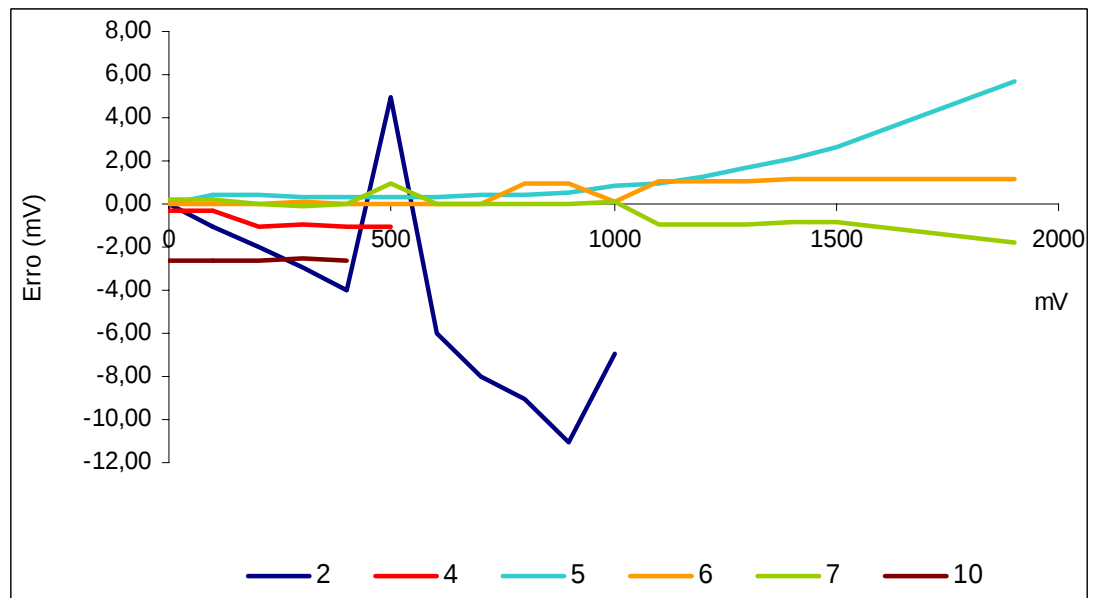


Figura 22 - Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto, tensão negativa, referente aos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7 e 10.

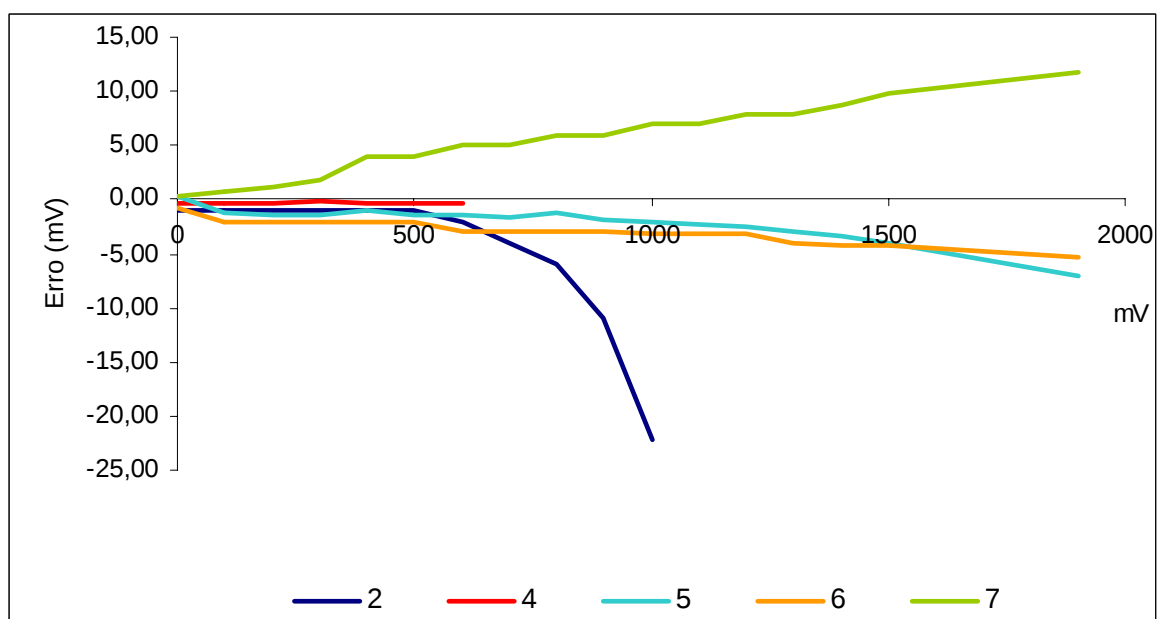


Figura 23- Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo 1000 M Ω, tensão positiva, referentes aos instrumentos 2, 4, 5, 6, e 7.

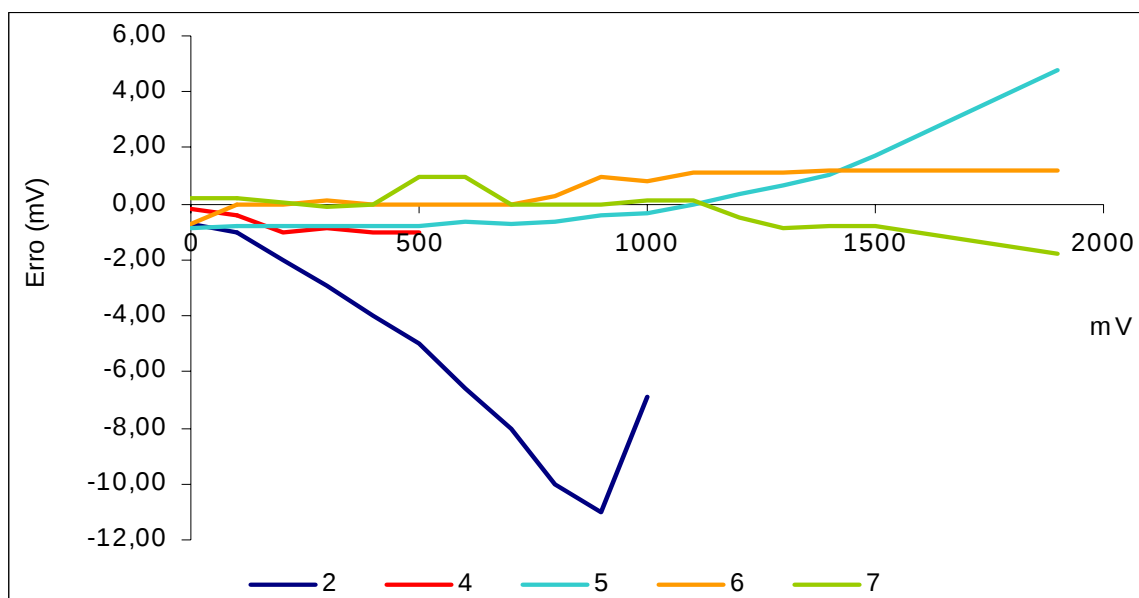


Figura 24- Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo 1000 M Ω, tensão negativa, referentes aos instrumentos 2, 4, 5, 6, e 7.

4.4.2.5 Instrumento 5

As medições de potencial (mV) para o instrumento 5 correspondem à faixa de ± 1900 mV. Os resultados mostraram que em 18 determinações (52,9%), considerando os modos direto e com $1000\text{ M}\Omega$, polaridades negativa e positiva, os valores determinados extrapolam os limites estabelecidos em norma. Para o potencial correspondendo a ± 500 mV, de acordo com a norma JIS Z 8805, apenas 4 determinações (33,3%) mostraram-se fora dos limites de 1 mV estabelecido. Os erros observados nas medições da diferença de potencial são mostrados na tabela 18 e a distribuição dos erros encontrados, no modo direto, tensões positiva e negativa, encontram-se nas tabelas 21 e 22. Para o modo $1000\text{ M}\Omega$, ambas as polaridades de tensão, os erros encontram-se ilustrados nas figuras 23 e 24.

Nos testes com soluções-tampão, os resultados mostraram que uma determinação (10%) não reproduziu o valor de pH convencional dentro dos limites estabelecidos pelas normas ASTM E 70 e NBR 7353 e 3 determinações (30%) mostraram variações na leitura em triplicata superior ao valor determinado em normas. A tabela 20 mostra os erros encontrados e os resultados obtidos com o uso da solução controle C1 encontram-se na tabela 21. A sensibilidade do eletrodo em relação ao potencial medido (%) correspondeu a 95,14% e uma unidade de pH para valores de pH medidos no instrumento. O potencial assimétrico registrado foi de - 5 mV.

4.4.2.6 Instrumento 6

A medição do potencial para o instrumento 6 foi realizada na faixa correspondente a ± 1900 mV. Os registros de dados de ensaio mostraram que no total, considerando os testes nos modos direto e $1000\text{ M}\Omega$, polaridades positiva e negativa, 21 determinações (61,7%) ficaram fora dos limites prescritos em normas. Para a faixa de até ± 500 mV, os dados de ensaio mostraram 5 determinações (41,6%) fora dos limites estabelecidos na norma JIS Z 8805. Os erros observados nas medições da diferença de potencial são mostrados na tabela 18 e a distribuição dos erros encontrados no modo direto encontram-se nas figuras 21 e 22 e no modo $1000\text{ M}\Omega$ nas figuras 23 e 24.

Nos testes usando soluções-tampão, os resultados mostraram que para 2 determinações (20%) não ocorreu reprodução do valor de pH convencional e houve variações nas determinações em triplicata fora dos limites estabelecidos nas normas. A tabela 20 mostra

os erros encontrados para as 10 soluções utilizadas nos ensaios e a tabela 21 ilustra o comportamento frente à solução controle C1. A sensibilidade do eletrodo em relação ao potencial medido, percentualmente, correspondeu a 99,00%, sendo este valor correspondente a uma unidade de pH em valor relativo. O potencial assimétrico registrado foi de + 5 mV.

4.4.2.7 Instrumento 7

Nas medições de diferença de potencial (mV), na faixa correspondendo a ± 1900 mV para o instrumento 7, constatou-se que em 16 determinações (47%), considerando ambas as polaridades no modo direto quanto com $1000\text{ M}\Omega$, mostraram-se fora dos limites prescritos nas normas ASTM E 70, DIN 19268, JIS Z 8805 e NBR 7353. Para a faixa prescrita na norma JIS Z 8805 (± 500 mV), apenas 5 determinações (41,6%) mostraram-se fora dos limites estabelecidos. Os erros observados nas medições da diferença de potencial encontram-se na tabela 18. A ilustração dos erros registrados no modo direto encontram-se nas figuras 21 e 22 e no modo $1000\text{ M}\Omega$ encontram-se nas figuras 23 e 24.

Nas medições de pH utilizando soluções-tampão, 5 determinações (50%) não reproduziram o valor convencional de pH e uma apresentou variação nas determinações em triplicata fora dos limites estabelecidos em normas. Os dados medidos são ilustrados na tabela 20. O resultados referentes aos ensaios com a solução controle C1 encontram-se na tabela 21. A sensibilidade do eletrodo em relação ao potencial medido ficou em 96,45% e em uma unidade de pH para valores de pH medidos no instrumento. O potencial assimétrico registrado foi de + 4,80 mV.

4.4.2.8 Instrumento 8

Para o instrumento 8, as medições do potencial (mV) correspondendo a ± 1900 mV, especificada pelo fabricante, evidenciaram que em 33 (97%) das determinações, considerando tipo de teste, modos direto e $1000\text{ M}\Omega$ e polaridades, os valores mostraram-se fora dos limites estabelecidos em normas. Os erros observados nas medições da diferença de potencial são mostrados na tabela 18 e a distribuição dos erros encontrados, considerando a polaridade e tipo de teste ilustram-se na figura 25. O instrumento 8, apresentou índice de erros elevado na avaliação da diferença de potencial (mV,) tanto no modo direto quanto com a utilização de

resistência de 1000 M Ω , não permitindo comparação com os demais instrumentos no mesmo gráfico. Desta forma, a figura 25 ilustra os erros registrados para este instrumento.

Nos testes com soluções-tampão, 5 medições (50%) não reproduziram o valor de pH convencional e 2 (20%) mostraram variações nas determinações em triplicata fora das especificações. A tabela 20 mostra os erros encontrados nas medições com as soluções-tampão e a tabela 21 ilustra os resultados obtidos nos testes com a solução controle C1. O valor para sensibilidade do eletrodo em relação ao potencial medido correspondeu percentualmente a 99,27% e em unidades de pH a 1,02. O potencial assimétrico registrado foi de + 3,5 mV.

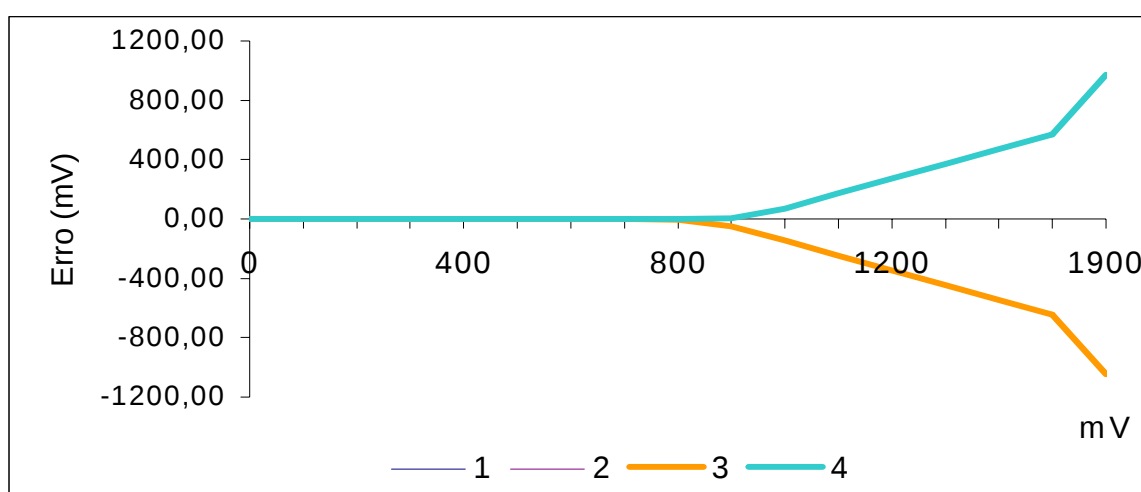


Figura 25 - Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo direto (1 tensão positiva e 2 tensão negativa) e modo 1000 M Ω (3 tensão positiva e 4 tensão negativa), referentes ao instrumento 8.

4.4.2.9 Instrumento 9

Para o instrumento 9 a avaliação eletrônica foi realizada mediante ensaio de medição do potencial em pH por simulação de valores, pois o medidor não apresenta escala de tensão que permita leituras em mV. Na avaliação da resposta em pH no modo direto, na faixa especificada pelo fabricante, usando simulador de pH/mV, os registros mostraram alterações com valores compreendidos entre 0,001 e 0,022 e no modo 1000 M Ω as alterações registradas ficaram entre 0,017 e 0,422, como ilustra a tabela 19.

Nos testes utilizando soluções-tampão, uma determinação (10%) não reproduziu o valor de pH convencional e 2 determinações (20%) mostraram variações nas leituras em triplicata superior ao prescrito nas normas ASTM E 70 e NBR 7353. A tabela 20 ilustra os

erros encontrados nesse ensaio e a tabela 21 mostra os valores para os testes com a solução controle C1. A sensibilidade do eletrodo, por unidade de pH, correspondeu a 0,99 unidades.

4.4.2.10 Instrumento 10

Os resultados das medições de diferença de potencial (mV) no instrumento 10, na faixa abrangendo ± 400 mV (especificada pelo fabricante), mostraram que tanto no modo direto quanto no modo 1000 M Ω , polaridades positiva e negativa, em 5 determinações (100%), extrapolaram os limites estabelecidos nas normas. A distribuição dos erros no modo direto, nas duas polaridades, encontram-se ilustrados nas figuras 21 e 22. A figura 26 ilustra os erros nas medições da diferença de potencial no modo 1000 M Ω , visto que os elevados desvios impossibilitaram comparação com os demais instrumentos na mesma figura.

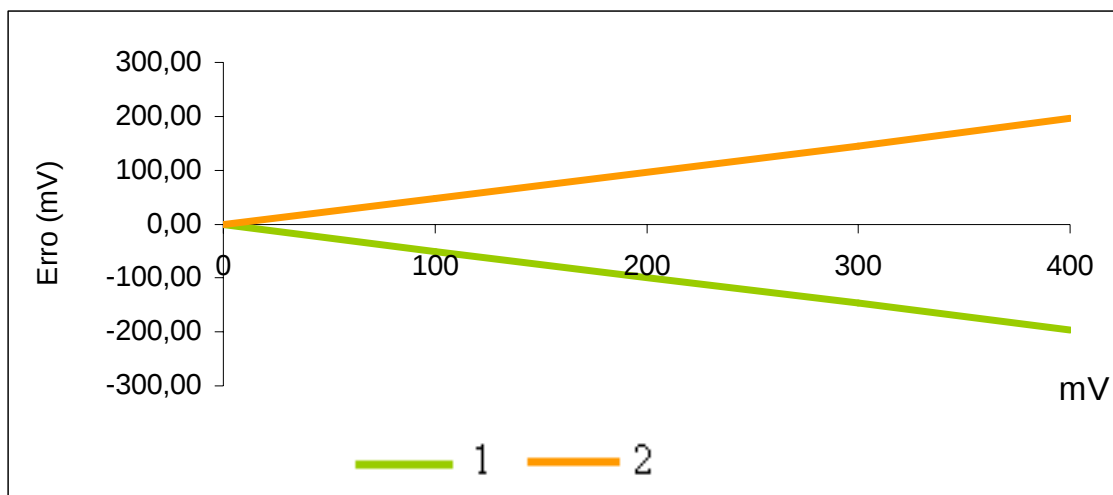


Figura 26 - Gráfico do erro obtido nas medições da diferença de potencial (mV), modo 1000 M Ω , tensão positiva (1) e negativa (2) referentes ao instrumento 10.

Este equipamento não permitiu calibração com soluções-tampão. Por este motivo, considerando as alterações nas medições do potencial (mV), optou-se por fazer a avaliação da diferença de potencial por simulação de pH na faixa especificada pelo fabricante. Constatou-se que no modo direto os erros ficaram entre 0,001 e 0,033 unidades de pH e no modo 1000 M Ω os erros registrados ficaram entre 0,030 e 3,543 unidades de pH. Os erros registrados estão indicados na tabela 19.

Na tabela 18 ilustram-se os erros em mV apresentados pelos instrumentos por incremento avaliado, com aplicação de tensão com polaridades positiva e negativa, tanto no

Tabela 18 - Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 na avaliação do desempenho eletrônico (mV).

Valor estabelecido no instrumento Simulador (mV)	Instrumentos													
	2		4		5		6		7		8		10	
	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ
+0,0084	0,00	-1,00	-0,04	-0,31	-0,01	0,38	0,00	-0,70	0,19	0,19	1,46	-0,34	-2,61	-1,38
+0,0079	0,00	-0,70	-0,27	-0,21	-0,01	-0,84	0,00	-0,70	0,19	0,19	1,49	-0,61	-2,55	-1,37
+100,0175	-0,70	-1,00	-0,25	-0,32	-0,42	-1,12	-1,00	-2,00	0,68	0,68	1,62	-0,52	-2,62	-50,15
-100,0023	-1,00	-1,00	-0,30	-0,40	0,40	-0,76	0,00	0,00	0,20	0,20	1,44	-0,30	-2,61	47,17
+200,0458	-2,00	-1,00	-0,31	-0,38	-0,48	-1,48	-1,00	-2,00	1,15	1,15	1,72	-0,48	-2,61	-98,85
-200,0311	-2,00	-2,00	-1,00	-1,00	0,40	-0,80	0,00	0,00	0,03	0,03	1,43	-0,17	-2,60	95,60
+300,0786	-0,10	-1,10	-0,10	-0,10	-0,35	-1,51	-2,10	-2,10	1,72	1,72	1,82	-0,41	-2,58	-146,85
-300,0650	-2,90	-2,90	-0,90	-0,90	0,30	-0,77	0,10	0,10	-0,13	-0,13	1,46	0,40	-2,60	144,10
+400,0519	-0,10	-1,10	-0,10	-0,40	-0,35	-0,92	-2,10	-2,10	2,90	3,90	2,18	-0,25	-2,55	-195,12
-400,0392	-4,00	-4,00	-1,00	-1,00	0,27	-0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,67	-2,50	193,20
+500,0104	-1,00	-1,00	-1,00	-0,30	-0,34	-1,41	-2,00	-2,00	4,00	4,00	2,49	-0,04	-	-
-499,9988	5,00	-5,00	-1,00	-1,00	0,27	-0,80	0,00	0,00	1,00	1,00	1,57	0,93	-	-
+600,0358	-2,00	-2,00	-0,40	-0,40	-0,40	-1,37	-2,00	-3,00	5,00	5,00	2,93	0,23	-	-
-600,0255	-6,00	-6,60	-	-	0,33	-0,67	0,00	0,00	0,00	1,00	1,66	1,23	-	-
+700,0163	-3,00	-4,00	-	-	-0,48	-1,62	-2,00	-3,00	5,00	5,00	2,98	0,88	-	-
-700,0065	-8,00	-8,00	-	-	0,37	-0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	1,81	1,64	-	-
+800,0174	-6,00	-6,00	-	-	-0,48	-1,28	-3,00	-3,00	6,00	6,00	-0,02	-2,65	-	-
-800,0083	-9,00	-10,00	-	-	0,47	-0,63	1,00	0,30	0,00	0,00	2,04	1,87	-	-

O valor estabelecido no instrumento simulador (mV) corresponde ao valor convencionado como verdadeiro. Os dados em negrito representam os valores que estão acima de 1 mV.

(Continuação) Tabela 18-Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 na avaliação do desempenho eletrônico (mV).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Instrumentos													
	2		4		5		6		7		8		10	
	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ	Modo Direto	Modo 1000 MΩ
+900,0470	-10,70	-11,00	-	-	-0,65	-1,85	-3,00	-3,00	6,00	6,00	-49,38	-47,41	-	-
-900,0379	-11,00	-11,00	-	-	0,50	-0,43	1,00	1,00	0,00	0,00	2,50	2,50	-	-
+1000,1136	-22,10	-22,10	-	-	-0,88	-2,01	-3,10	-3,10	6,90	6,90	-148,05	-145,98	-	-
-1000,1045	-6,90	-6,90	-	-	0,80	-0,30	0,10	0,80	0,10	0,10	71,20	71,20	-	-
+1100,1245	-	-	-	-	-1,06	-2,19	-3,10	-3,10	6,90	6,90	-247,72	-245,62	-	-
-1100,1155	-	-	-	-	0,98	-0,02	1,10	1,10	-0,90	0,10	171,22	171,22	-	-
+1200,1469	-	-	-	-	-1,41	-2,61	-3,10	-3,10	7,90	7,90	-347,51	-345,45	-	-
-1200,1373	-	-	-	-	1,27	0,37	1,10	1,10	-0,90	-0,50	271,24	271,24	-	-
+1300,1469	-	-	-	-	-1,78	-2,98	-4,10	-4,10	7,90	7,90	371,24	-445,28	-	-
-1300,1374	-	-	-	-	1,67	0,67	1,10	1,10	-0,90	-0,90	371,24	371,24	-	-
+1400,1612	-	-	-	-	-2,36	-3,43	-4,20	-4,20	-0,80	8,80	-547,29	-545,29	-	-
-1400,1506	-	-	-	-	2,08	1,05	1,20	1,20	-0,80	-0,80	471,25	471,25	-	-
+1500,1979	-	-	-	-	-2,63	-3,93	-4,20	-4,20	9,80	9,80	-647,30	-645,33	-	-
-1500,1869	-	-	-	-	2,59	1,72	1,20	1,20	-0,80	-0,80	571,29	571,29	-	-
+1900,2581	-	-	-	-	-5,49	-7,06	-4,30	-5,30	11,70	11,70	-1047,36	-1045,39	-	-
-1900,0000	-	-	-	-	5,65	4,75	1,20	1,20	-1,80	-1,80	971,35	971,35	-	-

O valor estabelecido no instrumento simulador (mV) corresponde ao valor convencionado como verdadeiro.

Os dados em negrito representam os valores que estão acima de 1 mV especificado em normas.

modo direto quanto com resistência de 1000 M Ω . Os valores são apresentados apenas nas faixas correspondentes às especificações dos fabricantes e os dados em negrito representam valores acima do estabelecido (ASTM, 2002; ABNT, 1989; DIN, 1985; JIS, 1989). Na tabela 19 apresentam-se os erros registrados pelos equipamentos 9 e 10 nas medições do potencial através da simulação de pH.

Para o instrumento 9, a simulação foi utilizada tendo em vista a impossibilidade de realizar medições de diferença de potencial (escala em mV). Para o instrumento 10, o procedimento foi adotado considerando que o instrumento não permitiu calibração para medições da diferença de potencial (em unidades de pH) utilizando soluções-tampão.

Tabela 19 - Erros observados nas medições da diferença de potencial (pH) para os instrumentos 9 e 10 através da simulação do eletrodo.

Faixa em pH	Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Instrumentos			
		9	9	10	10
		Modo Direto	Modo 1000 M Ω	Modo Direto	Modo 1000 M Ω
0	-0,003 $\pm$ 0,031	0,016	0,390	0,033	3,543
1	0,997 $\pm$ 0,027	-0,017	0,316	0,033	3,016
2	1,997 $\pm$ 0,026	-0,011	0,263	0,033	2,513
3	2,998 $\pm$ 0,021	-0,008	0,199	0,022	2,002
4	3,998 $\pm$ 0,021	-0,008	0,148	0,022	1,502
5	4,999 $\pm$ 0,013	-0,001	0,084	0,021	0,994
6	5,999 $\pm$ 0,013	-0,001	0,017	0,011	0,487
7	7,000 $\pm$ 0,013	0,000	-0,043	0,000	-0,030
8	8,001 $\pm$ 0,016	0,009	-0,091	-0,001	-0,531
9	9,001 $\pm$ 0,013	0,009	-0,154	-0,011	-1,031
10	10,001 $\pm$ 0,013	0,016	-0,217	-0,011	-1,531
11	11,001 $\pm$ 0,026	0,019	-0,251	-0,011	-2,028
12	12,001 $\pm$ 0,031	0,022	-0,298	-0,021	-2,518
13	13,002 $\pm$ 0,031	0,018	-0,365	-0,022	-3,042
14	14,002 $\pm$ 0,026	0,016	-0,422	-0,022	-3,535

O valor estabelecido no instrumento simulador (pH), corresponde ao valor convencionado como verdadeiro. Os dados em negrito representam os valores em pH que estão acima do valor de pH estabelecido como verdadeiro (BS, 1993).

Na tabela 20, são mostradas as soluções utilizadas como testes, erros registrados na medição da diferença de potencial (pH) e a variação observada nas medições em triplicata,

Tabela 20 - Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 nas medições da diferença de potencial (pH) utilizando soluções-tampão.

Solução- teste	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Instrumentos													
		2		4		5		6		7		8		9	
		Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)	ΔL_T (pH)
ST1	2,000 $\pm$ 0,020	0,16	0,04	0,00	0,01	-0,06	0,01	-0,05	0,00	0,08	0,00	-0,05	0,02	0,09	0,02
ST2	3,656 $\pm$ 0,007	0,09	0,01	0,12	0,03	0,00	0,04	0,00	0,01	0,05	0,00	-0,09	0,02	0,08	0,01
ST3	4,010 $\pm$ 0,020	0,13	0,02	0,04	0,00	-0,03	0,02	-0,05	0,03	0,01	0,00	-0,14	0,00	0,01	0,01
ST4	7,000 $\pm$ 0,020	-0,06	0,04	-1,08	0,06	0,00	0,04	-0,01	0,01	0,05	0,01	-0,08	0,00	-0,01	0,02
ST5	7,416 $\pm$ 0,007	0,24	0,20	-0,50	0,02	0,08	0,01	0,08	0,02	0,15	0,03	-0,02	0,02	0,01	0,01
ST6	9,184 $\pm$ 0,015	0,21	0,03	1,58	0,14	-0,06	0,02	-0,02	0,01	-0,15	0,02	-0,15	0,02	-0,07	0,01
ST7	10,010 $\pm$ 0,020	0,12	0,12	0,46	0,02	0,00	0,03	0,02	0,00	0,05	0,00	-0,11	0,03	-0,08	0,00
ST8	12,888 $\pm$ 0,020	-0,03	0,03	-0,20	0,06	-0,04	0,02	-0,19	0,00	0,24	0,01	-0,35	0,02	-0,32	0,03
STC1	7,060 $\pm$ 0,010	-0,06	0,09	-1,03	0,01	-0,04	0,03	-0,05	0,05	-0,13	0,02	-0,14	0,01	-0,09	0,00
STR1	3,636 $\pm$ 0,007	0,12	0,00	0,09	0,01	0,01	0,01	-0,04	0,02	0,01	0,02	-0,12	0,01	0,04	0,00
STR2	11,438 $\pm$ 0,010	0,12	0,09	0,25	0,01	0,19	0,00	0,12	0,02	0,42	0,01	-0,06	0,06	-0,09	0,03

Os dados em negrito, na coluna erros, representam os valores de erros que estão acima de 0,11 unidades de pH ,conforme especificado na norma ASTM E 70 e na coluna ΔL_T (pH), diferença de leitura em triplicata, representam os valores acima de 0,02 unidades de pH especificado na mesma norma para a variação entre alíquota.

Valor do pH da solução-tampão (a 25°C): valor convencionado como verdadeiro.

apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9, quando submetidos à avaliação com o uso das respectivas soluções-tampão com valores de pH determinados.

4.4.2.11 Valores obtidos nas medições da diferença de potencial (pH) nos ensaios com os instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 utilizando a solução-controle C1.

Na tabela 21, ilustram-se os valores esperados e obtidos e as variações observadas nas medições em triplicatas, apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 quando submetidos aos testes utilizando a solução-tampão controle C1. Para 4 equipamentos, os valores obtidos não contemplam o valor nominal esperado (7,050 a 7,070).

Tabela 21 - Erros apresentados pelos instrumentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 com uso de solução-tampão controle C1.

Instrumentos	Solução-controle C1	
	Valor nominal do pH a 25°C	Resultados (valor do pH indicado no medidor)
2	7,060 ± 0,010	7,00 ± 0,11
4	7,060 ± 0,010	6,03 ± 0,01
5	7,060 ± 0,010	7,02 ± 0,04
6	7,060 ± 0,010	7,01 ± 0,07
7	7,060 ± 0,010	6,93 ± 0,02
8	7,060 ± 0,010	6,92 ± 0,01
9	7,060 ± 0,010	6,97 ± 0,00

O valor do pH da solução-controle a 25°C corresponde ao valor que deverá ser fornecido pelo instrumento quando submetida à leitura uma solução obtida da diluição do tampão com pH igual a 6,860 diluído na proporção de 1:10 com água destilada. As faixas em negrito não contemplam os valores esperados que corresponde ao valor nominal de pH a 25°C.

4.4.2.12 Comparação do erro médio registrado nas medições da diferença de potencial (pH) das soluções ST1 a ST8 e STR1 e STR2 utilizando os equipamentos 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

Com a média dos erros obtidos nas medições utilizando as soluções-tampão com 10 diferentes valores de pH, considerando o valor de 0,11 unidades de pH estabelecido nas normas ASTM E 70 e NBR 7353, elaborou-se um gráfico para evidenciar em que faixa (valor do pH da solução medida) os erros foram mais divergentes. Os valores de pH e

soluções correspondentes estão identificados na legenda da própria figura. Os resultados são ilustrados na figura 27.

Os valores obtidos nas medições, utilizando as soluções-tampão identificadas de ST1 a ST8 e STR1 e STR2, indicam que a solução de pH igual a 7,00 e 9,18 apresentaram os maiores erros, considerando a média dos resultados obtidos comparados com o valor de 0,11 unidades de pH estabelecidos em normas. Na tabela 20, ilustram-se os erros ocorridos nos testes.

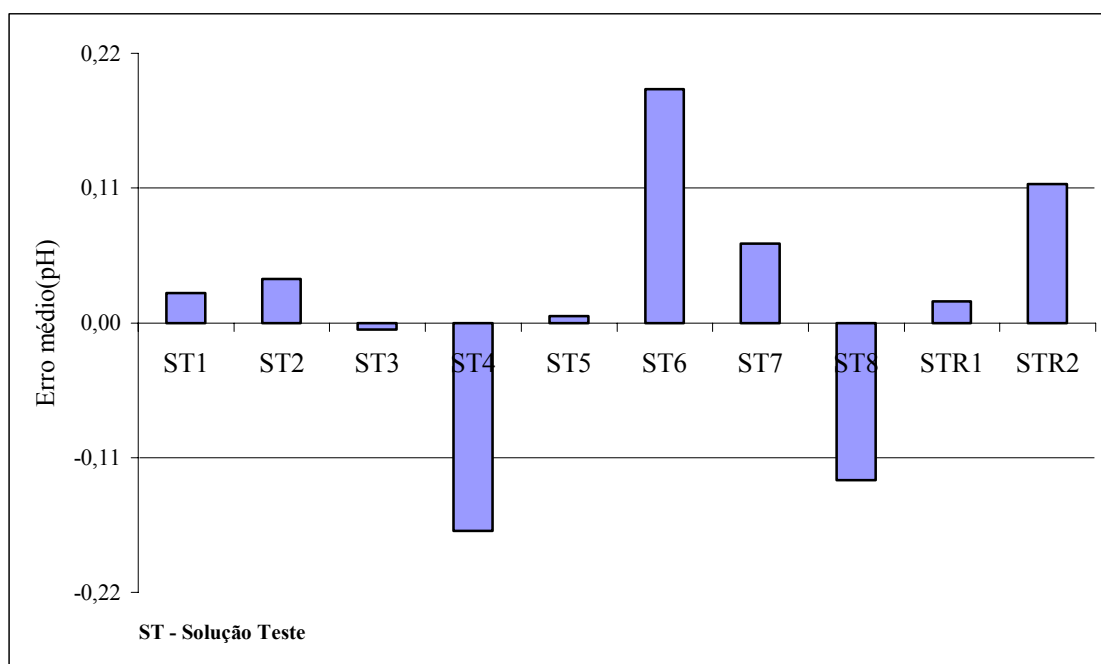


Figura 27-Erro médio apresentado nos valores de pH, em unidades de pH, para as soluções submetidas aos testes. O erro foi calculado a partir dos valores de pH obtidos na medição usando as ST (soluções-teste). Valores de pH das soluções-tampão usadas como ST: (ST1= $2,000 \pm 0,020$); (ST2= $3,656 \pm 0,007$); (ST3= $4,010 \pm 0,020$); (ST4= $7,000 \pm 0,020$); (ST5= $7,416 \pm 0,007$); (ST6= $9,184 \pm 0,015$); (ST7= $10,010 \pm 0,020$); (ST8= $12,888 \pm 0,020$); (STR1= $3,636 \pm 0,007$); (STR2= $11,438 \pm 0,010$).

4.5 AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA

Alguns componentes da amostra de testes não permitiram que a avaliação dos sensores de temperatura fosse realizada por motivos diversos, como ilustra a tabela 22. Em três instrumentos, foi possível a avaliação do sensor de temperatura.

Observou-se para o instrumento 5 uma diferença máxima de $0,7^{\circ}\text{C}$ na faixa de 50°C e para o instrumento 8 um erro máximo de $-5,1^{\circ}\text{C}$ na faixa de 70°C , sendo que os respectivos

fabricantes não especificam a exatidão para os valores de temperatura obtidos com seus sensores.

O fabricante do instrumento 6 especifica $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e todas as medições mostraram-se dentro da faixa especificada. Os resultados dos testes são mostrados na tabela 23.

Tabela 22 - Justificativa da não-avaliação dos sensores de temperatura.

Instrumento	Resultado
1	Não permitiu realização dos testes por falta de estabilização do equipamento
2	Não permitiu realização dos testes, visto que não mostra dados de temperatura no visor do instrumento
3	Não possui sensor de temperatura
4	Tipo de sensor acoplado em outros recursos do medidor não permite avaliação
7	O fabricante do instrumento não forneceu a especificação da sonda utilizada no seu instrumento e no manual de uso também não contém nenhum dado sobre o sensor
9	Não possui sensor de temperatura
10	O sensor não funciona (não responde)

Tabela 23 - Resultado dos testes com os sensores de temperatura nos instrumentos 5, 6 e 8.

Instrumentos	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Média ($^{\circ}\text{C}$)
5	10,00	9,93
	20,00	20,10
	25,00	25,00
	30,00	29,90
	50,00	49,30
6	10,00	10,00
	25,00	25,00
	50,00	50,10
	80,00	80,40
	100,00	99,70
8	10,00	14,30
	20,00	20,80
	25,00	24,77
	50,00	49,03
	70,00	64,90

5 DISCUSSÃO

Discutem-se neste capítulo a metodologia desenvolvida, o roteiro proposto, a pesquisa diagnóstica, avaliação dos manuais e os resultados dos testes realizados na amostra. Por tratar-se de uma metodologia inédita e essencialmente fundamentada na prescrição de normas específicas envolvendo requisitos do processo de medição de pH, referentes ao medidor, eletrodo ou solução-tampão e diretrizes do gerenciamento da qualidade, acredita-se que a mesma traz uma importante contribuição para a realização do procedimento de medição de pH.

A pesquisa diagnóstica serviu para definir requisitos do roteiro, a partir do conhecimento da forma como o processo de medição de pH é conduzido pelos técnicos, em laboratórios oficiais.

A necessidade de mais informações nos manuais fornecidos pelos fabricantes de instrumentos medidores de pH ficou evidenciada tanto na pesquisa diagnóstica quanto na avaliação da amostra disponível.

Desta forma, a metodologia desenvolvida mostra que o processo de medição do pH é amplo e vai além do instrumento de medição, como ficou evidenciado nos resultados obtidos na pesquisa.

5.1 PESQUISA DIAGNÓSTICA

O ensaio de medição do pH é considerado, por uma grande parcela dos profissionais que realizam o procedimento (81,5%) como ensaio simples, conforme evidenciado na pesquisa diagnóstica realizada. No contexto da execução, os ensaios são, de fato, simples, porém, complexos nos fatores eletroquímicos envolvidos e na importância do resultado final do parâmetro em situações específicas, como é o caso de litígios, conforme recomendado pelas normas ASTM E 70 e NBR 7353 (ASTM, 2002; ABNT, 1989).

Os índices de 51,9% de profissionais que relataram não ter passado por treinamento geral e 48,1% sem treinamento específico referente à medição do pH evidenciam a pouca ou total ausência de preocupação com esse tipo de ensaio, possivelmente pela crença na sua simplicidade. No entanto, mesmo com o elevado percentual de profissionais que consideraram o ensaio simples, o índice de respostas dando ciência de interferências que ocorrem no processo de medição atingiu 85,2%.

As informações dos manuais que acompanham o medidor certamente não valorizam esse tipo de ensaio, pois 51,8% dos profissionais consultados consideram o conteúdo dos manuais insuficiente. Alguns fabricantes fazem ostensivos esclarecimentos quanto ao princípio de medição de pH, porém, não citam requisitos básicos, os quais proporcionam desempenho adequado do medidor de pH em uso na rotina laboratorial, confirmando as observações de Chui et al. (2002) a respeito da deficiência nas instruções do fabricante.

A obtenção de resultados corretos na medição de pH requer utilização de soluções-tampão confiáveis para calibração e acompanhamento da variabilidade dos ensaios, visto que o conhecimento e domínio dos fatores potenciais de incertezas envolvidos na medição contribuem para minimizar o efeito destes no resultado final da medição (Oliveira, 2004). Segundo Wegscheider (2002), a rastreabilidade dos resultados é o objetivo central de laboratórios modernos, porém, 51,8% dos profissionais consultados não utilizam soluções rastreáveis a organismos oficiais para os procedimentos envolvendo calibração e acompanhamento da variabilidade na medição de pH. Ocorreram também declarações quanto à utilização de soluções-tampão com citação de rastreabilidade dessas soluções ao INMETRO. Destaca-se que até o presente momento o referido instituto não fornece esse tipo de certificação.

Com relação à categoria da solução-tampão utilizada na rotina do laboratório, 44,4% dos técnicos afirmam desconhecer-la e houve citação de que a informação não consta no rótulo do frasco que contém a solução, embora a norma JIS K 0018 prescreva a necessidade do fabricante fornecer tal informação (JIS, 1997). As constatações evidenciam a falta de conhecimento dos profissionais nos próprios insumos que utilizam para a realização dos ensaios, colocando em dúvida a confiabilidade nos resultados obtidos e evidenciam também a falta de preocupação com a qualidade do resultado e com o descumprimento de recomendações como da RDC 210, referindo-se ao controle de qualidade na indústria farmacêutica, em que o profissional deve mostrar evidências da adequação dos resultados fornecidos (ANVISA, 2003).

Uma parcela de profissionais (33,3%) citou a aquisição de soluções-tampão padrão primário para realização da calibração do sistema na rotina dos laboratórios, porém, segundo Buck et al. (2002), em muitas aplicações, o acesso a um padrão primário de alta exatidão não se justifica quando um padrão secundário rastreável de exatidão suficiente encontra-se disponível.

Na pesquisa realizada observou-se que, ainda hoje, 7% dos técnicos preparam a solução no próprio laboratório, o que, segundo Friedman e Stoklosa (1965) não constitui um

procedimento recomendável. Os autores citam que a aquisição de solução-tampão comercial já preparada, verificada com um padrão NIST, evita muitos erros aos quais a preparação está sujeita.

Tratando do período de conservação das soluções-tampão, a maioria dos consultados (81,5%) segue a recomendação do fabricante. No entanto, a literatura afirma que, dependendo das exigências particulares da medição em processo, uma solução em recipiente aberto deverá ser usada por período de tempo bem mais limitado que o convencional (Friedman e Stoklosa, 1965). Mesmo assim, houve profissional que relatou a conservação da solução em uso até que acabe, não especificando em quanto tempo.

Tratando do armazenamento das soluções-tampão, a norma JIS K 0018 recomenda que a temperatura deve ser inferior a 25°C, sem congelamento, permitindo abranger requisitos que atendam exigências tanto para soluções-tampão nas faixas alcalinas como nas ácidas (JIS, 1997). No entanto, constatou-se a prática de armazená-las à temperatura ambiente, não especificando se o laboratório é climatizado; dentre esses laboratórios, encontram-se aqueles nas regiões de clima caracterizado por temperaturas que excedem aos 25°C estabelecidos pela norma. Presley (1999) e Friedman e Stoklosa (1965) argumentam que o valor do pH das soluções-tampão muda com a temperatura pela possível evaporação.

Considerando que a pesquisa abrangeu as cinco regiões brasileiras e a diferença climática entre elas é considerável, somente com a padronização dos procedimentos torna-se possível comparar os resultados das medições realizadas nos diferentes locais.

Tratando do volume da embalagem de solução-tampão adquirida para calibração do sistema, constatou-se que os frascos com capacidade de 500 e 250 ml são os mais comuns, seguidos pela embalagem de 1L, sendo que chama a atenção a resposta de 18,5% dos técnicos consultados, que relataram não fracionar a solução para uso. No entanto, o próprio fracionamento pode levar à inutilização da solução dependendo do tempo de exposição ao ar, especialmente, para as soluções-tampão fortemente alcalinas devido à facilidade de absorver gás carbônico. Meinrath e Spitzer (2000) referem-se à exposição desse tipo de solução ao ar como um dos fatores que propiciam resultados incorretos de pH e Presley (1999) relata que os tampões alcalinos apresentam os maiores problemas de estabilidade devido a sua tendência de absorver dióxido de carbono do ar.

Com relação à periodicidade da calibração do sistema de eletrodos, observou-se que a maioria dos técnicos (62,9%) calibram diariamente e Leito et al. (2002) relatam calibração diária em experimento feito para avaliar a incerteza na rotina de medição de pH. Porém, dependendo do número de determinações feitas pode ser necessário estabelecer medições

intermediárias conforme prescrito nas normas ASTM E 70 e NBR 7353 (ASTM, 2002; ABNT, 1989). Com relação aos pontos calibrados, embora Meinreth e Spitzer (2002) refiram-se ao procedimento de calibração em dois pontos como incapaz de assegurar exatidão ao método analítico, a maioria das respostas apontam essa prática. Entretanto, segundo Illingworth (1981) e Naumann et al. (2002), consistente grau de exatidão na medição é alcançado mediante calibrações em múltiplos pontos, quando se deseja um mínimo de incerteza e máximo de consistência nos resultados. Pela pesquisa diagnóstica, apenas um técnico respondeu que utiliza calibração em múltiplos pontos.

A temperatura é uma variável-chave na medição do pH, conforme pode ser constatado na prescrição das normas ASTM E 70, NBR 7353 e DIN 19260 (ASTM, 2002; ABNT, 1989; DIN, 1971). Mesmo assim, as respostas obtidas quanto a esse parâmetro evidenciaram falta de critérios rígidos no acompanhamento e domínio do processo de medição, visto que 44,4% das respostas apontam para a ausência de ensaios para acompanhar a conformidade do sensor de temperatura, mostrando que os profissionais confiam no resultado fornecido pelo equipamento sem a preocupação de evidenciar a adequação das medidas por meio de ensaios de verificação de desempenho do sensor de temperatura.

O eletrodo de pH necessita ser escolhido de acordo com as características da amostra em análise, visto que, segundo prescrição da norma DIN 19263, a faixa útil de pH do eletrodo de vidro pode ser limitada (DIN, 1989). Porém, a pesquisa diagnóstica evidenciou que 48,1% dos profissionais não mostram preocupação em utilizar eletrodos específicos para tipos específicos de amostras e que há inclusive profissional que considera que, procedendo à calibração, o intercâmbio de eletrodos em situações específicas torna-se dispensável.

Considerando a faixa de pH de abrangência das amostras comuns de análise nos laboratórios de saúde pública, certamente a utilização de eletrodos dedicados identificados pela faixa de pH e temperatura contribuiria para melhora na resposta e, conseqüentemente, para obtenção de resultados mais adequados, argumento justificado na norma ASTM E 70 (ASTM, 2002).

Illingworth (1981) cita que os eletrodos combinados substituíram quase que completamente o uso de eletrodos simples, dados confirmados pela pesquisa feita com profissionais que realizam ensaio de medição de pH em laboratórios de saúde pública, onde se constatou que 66,6% dos profissionais usam eletrodos combinados em sua rotina de trabalho.

Quanto à conservação do eletrodo, 92,5% dos profissionais relataram a conservação em solução de cloreto de potássio (KCl 3 mol/l); no entanto, faz-se necessário considerar e seguir a orientação do fabricante, pois dependendo do tipo de eletrodo, existe recomendação

diferenciada. Embora a norma ASTM E 70 prescreva que eletrodos do tipo alta alcalinidade devem ser armazenados em solução de borato de sódio (ASTM, 2002), não houve citação desse tipo de procedimento pelos profissionais consultados. No entanto, não houve também citação do uso de eletrodos para a faixa alcalina, apenas eletrodos de uso geral.

Com relação ao procedimento adotado pelos técnicos, quando detectada não-conformidade no sistema de eletrodos, 29,7% das respostas apontam para o descarte do eletrodo sem antes tentar recuperá-lo. A limpeza prévia no momento do uso é um requisito mínimo a ser atendido a fim de garantir o desempenho do eletrodo e manutenção da vida útil do mesmo. Burnett et al. (2000) e Seto (1996) recomendam a utilização de solução enzimática (pepsina) e tiouréia, respectivamente, para remoção de substâncias que, se aderidas ao eletrodo, levam a não-conformidades que se não investigadas podem inutilizar ou permitir descarte do eletrodo de forma desnecessária.

A norma DIN 19268 (1985) recomenda a realização do ensaio de medição de pH mediante agitação para manter o equilíbrio hidrodinâmico, porém, não trata o tipo de instrumento utilizado para agitação. Todavia, recomenda-se a agitação mecânica, pois a medição do pH trata da atividade do íon hidrogênio na amostra sob análise, conforme definido em normas internacionais como ASTM E70 e GOST 8134 (ASTM, 2002; GOST, 1998). Mesmo assim, 18,5% dos profissionais consultados responderam que o fazem mediante a utilização de agitador magnético. Entretanto Meinrath e Spitzer (2000) citam efeitos de agitação como um dos fatores responsáveis por erros na medição de pH.

Com relação ao medidor de pH, dos 27 profissionais consultados não houve nenhuma citação referente à necessidade ou conhecimento de testes para verificar o desempenho do medidor, embora as normas ASTM E 70 e NBR 7353 prescrevam a necessidade de diferenciar o desempenho do eletrodo e do medidor e a norma BS 3145 especifica requisitos que devem ser atendidos por medidores de laboratório (ASTM, 2002; ABNT, 1989; BS, 1993). Observou-se pelas respostas recebidas que 74% dos equipamentos em uso nunca apresentaram não-conformidades devido à proximidade de outros equipamentos e 62,9% dos técnicos consultados consideraram relevante a utilização de bancadas antivibratória para o medidor de pH. Observou-se também que embora Naumann et al. (2002) relataram que a medição do pH não é ainda satisfatoriamente estabelecida, apenas 7,4 % dos profissionais responderam que a repetitividade e reprodutibilidade não são satisfatórias.

Com relação aos fatores interferentes no processo de medição de pH, a má conservação dos eletrodos, temperatura, processo inadequado de calibração e medição e falha do operador figuram como os mais importantes, confirmando as observações de Meinrath e

Spitzer (2000) que citam que efeitos de temperatura (gradientes de temperatura ao longo do eletrodo), entupimento do diafragma, contaminação da amostra ou solução-tampão como fatores que influenciam na medição e podem afetar o resultado do pH medido. Também Gameiro et al. (2000) referem-se à necessidade de calibrar o sistema usando condições mais próximas possíveis daquelas usadas no ensaio para minimizar erros.

As respostas da pesquisa diagnóstica mostram que o conhecimento e a padronização do processo facilitam a obtenção de resultados corretos.

5.2 INSPEÇÃO DOS MANUAIS DE MEDIDORES DE pH

Na avaliação dos manuais, nos 25 itens avaliados observou-se que não existe unanimidade no tipo de informação prestada ao usuário do equipamento, considerando que itens como fornecimento de endereço completo do fabricante e requisitos para a instalação do equipamento aparecem apenas em 5 (50%) dos manuais avaliados.

Não foi localizado na literatura o estabelecimento de parâmetros imprescindíveis que devam constar no manual de medidores de pH, no entanto, a falta de informações básicas como as citadas, que permita o uso adequado do equipamento ou a possibilidade de buscar novas informações junto ao fabricante refletem o descaso dos fabricantes com relação ao usuário, conforme já evidenciado por Bertolini (2003). Constata-se também o descumprimento da determinação da Lei 8078/90, que regulamenta a oferta de produtos ou serviços e prescreve a necessidade do fornecedor assegurar informações sobre as características dos produtos disponibilizados ao mercado como prazo de garantia, validade, entre outros, o que se aplica aos manuais dos medidores de pH (Brasil, 1990).

O tempo necessário para estabilização do sistema (*warm up*) aparece em apenas 3(30%) dos manuais, sendo este um dos requisitos necessários para obtenção de leituras estáveis no equipamento e previsto na ASTM E 70 (ASTM, 2002).

O prazo de garantia do equipamento é citado em apenas 4 (40%) dos manuais, sendo que em nenhuma situação foi constatada a presença do certificado de garantia devidamente preenchido. Segundo Bronzino (1992), este é um requisito a ser avaliado no momento do recebimento do equipamento, assim como a presença do manual do usuário. A constatação do não fornecimento do certificado de garantia ou dele adequadamente preenchido mostra também que o usuário não faz uso de seus direitos no que se refere a garantir reposições futuras de instrumentos fornecidos com não-conformidades oriundas do processo de fabricação.

Constatou-se que apenas em 50% dos manuais são fornecidas instruções para manutenção do sistema na sua totalidade. Apesar da maior suscetibilidade do sistema de eletrodos ao surgimento de erros, existe a necessidade de testes para verificar o desempenho eletrônico do medidor, como prescrevem as normas ASTM E 70, BS 3145, JIS K 8805 e NBR 7353. Além disso, a norma DIN 19265 fornece valores referenciais para detecção de inconsistências em instrumentos medidores de pH (ASTM 2002; ABNT,1989; BS,1993 e DIN,1994). Isso evidencia a necessidade dos fabricantes de medidores de pH, ao elaborarem o manual do equipamento fornecido para os usuários, prestarem informações mais completas quanto ao sistema na sua totalidade e não apenas para componentes externos e informações de literatura.

A avaliação dos manuais do usuário confirmou o resultado da pesquisa de campo realizada com profissionais da área, em que 51,8% dos técnicos apontaram o conteúdo dos manuais como não satisfatórios.

A presença de manuais em língua estrangeira (30%) mostra novamente o descumprimento da Lei 8078/90 que estabelece que ao fornecedor do bem cabe disponibilizar informações precisas, concisas e em língua portuguesa (Brasil, 1990).

Todos os manuais trazem os pontos em que o equipamento permite calibrar o sistema de eletrodos. Observou-se que a maioria (60%) informa sobre a calibração apenas em dois pontos, confirmando a observação de Leito et al. (2002) de que a maioria dos medidores em uso não oferece a possibilidade de calibração em múltiplos pontos. O procedimento de calibração em dois pontos é questionado por Meinrath e Spitzer (2002). Segundo os autores, a calibração em dois pontos não assegura nem precisão nem exatidão do método analítico, contudo as normas ASTM E70, DIN 19268 e NBR 7353 referem-se à calibração em dois pontos.

Certamente, os cuidados com os equipamentos transcendem aos limites abordados nos manuais fornecidos pelo fabricante e necessitam seguir políticas específicas para gerenciamento de equipamentos dentro da instituição, atendendo às normas de gestão da qualidade e normas específicas para laboratórios de ensaios e calibração como a NBR ISO/IEC 17025, porém, os manuais são diretrizes para elaboração dos procedimentos baseados nas exigências e características específicas do equipamento.

No entanto, o que se observou em alguns manuais é que os fabricantes mostram preocupação em evidenciar o princípio da medição com riqueza de detalhes (o que pode ser encontrado em outro tipo de literatura) e o tratamento do sistema todo referenciando-se apenas ao sistema de eletrodos. Isso dificulta a compreensão dos avisos e recomendações

importantes, visto que estão diluídas dentro de uma grande quantidade de textos e em alguns casos escritos em língua estrangeira.

5.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA

A metodologia proposta constitui uma forma adequada de avaliar o instrumento, já que possibilita identificar visualmente as características fornecidas pelo fabricante e constatar a situação técnica e operacional em que se encontra o equipamento.

O gerenciamento de equipamentos de laboratório de calibração e ensaios requer a adoção de procedimentos padronizados que são estabelecidos de acordo com os requisitos normativos prescritos na NBR ISO/IEC 17025, que trata da competência de laboratórios de calibração e ensaios (ABNT, 2001) e a instituição possui a responsabilidade de mostrar evidências do cumprimento dos requisitos de qualidade que garantam a obtenção de resultados adequados e seguros e, quando em qualquer fase do processo houver envolvimento de equipamentos, os registros devem evidenciar que eles foram qualificados e que no momento da utilização, atendiam aos requisitos e às especificações técnicas necessárias (ABNT, 2004; ANVISA, 2003).

Nesse contexto, a metodologia proposta mostrou-se abrangente, tendo em vista que permite o gerenciamento do processo em todas as fases, desde a escolha do equipamento a ser adquirido, soluções-tampão, parâmetros ambientais no momento dos ensaios, até a liberação do resultado dos testes. A metodologia reuniu em um formulário as principais prescrições de normas pertinentes, nacionais e internacionais (ASTM E 70; BS 3145; JIS 0018; JIS 8805; DIN 19263; NBR ISO/IEC 17025).

Embora a maioria das normas internacionais avaliadas não se refiram especificamente ao instrumento, muitas delas tratam do preparo de soluções-tampão padrão e as informações delas extraídas mostraram-se relevantes para definição da metodologia e dos requisitos necessários para evidenciar que o sistema de medição de pH está respondendo adequadamente.

5.4 ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

A ficha de avaliação permite reunir dados sobre o instrumento, gerando documentos para acompanhamento histórico, úteis na qualificação do fornecedor, e facilidade de atendimento à prescrição da norma A-A-53206, que especifica a guarda dos dados de

calibração do equipamento por três anos e ainda permite o estabelecimento de critérios na seleção tanto do equipamento quanto dos eletrodos e soluções-tampão na hora da compra. O roteiro apresenta semelhança estrutural ao roteiro elaborado por Bertolini (2003) pela forma proposta para os ensaios visuais, estabelecimento de limites aceitáveis para os parâmetros avaliados e a adoção de normas técnicas como padrão para as comparações de parâmetros prescritos e medidos. A principal diferença está no fato que o roteiro de Bertolini direciona-se a equipamentos que geram sinal terapêutico e o roteiro proposto visa equipamentos de medição que adquirem o sinal.

A proposta assemelha-se também ao roteiro proposto por Bronzino (1992) no que se refere à identificação do equipamento e indicação de testes qualitativos, representados pelos testes de inspeção visual. Nesse contexto, citam-se os manuais, e documentos de acompanhamento histórico do equipamento. Outra semelhança constitui a indicação de testes quantitativos para estabelecer a adequação do equipamento. As diferenças observadas residem, principalmente, no fato de que a proposta dele está voltada para equipamentos médico- hospitalares, apesar de que o roteiro mostra-se facilmente adaptável para outros tipos de equipamentos.

O preenchimento e guarda dos dados gerais do equipamento contemplados no roteiro possibilita o atendimento do prescrito na norma NBR ISO/IEC 17025, que trata dos Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Calibração e Ensaio que, por sua vez, prescreve a preservação dos registros e cita parâmetros que devem ser contemplados (ABNT, 2001).

5.5 APLICAÇÃO DO ROTEIRO DE AVALIAÇÃO

5.5.1 Inspeção dos Equipamentos

Todos os medidores avaliados (100%) apresentam a marca e modelo, sendo que o número de série só aparece em 80% dos medidores avaliados, evidenciando a impossibilidade de atender requisitos prescritos pela norma NBR ISO/IEC 17025 para laboratórios de ensaio e calibração onde os itens deverão fazer parte da documentação do equipamento (ABNT, 2001).

Em 50% dos casos avaliados, constatou-se que as indicações do fabricante no aparelho estão em língua estrangeira, mesmo para equipamentos fabricados no Brasil e com

manuals em língua portuguesa, evidenciando o não cumprimento de recomendações da legislação vigente no país (Brasil, 1990).

Para 70% dos equipamentos avaliados, constatou-se a presença de documentos de acompanhamento do sistema, porém, ainda 30% permanecem sem esse referencial, cuja necessidade encontra-se regulamentada tanto na resolução RDC 210/03 da ANVISA quando trata da necessidade de acompanhamento dos equipamentos e manutenção de evidências do cumprimento com os requisitos especificados, quanto na norma NBR ISO/IEC 17025 referindo-se a equipamentos para laboratórios de ensaio e calibrações (ABNT, 2001; ANVISA, 2003).

Em nenhum caso foi observada a presença de registros referentes à calibração do medidor, mostrando que a preocupação com a calibração no que se refere ao procedimento de medição de pH limita-se ao sistema de eletrodos. No entanto, a norma BS 3145 prescreve que para verificar o desempenho do medidor, faz-se necessário o uso de simulador de pH/mV, a aplicação de potencial variável e o acompanhamento das respostas do equipamento para cada faixa específica nas escalas de pH e mV (BS, 1993). Mesmo sendo percebida a preocupação com a calibração do sistema de eletrodos, nenhuma solução-tampão avaliada apresentava certificado de rastreabilidade, 33% apesar de vencidas encontram-se em uso e 16,7 % apresentavam material em suspensão, indicando o possível crescimento de fungos e bactérias. De acordo com Alves e Moraes (2003), o prazo de validade constitui um requisito essencial para as soluções-tampão, visto que estão sujeitas a contaminações microbiológicas.

A norma NBR ISO/IEC 17025 prescreve a necessidade de evidenciar que os equipamentos cumprem com as especificações técnicas através da instituição de procedimentos, manutenção de registros e implementação de plano de manutenção. No entanto, constatou-se que apenas 20% dos medidores avaliados estão inclusos em plano de manutenção, mostrando que a prática de gerenciamento adequado de equipamento não constitui ainda uma política nas instituições detentoras dos equipamentos avaliados. Constatou-se, ainda, que nenhum dos certificados de garantia dos equipamentos encontravam-se preenchidos, o que leva à perda de direitos por parte do detentor do equipamento. Para Bronzino (1992), a verificação dessa documentação faz-se necessária no momento do recebimento do equipamento.

Com respeito aos eletrodos, observou-se que em 70% deles constava a marca do fabricante no corpo do eletrodo. Outras informações necessárias, conforme prescrito na norma DIN 19263, referente à faixa de pH, temperatura adequada para uso do eletrodo, modelo, série, sistema de referência, bem como a utilização de identificação de forma permanente não

foram observadas. Nenhum cumpre com 100% dos requisitos exigidos na norma e 30% não apresenta nenhum tipo de identificação.

As observações práticas mostraram, na situação vigente, a impossibilidade do técnico afirmar que o eletrodo em utilização é adequado para aquele caso específico, conforme prescrito na norma JIS 8805, pela ausência das informações necessárias que poderiam fornecer a ele os subsídios para a escolha do eletrodo.

Apenas para 30% dos eletrodos avaliados existem registros da data de aquisição e início do uso. O tempo de uso do eletrodo constitui um dos fatores que poderão levar à obtenção de resultados inconsistentes de pH. Argumento fundamentado nos relatos de Naumann et al. (2002), onde os autores citam que a resposta do eletrodo pode ser afetada pela história de uso. Em 70% dos casos avaliados, existe o registro de acompanhamento do eletrodo e em nenhuma situação foi constatada a utilização de uso dedicado do eletrodo, embora a norma ASTM E 70 recomende tal procedimento para soluções com pH superior a 10 unidades (ABNT, 2002).

5.5.2 Avaliação de Desempenho dos Medidores de pH

No estudo de caso realizado com objetivo de verificar a aplicabilidade da metodologia e roteiro propostos no que concerne aos ensaios de medição, constatou-se que na amostra submetida aos ensaios, 100% dos equipamentos apresentaram algum tipo de não-conformidade, abrangendo desde à impossibilidade de realizar qualquer teste com o instrumento (instrumentos 1 e 3) devido à instabilidade no sistema, até a obtenção de resultados de medição de pH com erro superior a 3,5 unidades de pH quando simulado o eletrodo, erros superiores a 1,5 unidades de pH em medições com soluções e erro na medição do potencial (mV) superior a 1000 mV, sendo que todos os instrumentos submetidos aos testes, segundo informações dos prestadores de serviços e usuários, encontravam-se em uso.

Com relação aos testes de desempenho eletrônico dos instrumentos, a norma ASTM E 70 refere-se à necessidade dos testes propostos apenas quando maior precisão e exatidão são requeridas, o que ocorre no estudo aqui proposto, pois resultados incorretos, como os obtidos, certamente levariam os técnicos dos laboratórios de controle a disponibilizar para consumo produtos não-conformes ou inferir restrições a produtos cumpridores dos requisitos técnicos. A resolução RDC 210/03 (ANVISA, 2003), que se refere à indústria farmacêutica, prescreve a necessidade da instituição evidenciar por meio de documentação a adequação dos equipamentos e instrumentos utilizados nos processos analíticos e o alcance dos resultados

esperados. No entanto, os desvios detectados nos ensaios práticos evidenciaram a falta de qualificação dos medidores de pH avaliados e a inadequação da maioria deles para uso.

Wadell e Bates (1969) afirmaram que sem padronização das medições de pH tornam-se impossíveis as comparações de medições entre diferentes laboratórios ou no cotidiano do próprio laboratório. Os resultados obtidos apontam para a inadequação dos instrumentos, pelas proporções dos desvios apresentados, e que os erros tendem a ser causados por falhas nos equipamentos, muito mais que por influência de fatores interferentes inerentes ao ensaio, confirmando a afirmação de Ekelchik et al. (2002), que citam a necessidade de destacar que o instrumental contribui com diferentes níveis de incerteza no resultado final.

A norma NBR ISO/IEC 17025 prescreve que os laboratórios devem ser aparelhados com equipamentos para amostragem, medições e ensaios requeridos para o desempenho correto dos ensaios e calibrações. O fornecimento de evidência do atendimento às especificações técnicas faz-se necessário para cumprimento das diretrizes da norma NBR ISO/IEC 17025, que prescreve a necessidade de se manter registros sobre as verificações de que o equipamento cumpre com as especificações técnicas e diretrizes da norma NBR ISO 13485 referente à gestão da qualidade no gerenciamento de equipamentos (ABNT, 2001; ABNT, 2004).

Inadequadas especificações técnicas para equipamentos em situações específicas contribuem para o surgimento de erros na medição. Cita-se, na amostra analisada, um instrumento que possui sensor de temperatura, porém, não mostra no visor o valor medido e não permite ajustar a temperatura do ensaio. Esta pode ser uma causa para obtenção dos valores incorretos de pH, porque a temperatura constitui um dos parâmetros que influem no resultado final da medição de pH (Bates, 1973; BS, 1993; DIN, 1971).

Para Chui et al. (2000), ao gerar resultados de análise, o laboratório está fornecendo informações aos seus usuários, servindo de apoio para tomada de decisões a respeito de produtos, processos envolvidos, saúde e meio ambiente e os dados mostram que o gerenciamento do equipamento garante resultados mais seguros, confirmando a relevância da prescrição da norma NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001).

Os dados apontados evidenciaram não-conformidades significativas e confirmam que o instrumental encontra-se inadequado e que necessita de intervenção para manutenção, calibração e até mesmo substituição em alguns casos.

Os dados de medições obtidos na amostra submetida aos testes confirmaram a necessidade de avaliar separadamente o desempenho do medidor e do eletrodo, conforme a

prescrição das normas ASTM E 70 e NBR 7353. Testes isolados podem não evidenciar a condição real do equipamento como observado neste trabalho, onde foram necessários tipos diferentes de testes para estabelecer a origem da não-conformidade dos resultados obtidos.

Os dados confirmaram a necessidade de acompanhamento do processo de medição de pH por meio de soluções-tampão e de controle, conforme indicação da Kodak (Kodak, 1988), pois os erros de medição observados para o instrumento 4 puderam ser evidenciados pela comparação dos resultados medidos com os valores convencionados nos certificados que acompanham as soluções utilizadas e pela evidência de variação na sensibilidade do eletrodo. Os resultados confirmam a necessidade de atender à prescrição da norma JIS Z 8805 no sentido de avaliar o potencial elétrico e a resposta em unidades de pH. A norma estabelece uma variação de 2% e em 42,85 % dos casos avaliados, os resultados extrapolam esse valor, chegando em um caso a variação de 38%.

Observou-se na amostra analisada que equipamentos com pouco tempo de uso apresentaram não-conformidades que sugerem que o instrumento já veio da fábrica com o problema. Possivelmente, o instrumento não tenha passado por testes de qualidade antes da liberação para o mercado e nem tampouco no momento do recebimento na instituição, evidenciando o descumprimento de diretrizes para competência de laboratórios de ensaios estabelecidas na NBR ISO/IEC 17025 e diretrizes da gestão da qualidade estabelecidas na NBR ISO 13485 (ABNT, 2001; ABNT, 2004). E ainda, sendo o instrumento novo, observa-se o possível descumprimento, pelo fornecedor, da determinação da Lei 8078/90 ao disponibilizar para o mercado equipamento que não cumpre com suas especificações técnicas (Brasil, 1990).

Ainda Naumann et al. (2002) relataram que a medição do pH não está ainda satisfatoriamente estabelecida, embora seja uma das determinações físico-químicas mais freqüentes, e que esforços têm sido feitos no sentido de obter exatidão na medição do pH. No entanto, os desvios continuam sendo observados. Afirmação comprovada durante o desenvolvimento deste trabalho, cujos resultados apontaram para a falta de qualificação dos medidores e falta de manutenção como causas de maior contribuição nos erros observados nas medições.

As evidências apontam para a relevância da utilização de metodologia e roteiro na prática laboratorial para o acompanhamento dos processos de medição de pH e para o estabelecimento de uma diretriz para o gerenciamento de instrumentos medidores de pH, quer seja na indústria farmacêutica, na indústria de alimentos, prestadores de serviço ou laboratórios de controle da qualidade privados ou de saúde pública em que a determinação do

valor do pH de um dado produto sob investigação pode impactar em sua qualidade e segurança, confirmando a importância dos relatos de Bertolini (2003) de que a elaboração de formulários prende-se à necessidade de padronização das práticas adotadas e as de Bronzino (1992) que propõe a utilização de formulário para gerenciamento de equipamentos como ferramenta imprescindível no controle dos equipamentos, controle dos procedimentos de manutenção e definição dos parâmetros nas avaliações feitas.

5.6 ANÁLISE COMPARATIVA NOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO

As normas ASTM E 70 e NBR 7353 tratam da avaliação do potencial (mV) correspondendo a faixa total especificada pelo fabricante. A norma JIS Z 8805 refere-se à faixa de abrangência até ± 500 mV.

Observou-se nos testes aplicados à amostra analisada que todos os instrumentos que apresentaram erros superiores a 1 mV na escala total, produziram-no também na faixa restrita a ± 500 mV. No entanto, a proporção do erro elevou-se de forma significativa em determinados casos. Mesmo comportamento foi observado para as medições do potencial (mV), nos modos direto e 1000 M Ω , onde observou-se modificação na proporção do erro em algumas situações e detecção de valores superiores aos especificados nas normas ASTM E 70, DIN 19268, JIS Z 8805 e NBR 7353, dentro da faixa de ± 500 mV. As alterações observadas nos valores da diferença de potencial (pH), confirmam a necessidade de realização de teste no modo direto e 1000 M Ω , conforme prescrito na norma BS 3145 (BS, 1993), para evidenciar problemas de impedância do instrumento, quando avaliada a tensão simulando o eletrodo.

Nos testes com soluções-tampão, observou-se que o índice de erros foi maior com o uso de soluções-tampão na faixa alcalina. Tal constatação pode estar relacionada aos pontos de calibração permitidos nos equipamentos submetidos aos testes que em sua maioria são em apenas dois pontos, confirmando também a observação de Leito et al. (2002).

A diferença entre leituras realizadas em triplicata constitui um indicativo de não-conformidade de proporções significativa no resultado medido. A norma ASTM E 70 refere-se a valores de 0,02 unidades de pH para as diferenças entre leituras em triplicata. No entanto, houve situação com variação de 0,2 unidades de pH. Especificamente, para a prescrição do valor de pH para conservas de palmito (4,50), conforme Portaria 362 de 29 de julho de 1999 (ANVISA, 1999), um valor de pH com esse erro poderia expor a população a riscos de saúde,

podendo até causar mortes. Outra situação, onde erros nessa proporção são inaceitáveis refere-se ao preparo de meios de cultivo e cultivos repetidos em certos alimentos enlatados (Albini, 2003 e ANVISA, 2001).

A constatação da existência de novos casos de botulismo mesmo com a sub-notificação constatada por Eduardo e Sikusawa (2003), considerando a existência de regulamentações da ANVISA exigindo condições mínimas de qualidade para conservas industrializadas, pode não estar apenas na negligência do fabricante em não atender à prescrição do Ministério da Saúde. O motivo pode estar também no valor medido do pH na linha de produção.

Considerando a média das observações nas medições da diferença de potencial (pH) utilizando soluções-tampão, o erro distribui-se mais uniformemente, conforme ilustra a figura 27. Neste caso, os erros superiores a 1,00 para a solução-tampão com pH igual a 7,00 e superiores a 1,50 para a solução-tampão com pH igual a 9,18 influenciaram significativamente na média final e distribuição dos erros.

O valor médio da solução-tampão STR2, usada como referência para a faixa alcalina (Kodak, 1988), extrapolando o limite de erro estabelecido pelas normas ASTM E 70 e NBR 7353 evidencia a necessidade de acompanhamento do processo de medição com esse tipo de ferramenta. Os resultados observados com o uso da solução-tampão controle C1 mostram que em nenhuma situação houve a reprodução dos valores conforme especificado na literatura consultada (Illingworth, 1981). No entanto, considerando a incerteza dos resultados das medições, 42,8% das observações podem estar dentro dos limites de variação referidos por Illingworth para esse tipo de teste. Contudo, as não-conformidades observadas nos demais testes realizados com os equipamentos podem estar influenciando os valores, não permitindo concluir que erros observados nas medições apresentem origem no tipo de eletrodo utilizado.

5.7 AVALIAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA

Nos ensaios para avaliação do desempenho dos sensores de temperatura dos três instrumentos submetidos aos testes, dois mostraram diferenças no valor fixado e no valor indicado, sendo em um caso diferença alarmante (-5,1°C). O fato evidencia a necessidade de procedimento para monitoramento desse acessório, tendo em vista a importância do estabelecimento da temperatura correta para obtenção de valores adequados de pH e a interferência da temperatura em diferentes fases do processo de medição (Bates, 1973; BS, 1993; DIN, 1971; JIS, 1989).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, primeiramente avaliou-se a realidade dos laboratórios de saúde pública no que tange ao processo de medição de pH. Depois, propôs-se uma metodologia para avaliação de medidores de pH pelo princípio potenciométrico e aplicou-se tal metodologia para mostrar a exeqüibilidade do roteiro criado.

A avaliação da metodologia proposta ocorreu mediante a realização de testes em dez medidores de pH, nos quais procedeu-se à inspeção visual dos sistemas medidores de pH, insumos utilizados nos testes, condições ambientais, avaliação do desempenho dos instrumentos com testes no medidor, eletrodos e sensor de temperatura.

Após a análise dos resultados encontrados, pode-se concluir que as principais contribuições trazidas pela pesquisa realizada englobam:

- (1) proposição e validação de uma metodologia de avaliação de instrumentos medidores de pH baseada na prescrição de normas técnicas nacionais e internacionais, até então inexistente;
- (2) criação e validação de um roteiro de avaliação dos instrumentos medidores de pH potenciométricos;
- (3) confirmação da carência de normas nacionais relacionadas ao processo de medição de pH;
- (4) constatação da inexistência de um programa regular de manutenção periódica para sistemas avaliados;
- (5) necessidade da avaliação periódica dos sistemas, separando medidor, eletrodo e sensor de temperatura, visando evidenciar sua adequabilidade;
- (6) constatação que parâmetros avaliados da maioria dos instrumentos medidores de pH selecionados para testar a metodologia proposta apresentam-se fora dos limites adequados para a finalidade à qual se destinam, sendo provável essa realidade no contexto nacional;
- (7) constatação de que parâmetros importantes, como identificação das características do eletrodo, calibração do medidor e manutenção de documentos, avaliados na inspeção visual, não atendem às prescrições de normas pertinentes;
- (8) verificação de que os manuais não contemplam informações relevantes para o desempenho adequado do sistema;
- (9) identificação de que os profissionais usuários do instrumento não dedicam a atenção necessária ao sistema de forma abrangente e nem possuem o conhecimento apropriado para seu manuseio técnico, científico e metrologicamente correto.

Além dessas conclusões, este trabalho vem alertar os técnicos dos laboratórios que medições de pH de simples só possuem a execução e que são necessários critérios mais rigorosos para se obter resultados seguros e inquestionáveis. A dissertação ainda reforça a necessidade de controles e acompanhamentos mais efetivos dos equipamentos e dos processos envolvidos. A uniformização dos procedimentos possibilita comparação de resultados entre ensaios realizados por diferentes técnicos ou laboratórios, propiciando um intercâmbio de informações entre os profissionais e aumento do conhecimento e domínio do processo.

Finalmente, esse trabalho vem despertar a atenção dos prestadores de serviço, tanto da iniciativa privada quanto das instituições públicas sobre a necessidade de implantação de sistemas de gestão da qualidade de forma abrangente, contemplando manutenções periódicas, treinamento de pessoal, qualificação de equipamentos e fornecedores, visto que não existem resultados de medições de pH confiáveis se todas as fases do processo não se mostrarem adequadas.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando a relevância do tema “medição de pH” e os inúmeros fatores envolvidos que podem afetar negativamente o resultado da medição, sugere-se a continuidade dos estudos feitos até aqui, no sentido de propor normas nacionais pertinentes ao assunto, especialmente envolvendo a fabricação de eletrodos de vidro no país, fabricação de medidores de pH e soluções-tampão para calibração e acompanhamento do sistema.

Complementando os trabalhos iniciados pelo INMETRO (Fraga et al., 2002) sugere-se a realização de ensaios com as soluções-tampão disponíveis no mercado brasileiro, objetivando avaliar seus valores reais de pH, bem como a comparação de valores de pH entre as soluções sem corante e as que apresentam corantes em sua composição.

Diante da possibilidade de outros equipamentos provocarem interferência nos medidores de pH, é importante o desenvolvimento de pesquisas que avaliem em que nível a proximidade de outros equipamentos interferem no instrumento e, conseqüentemente, na medição do pH. Em laboratórios de rotina, o conhecimento de possíveis interferências surgidas dessa aproximação (Meinrath e Spitzer, 2000), resultará em uma melhor reprodução dos resultados de medição quando se tratar de objeto de comparação, especialmente em programas interlaboratoriais.

Os resultados desta pesquisa mostraram a carência de informações relevantes nos manuais dos usuários, sendo então procedente realizar um trabalho de avaliação dos manuais

de instrumentos de medição utilizados no Brasil, para que sirva como argumento para uma fiscalização na fonte produtora, não só para medidores de pH, mas também para outros equipamentos, objetivando o cumprimento das diretrizes legais quanto às informações que devem constar nos manuais dos instrumentos.

Com base nos resultados observados na avaliação dos medidores, objeto desta pesquisa, e a falta de dados estatísticos suficientes para inferir os resultados para a totalidade dos medidores em uso no país, sugere-se uma avaliação ampla dos medidores de pH. Esta pesquisa poderá contribuir para o estabelecimento de um mecanismo pelo INMETRO, no sentido de emitir um selo para cada série de medidores antes da disponibilização para o mercado.

O roteiro desenvolvido nesta pesquisa e aplicado aos medidores de pH mostrou que a adaptação do mesmo para outros equipamentos de laboratório poderá ser útil no âmbito da tecnologia em saúde, contribuindo para aumentar a confiabilidade dos resultados. Pela importância e aplicação, sugere-se o desenvolvimento de metodologias e roteiro para equipamentos utilizados em laboratórios de análises clínicas, tais como analisadores de pH e gases no sangue, analisadores bioquímicos e hematológicos.

Considerando os diferentes métodos de medição de pH e os avanços tecnológicos, sugere-se ainda o desenvolvimento de metodologias abordando outros princípios de medição do parâmetro pH.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 12 de 2 de janeiro de 2001. Regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_01rdc.htm. Acesso em: 5 dez. 2003.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 304. de 8 de abril de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, 15 abr. 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/304_99.htm. Acesso em: 6 dez. 2003.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 210 de 4 de agosto de 2003. Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos. Diário Oficial da União, Brasília, 14 ago. 2003. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=9619>. Acesso em: 15 jul. 2004.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 362 de 29 de julho de 1999. Regulamento técnico referente ao padrão de identidade e qualidade para o palmito em conserva. Diário Oficial da União, Brasília, 22 nov. 1999. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/17_99rdc.htm. Acesso em: 5 dez. 2003.

Albini, CAA. Validação de meios de cultura no laboratório de análises clínicas [30º Congresso Brasileiro de Análises Clínicas; 2003 jun.; Rio de Janeiro].

Alves, NP. Moraes ND. Metrologia química e a utilização de materiais de referência em medições químicas. *Analytica*, 2003; 3, 54. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/PDF-LA/Artigo%20Revista%20Anal%EDtica.pdf>. Acesso: 5 jan. 2005

American Society for Testing and Materials. ASTM E 70- Standard test method for pH aqueous solutions with the glass electrode. EUA:ASTM; 2002. 6 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7353 - Soluções aquosas: determinação do pH com eletrodos de vidro. Rio de Janeiro: ABNT; 1989. 5p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 13485 - Produtos para saúde: sistemas de gestão da qualidade - requisitos para fins regulamentares. Rio de Janeiro: ABNT; 2004. 57p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO/IEC 17025 - Requisitos gerais para competência de laboratórios de calibração. Rio de Janeiro: ABNT; 2001. 20p.

Bates RG. Determination of pH-theory and practice, 2.ed. New York: John Wiley & Son; 1973.

Bates RG. Electrometric pH determination - theory and practice. 2. ed. New York: John Wiley and Son; 1954.

Bates RG. Covington AK. Behavior of the glass electrode and other pH responsive electrodes in biological media. In: Annals of the New York Academy of Sciences; 1968.

Baucke FGK. New IUPAC recommendations on the measurement of pH – background and essentials. Anal Bioanal Chem 2002; 374:772-77.

Bensing TA, Metro J, Beutler E. Redesigned apparatus for anaerobic measurement of blood pH at low temperatures. American Journal of Clinical Pathology; 1975 feb; 63 (1): 264 -268.

Bernabei D. Seguridad, manual para el laboratorio. 2. ed. Germany: Merck; 1998.

Bertolini GRF. Proposta de ensaios e avaliação de equipamentos laser de baixa potência empregados em fisioterapia [dissertação]. Curitiba (PR): Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná; 2003.

Brasil. Lei nº 8.078 de 11 de setembro de 1990. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências. Diário Oficial da União de 12.09.1990 em suplemento. In: Código de defesa do consumidor e legislação correlata. Departamento de proteção e defesa do consumidor. Ministério da justiça: Imprensa Nacional. Brasília; 1994.

British Pharmacopoeia Commission Office. British Pharmacopoeia. London: BP; 2002. v.I.A 180 Appendix V K.

British Standards. BS 1647. part 2- pH measurement: specification for reference value standard solutions and operational reference standard solutions. England and Wales: BS; 1984. 20 p.

British Standards. BS 3145 - Specification for laboratory pH meter. England and Wales: BS; 1993. 14p.

Bronzino JD, editor. Managements of medical technology: a primer for clinical engineers. USA: Butterworth-Heinemann; 1992. 451p.

Buck PR. Rondinini S. Covington KA. Baucke GKF. Brett MAC. Camões MF. Milton JTM. Mussini T. Nauman R. Pratt WK. Spitzer P. Wilson SG. Measurement of pH definition, standards and procedures. International Union of Pure and Applied Chemistry. © IUPAC Recommendations [serial online] 2002; 74(11):2169-2200. Disponível em: <http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7411x2169.pdf>. Acesso em 6 dez. 2003.

Burnett RW. Covington AK. Fogh-Andersen N. Kulpmann WR. Lewenstam A. Maas AHJ. Muller-Plathe O. Vankessel AL. Zijlstra WG. Use of ion-selective electrodes for blood-electrolyte analysis recommendations for nomenclature, definitions and conventions. Chem Lab Med 2000; 38(4): 363-70

Burtis CA. Ashwood ER. Aldrich JE. Tielz fundamentos de química clínica. 4ªed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. 836p.

Campbell J. Campbell M. Matemáticas de laboratorio. Aplicaciones médicas e biológicas. 3º ed. São Paulo: Roca; 1986. 341p.

Chui QSH. Rosa DS. Franciscan T. Menin S. Medições de pH nos laboratórios da USF: uma experiência que motivou a implementação de ações para a garantia da qualidade no laboratório de farmácia industrial. 2º Congresso Brasileiro de Metrologia; 2000 dez 4-7; São Paulo, Brasil.

Cobbald RSC. Transducers for biomedical measurements: principles and applications. New York: John Wiley & Sons; 1974. 486p.

Cristalli C. Manzoni A. Basics of blood gas instrumentation. In: Bronzino J. The biomedical engineering handbook. 2nd ed. Florida . Boca Raton: CRC Press; 2000. A-1-11.2v.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19260 - pH measurement definition of general terms. Germany: DIN; 1971. 5p.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19263 - Glass electrodes for pH measurement. Germany: DIN; 1989. 3p.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19265 - pH measurement: supplementary pH measuring apparatus - technical requirements. Germany: DIN; 1994. 10p.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19266 - Standard buffer solutions for calibrating pH measuring equipment. Germany: DIN; 2000. 7p.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19267 - pH measurement: technical buffer solution, preferably for the calibration of technical measuring installation. Germany: DIN; 1978. 4p.

Deutsches Institut für Normung. DIN 19268 - Measurement of pH value of clear aqueous solutions. Germany: DIN; 1985. 7p.

Eduardo, MBP; Sikusawa, S. O botulismo no estado de São Paulo - construindo uma série histórica e documentando os casos de 1979 a 2001. REVNET, 5:85-101, São Paulo, Jul. 2002. Disponível em: <www.cve.saude.sp.gov.br/htm/hidricos/revnet> Acesso em: 21 dez. 2003.

Ekeltchik I. Kardash-Strochkoda E. Dreazen O. Kuselman I. Influence of buffer quality on pH measurement uncertainty: prediction and experimental evaluation. Accred Qual Assur 2002; 7:412-16.

Eutech Instrument Pte Ltd. Cleaning and Reconditioning pHscan. 1997. Disponível em: <http://www.eutechnist.com/techtips/tech-tips3.htm>. Acesso em: 15 dez 2003.

Falciola L. Mussini RP. Mussini T. Pelle P. Introducing the primary pH-metric standardization in nonaqueous solvents of extremely high permittivities: behaviour of the potassium hydrogen phthalate buffer in formamide, and acquisition of an Appropriate Salt Bridge for pH Measurements. Electrochemistry Communications 2002; 4:146-150

Farmacopéia Brasileira. Generalidades e métodos de análise - parte 1 da 4ª ed. São Paulo: Atheneu Editora São Paulo; 1988. v 2.19

Fernandes JCB. Kubota LT. Oliveira Neto G. Eletrodo íon-seletivo: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Quím. Nova* 2001;24 (1):120-130.

Fraga IC. Couto PRG. Ribeiro RV. Souza V. Confiabilidade metrológica de algumas soluções-tampão utilizadas para a medição de pH. *Enqualab 2002 - Encontro para a qualidade de laboratórios*; 2002 jul. 30 – ago. 1; São Paulo, Brasil.

Friedman I. Stoklosa JC. Stability and reproducibility of buffers employed in blood pH determination. *Anesthesia and analgesia* 1965; 44 (5): 540-541.

Gameiro P. Reis S. Lima JLFC. Castro B. Calibration of pH electrodes by direct strong acid/strong base titrations under dilute conditions. *Analytica Chimica Acta* 2000; 405: 167–172.

Garcia JM. Los colírios. *Revista Mexicana de Oftalmologia* 2002; 76 (1). Disponível em: http://www.smo.org.mx/medico/3000_76_1_colirios.asp. Acesso em: 11 nov. 2003.

Gazeta do Povo. Porto Alegre tem casos suspeitos de botulismo. *Gazeta do povo* 2005 abr 17; Caderno Paraná Política: notas Políticas.

General Services Administration.GSA.A-A-53206 -“Buffer solution, standard (pH 6,833 to 6,843)”. EUA:GSA;1987. 3p.

General Services Administration.GSA.A-A-53018 - “Buffer solution, standard (pH)”. EUA:GSA; 1987.3p.

Gleason DF. pH measurements. *Archives of Internal Medicine* 1965;116:649-653.

Gosudarstvennaia State. Gost 8134 - System for ensuring the uniformity of measurements: pH scale for aqueous solutions. Moscow:GOST; 1998. 8p.

Hastings AB. Acid-base measurements in vitro. In: *Annals of New York Academy of Science*;1966; La Jolla; 133 (1):15-24.

Höffner E. The measurement of pH in high purity water. Oxy Guard International A/S Denmark. 1998. Disponível em: http://www.oxyguard.dk/oxyguide/pH_in_high_purity_water/purê_water.html. Acesso em: 11 set. 2004.

Houten JV. A century of chemical dynamics traced through the nobel prizes - *Journal of Chemical Education* 2002; (2) Disponível em: http://academics.smcvt.edu/chemistry/FACULTY/jvh_publications/1909Ostwald.pdf e <http://scienceweek.com/2004/rmps-26.htm>. Acesso em: 15 ago. 2004.

Illingworth JA. A common source of error in pH measurement. *The Biochemical Journal* 1981;195:259-62.

Instituto Adolfo Lutz. Manual das doenças transmitidas por alimentos e água In: Botulismo: orientações para profissionais de saúde. Centro de Vigilância Epidemiológica “Prof. Alexandre Vranjc”. Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo. Disponível em: <http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/hidrica/If_54bot.htm>. Acesso em: 05 nov. 2003.

Japanese Industrial Standard. JIS Z 8805 - Glass electrodes for measurement of pH. Japan: JIS; 1989. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0018 - Reference material: pH standard solution oxalate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0019 - Reference material: pH standard solution phthalate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0020 - Reference material: pH standard solution Equimolar phosphate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0021 - Reference material : pH standard solution Tetraborate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0022 - Reference material: pH standard solution Carbonate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Japanese Industrial Standard. JIS K 0023 - Reference material : pH standard solution Phosphate. Japan: JIS; 1997. 10p.

Kadis R. Secondary pH standards and their uncertainty in the context of the problem of two pH scales. D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 2002; 374:817-823.

Karlsson A. Rosenvold K. The calibration temperature of pH-glass electrodes: significance for meat quality classification. Meat Science 2002; 62:497-501

Kater JA. Leonard JE. Matsuyama G. Junction potential variations in blood pH measurements. In: Annals of the New York Academy of Sciences 1968; 148 (1):55-66

Kellum JA. Determinants of blood pH in health and disease. Critical Care 2000; 4 (1): 6-14[review].

Kodak. pH measurement of photographic processing solutions. ULM-191-2. Eastman Kodak Company 1988. Disponível em : www.kodak.com/country/US/en/motion/support/processing/h243/h2403ulm191-2.shtml. Acesso 21 dez. 2003.

Kohlmann JF. A technical handbook for industry: what is pH, and how is it measured? Hach Company 2003. Disponível em: http://www.com/catalogo/pdf/data/G004_GLI_pH_handbook.pdf. Acesso em: 22 dez. 2003.

Leito I. Strauss L. Koort TE. Phil V. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. Accred Qual Assur 2002; 7:242-249.

Lichtig J. A influência de força iônica nas medidas de pH através de eletrodos de vidro combinados. Boletim do Instituto Adolfo Lutz 2003; 13 (2):3-28.

McCrary E. pH pens and chlorophenol red. The Abbey Newsletter. Abbey Publications. 1995. Disponível em: <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/pHpens.html>. Acesso em: 11 set. 2004.

Meinrath G. Spitzer P. Uncertainties in determination of pH. Mikrochimica Acta 2000; 135:155-68.

Menezes CI. Salles MT. Da Silva MAS. Uma Ferramenta para melhora da qualidade dos instrumentos da área da saúde. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. 2003. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/infotec/artigos/docs/42.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2004.

Merck. Manual de meios de cultivo. Espanha;1990.

Mettler–Toledo. Guide to pH measurement: The theory and practice of laboratory pH applications. Disponível em: <http://www.mt.com>. Acesso em: 13 jul. 2003.

Moore EW. Cation measurements in biological materials. In: Annals of the New York Academy of Sciences;1968;Boston.Massachusetts: Tufts University Medical School;1968 p 93-109.

Mutton CJ. The abc of acid-base chemistry. Nursing Times 1975; 71(25):968-971.

Naumann R. Alexander-Weber C. Eberhardt R. Giera J. Spitzer P. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration. Anal Bioanal Chem. 2002; 374:778-786.

Oliveira EC. As fontes de incertezas em química analítica quantitativa. Metrologia & Instrumentação. Laboratório e Controle de Processos. Disponível em: <http://www.banasmetrologia.com.br/imprime.asp?codigo=1022>. Acesso em: 9 ago. 2004.

Pereira SE. Maciel JB. Avaliação da medição de pH através de programa de intercomparação laboratorial. 2º Congresso Brasileiro de Metrologia; São Paulo, Brasil 2000 dez. 4 – 7.

pHoenix Electrode Company. Practical pH theory and use – Disponível em: <http://www.pHoenixelectrode.com/pHtheory.htm>. Acesso em: 15 dez. 2003.

Presley R. The Sometimes maddening science of pH measurement. Disponível em: <http://www.iscpubs.com/articles/aln/n9906pre.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2004.

Radiometer Analytical. pH theory and practice. Disponível em: <http://www.radiometer-analytical.com>. Acesso em: 20 mar. 2003.

Rodriguez JS. Sensors potenciomètrics selectius a tensioactius aniònics. {tese }. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona; 2002. Disponível em: http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-0216103-9354/jsr01de11.pdf. Acesso em: 21 dez. 2003.

Safavi A. Bagheri M. Novel optical pH sensor for high and low pH values. *Sensors and Actuators B* 2003;90:143-150.

Santos, ZB. Industria Gini terá de indenizar jovem que contraiu botulismo em palmito. *Estadão .com.br* 2002 mai 15. Disponível em: <http://www.ibest.estadão.com.br/agestado/noticias/2002/mai/15/234.htm>. Acesso em dez.2003.

Seto S. Glass/pH electrodes: performance check and cleaning. Brinkmann Instrument; 2004. Disponível em: http://www.brinkmann.com/suport_FAQ-pH-clean.asp. Acesso em: 16 dez. 2003.

Severinghaus J. Astrup P. pH and acid-base balance measurements,1987.[review].In *International Anesthesiology Clin* 1999;37(1):55-86.

Sheppard NFJr. Guiseppi-Elie A. pH measurement. In: Webster JG, editor. *The measurement, Instrumentation and Sensors Handbook on CD-Rom*. New York: CRC Press LLC; 1999.

Slyke Van DD. Some points of acid-base history in physiology and medicine. In: *Annals of the New York Academy of Sciences*; 1966; New York. New York: Medica Reserch Center;1966.p.5-13.

Spitzer P. Werner B. Improved reliability of pH measurements. *Anal Bioanal Chem*. 2002;374:787-795.

Süss-Fink G. Chérioux F. Electron transfert reactions: fundamental concepts. Université de Neuchâtel Institut de Chimie. 2004. Disponível em: <http://chimge.inil.ch/Em/redox/1red0.htm>. Acesso em: ago. de 2004.

The International Pharmacopoeia. General methods of analisysis.Third edition. Genova: World Health Organization;1979. v 1

United States Pharmacopeial Convention. USP 25 -The United States Pharmacopeia. Rockville: USP; 2002 . 2569p.

Vandenbussche FP, Oepkes D, Keirse MJ. The Merit of Routine Cord Blood pH Measurement at Birth. *Journal of Perinatal Medicine* 1999;27(3):158-165 [Abstract].

Vogel A.Vogel:análise inorgânica quantitativa; incluindo análise instrumental elementar.Trad. de Espínola, A.4.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara;1986. 690 p.

Waddell WJ. Bates R. Intracellular pH. *Physiological Reviews* 1969; 49 (2):285-329

Webster JG, editor. *Medical Instrumentation: application and Designer*. New York: John Willey and Sons;1998.691 p.

Wegscheider W. Principles and purpose of traceability. Institute for General and Analytical Chemistry: University of Leoben. Austrália;2002. Disponível em: http://www.measurementuncertainty.org/mu/misc/lectures/01w.wegscheider_principles.pdf. Acesso em: 15 dez. 2003.

Wijnen J A A L M C J D . Quality improvement: combining ProMes and SPC to work smarter.European Journal of work and organizational psychology 1997; 6(30):271-278 [Abstract].

APÊNDICE 1

REQUISITOS AVALIADOS NOS MANUAIS

Para estabelecer uma comparação entre as informações fornecidas pelos fabricantes nos manuais foram estabelecidos os requisitos mostrados na seqüência:

- (1) endereço completo do fabricante para permitir o intercâmbio de informações;
- (2) especificações técnicas para atender aos requisitos analíticos;
- (3) requisitos de instalação para não permitir danos ao instrumento e prejuízo no desempenho;
- (4) condições do ambiente para garantir que o instrumento apresente desempenho adequado;
- (5) tempo de estabilização (*warm up*) para evidenciar a adequação do sistema no momento dos testes;
- (6) tipo de conector para eletrodo com a finalidade de propiciar intercâmbio do acessório quando necessário;
- (7) tipo de conector do sensor de temperatura para propiciar intercâmbio do acessório quando necessário;
- (8) instruções de manuseio e calibração visando garantir a utilização adequada do instrumento;
- (9) prazo de garantia para permitir acompanhamentos de custos com manutenção corretiva;
- (10) certificado de garantia preenchido objetivando assegurar responsabilidade do fabricante sobre eventuais erros surgidos do processo de fabricação;
- (11) limitações da garantia para que o usuário mantenha os procedimentos de utilização dentro das recomendações do fabricante;
- (12) certificado de calibração e verificação do equipamento e sensor de temperatura, visando assegurar o direito do usuário em casos de não conformidades por falha na fabricação;
- (13) instruções para manutenção, visando garantir cuidados adequados ao instrumento e soluções para eventuais problemas detectados;
- (14) tipo de eletrodo, para que o usuário tenha segurança para definir o procedimento analítico;
- (15) características do eletrodo visando o uso do instrumento adequado para situações específicas;

- (16) instruções específicas do eletrodo, para permitir acompanhamento do desempenho do eletrodo, uso correto e manutenção adequada;
- (17) manutenção do eletrodo para garantir o desempenho esperado;
- (18) manual original visando fornecer as informações necessárias para manuseio do equipamento e realização dos testes;
- (19) os avisos e recomendações no manual são fáceis de compreender?
- (20) o manual do equipamento está em língua portuguesa?
- (21) quando o manual do equipamento encontra-se em língua estrangeira o mesmo possui versão traduzida?
- (22) a escala do equipamento permite leitura em pH e mV?
- (23) o manual fornece especificação da faixa de abrangência em pH?
- (24) o manual fornece especificação da faixa em mV que o instrumento permite leitura?
- (25) existe no manual referência à respeito do número de pontos de calibração que o instrumento permite calibrar?

Os requisitos de 22 a 25 fornecem subsídio para o usuário avaliar se o instrumento atende às necessidades técnicas específicas.

APÊNDICE 2

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 2

Tabela A2. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	0,00 ± 0,10	0,00
100,0175	99,30 ± 0,70	-0,70
200,0458	200,00 ± 0,10	0,00
300,0786	300,00 ± 0,10	-0,10
400,0519	400,00 ± 0,10	-0,10
500,0104	499,00 ± 0,10	-1,00
600,0358	598,00 ± 0,10	-2,00
700,0163	697,00 ± 0,10	-3,00
800,0174	794,00 ± 0,10	-6,00
900,0470	889,30 ± 0,70	-10,70
1000,1136	978,00 ± 0,10	-22,10

¹ Incerteza expandida

Tabela A2. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,008	0,00 ± 0,10	0,00
-100,002	-101,00 ± 0,10	-1,00
-200,031	-202,00 ± 0,10	-2,00
-300,065	-303,00 ± 0,10	-2,90
-400,039	-404,00 ± 0,10	-4,00
-499,999	-505,00 ± 0,10	5,00
-600,0267	-606,00 ± 0,10	-6,00
-700,007	-708,00 ± 0,10	-8,00
-800,008	-809,00 ± 0,10	-9,00
-900,038	-911,00 ± 0,10	-11,00
-1000,105	-1007,00 ± 0,10	-6,90

¹ Incerteza expandida

Tabela A2. 3- Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/ mV(modos 1000 M Ω , tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-1,00 $\pm$ 0,10	-1,00
100,0175	99,00 $\pm$ 0,10	-1,00
200,0456	199,00 $\pm$ 0,10	-1,00
300,0786	299,00 $\pm$ 0,10	-1,10
400,0519	399,00 $\pm$ 0,10	-1,10
500,0104	499,00 $\pm$ 0,10	-1,00
600,0358	598,00 $\pm$ 0,10	-2,00
700,0163	696,00 $\pm$ 0,10	-4,00
800,0174	794,00 $\pm$ 0,10	-6,00
900,0470	889,00 $\pm$ 0,10	-11,00
1000,1136	978,00 $\pm$ 0,10	-22,10

¹ Incerteza expandida

Tabela A2. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 2 utilizando simulador de pH/mV(modos 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,008	-0,70 $\pm$ 0,70	-0,70
-100,002	-101,00 $\pm$ 0,10	-1,00
-200,031	-202,00 $\pm$ 0,10	-2,00
-300,065	-303,00 $\pm$ 0,10	-2,90
-400,039	-404,00 $\pm$ 0,10	-4,00
-499,999	-505,00 $\pm$ 0,10	-5,00
-600,026	-606,70 $\pm$ 0,70	-6,60
-700,007	-708,00 $\pm$ 0,10	-8,00
-800,008	-810,00 $\pm$ 0,10	-10,00
-900,038	-911,00 $\pm$ 0,10	-11,00
-1000,105	-1007,00 $\pm$ 0,10	-6,90

¹ Incerteza expandida

Tabela A2. 5 - Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 2 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Valor do pH da solução- tampão (a 25°C)	Instrumento 2		Erro (pH)
		Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	
ST 1	2,000 ± 0,020	2,16 ± 0,05	0,04	0,16
ST 2	3,656 ± 0,007	3,74 ± 0,01	0,01	0,09
ST 3	4,010 ± 0,020	4,14 ± 0,02	0,02	0,13
ST 4	7,000 ± 0,020	6,94 ± 0,05	0,04	-0,06
ST 5	7,416 ± 0,007	7,65 ± 0,29	0,20	0,24
ST 6	9,184 ± 0,015	9,40 ± 0,04	0,03	0,21
ST 7	10,010 ± 0,020	10,13 ± 0,15	0,12	0,12
ST 8	12,888 ± 0,020	12,86 ± 0,04	0,03	-0,03
ST C1	7,060 ± 0,010	7,00 ± 0,11	0,09	-0,06
ST R1	3,636± 0,007	3,76 ± 0,00	0,00	0,12
ST R2	11,438 ± 0,010	11,56 ± 0,11	0,09	0,12

²A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 3

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 4

Tabela A3. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes no instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-0,03 ± 0,27	-0,04
100,0175	99,77 ± 0,13	-0,25
200,0458	199,73 ± 0,13	-0,31
300,0786	300,00 ± 1,20	-0,10
400,0519	400,00 ± 1,20	-0,10
500,0104	499,00 ± 1,20	-1,00
600,0358	599,70 ± 1,30	-0,40

¹Incerteza expandida

Tabela A3. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes no instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-0,27 ± 0,13	-0,27
-100,0023	-100,30 ± 0,12	-0,30
-200,0311	-201,00 ± 1,20	-1,00
-300,0650	-301,00 ± 1,20	-0,90
-400,0392	-401,00 ± 1,20	-1,00
-499,9988	-501,00 ± 1,20	-1,00

¹Incerteza expandida

Tabela A3. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes no instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-0,30 ± 0,16	-0,31
100,0175	99,70 ± 0,16	-0,32
200,0458	199,67 ± 0,13	-0,38
300,0786	300,00 ± 1,20	-0,10
400,0519	399,70 ± 1,30	-0,40
500,0104	499,70 ± 1,30	-0,30
600,0358	599,70 ± 1,30	-0,40

¹Incerteza expandida

Tabela A3. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes no instrumento 4 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-0,20 $\pm$ 0,16	-0,21
-100,002	-100,40 $\pm$ 0,16	-0,40
-200,031	-201,00 $\pm$ 1,20	-1,00
-300,065	-301,00 $\pm$ 1,20	-0,90
-400,039	-401,10 $\pm$ 1,20	-1,00
-499,999	-501,00 $\pm$ 1,20	-1,00
-600,026	-	-

¹ Incerteza expandida. (-) não permitiu leitura

Tabela A3. 5 – Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 4 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Instrumento 4			
	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)
ST1	2,000 $\pm$ 0,020	2,00 $\pm$ 0,01	0,01	0,00
ST2	3,656 $\pm$ 0,007	3,78 $\pm$ 0,04	0,03	0,12
ST3	4,010 $\pm$ 0,020	4,05 $\pm$ 0,00	0,00	0,04
ST4	7,000 $\pm$ 0,020	5,92 $\pm$ 0,07	0,06	-1,08
ST5	7,416 $\pm$ 0,007	6,92 $\pm$ 0,03	0,02	-0,50
ST6	9,184 $\pm$ 0,015	10,77 $\pm$ 0,17	0,14	1,58
ST7	10,010 $\pm$ 0,020	10,47 $\pm$ 0,02	0,02	0,46
ST8	12,888 $\pm$ 0,020	12,68 $\pm$ 0,08	0,06	-0,20
ST C1	7,060 $\pm$ 0,010	6,03 $\pm$ 0,01	0,01	-1,03
ST R1	3,636 $\pm$ 0,007	3,73 $\pm$ 0,01	0,01	0,09
ST R2	11,438 $\pm$ 0,010	11,68 $\pm$ 0,01	0,01	0,25

² A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 4

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 5

Tabela A4. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	0,00 ± 0,12	-0,01
100,0175	99,60 ± 0,16	-0,42
200,0458	199,57 ± 0,13	-0,48
300,0786	299,73 ± 0,13	-0,35
400,0519	399,70 ± 0,12	-0,35
500,0104	499,67 ± 0,13	-0,34
600,0358	599,63 ± 0,13	-0,40
700,0163	699,53 ± 0,13	-0,48
800,0174	799,53 ± 0,18	-0,48
900,0470	899,40 ± 0,12	-0,65
1000,1136	999,00 ± 0,13	-0,88
1100,1245	1090,07 ± 0,13	-1,06
1200,1469	1198,73 ± 0,18	-1,41
1300,1469	1298,37 ± 0,13	-1,78
1400,1612	1397,80 ± 0,16	-2,36
1500,1979	1497,57 ± 0,18	-2,63
1900,2581	1894,77 ± 0,31	-5,49

¹Incerteza expandida

Tabela A4. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	0,00 ±0,12	-0,01
-100,0023	-99,60 ±0,12	0,40
-200,0311	-199,63 ±0,13	0,40
-300,0650	-299,77 ±0,13	0,30
-400,0392	-399,77 ±0,18	0,27
-499,9988	-499,73 ±0,13	0,27
-600,0255	-599,70 ±0,16	0,33
-700,0065	-699,63 ±0,13	0,37
-800,0083	-799,53 ±0,18	0,47
-900,0379	-899,53 ±0,13	0,50
-1000,1045	-999,30 ±0,12	0,80
-1100,1155	-1099,13 ±0,13	0,98
-1200,1373	-1198,87 ±0,13	1,27
-1300,1374	-1298,47 ±0,18	1,67
-1400,1506	-1398,07 ± 0,18	2,08
-1500,1869	-1497,60 ±0,23	2,59
-1900,2484	-1894,60 ±0,16	5,65

¹Incerteza expandida

Tabela A4. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-0,37± 0,74	0,38
100,0175	98,90 ± 0,73	-1,12
200,0458	198,57 ± 0,13	-1,48
300,0786	298,57 ± 0,18	-1,51
400,0519	399,13 ± 1,08	-0,92
500,0104	498,60 ± 0,16	-1,41
600,0358	598,67 ± 0,13	-1,37
700,0163	698,40 ± 0,33	-1,62
800,0174	798,73 ± 0,68	-1,28
900,0470	898,20 ± 0,12	-1,85
1000,1136	998,10 ± 0,12	-2,01
1100,1245	1097,93 ± 0,13	-2,19
1200,1469	1197,53 ±0,13	-2,61
1300,1469	1297,17 ± 0,13	-2,98
1400,1612	1396,73 ± 0,13	-3,43
1500,1979	1496,27 ± 0,18	-3,93
1900,2581	1893,20 ± 0,16	-7,06

¹Incerteza expandida

Tabela A4. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 5 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-0,83 $\pm$ 0,84	-0,84
-100,0023	-100,77 $\pm$ 0,21	-0,76
-200,0311	-200,83 $\pm$ 0,18	-0,80
-300,065	-300,83 $\pm$ 0,18	-0,77
-400,0392	-400,80 $\pm$ 0,12	-0,76
-499,9988	-500,80 $\pm$ 0,16	-0,80
-600,0255	-600,70 $\pm$ 0,16	-0,67
-700,0065	-700,70 $\pm$ 0,16	-0,69
-800,0083	-800,63 $\pm$ 0,27	-0,63
-900,0379	-900,47 $\pm$ 0,13	-0,43
-1000,1045	-1000,40 $\pm$ 0,23	-0,30
-1100,1155	-1100,13 $\pm$ 0,21	-0,02
-1200,1373	-1199,77 $\pm$ 0,13	0,37
-1300,1374	-1299,47 $\pm$ 0,18	0,67
-1400,1506	-1399,10 $\pm$ 0,12	1,05
-1500,1869	-1498,47 $\pm$ 0,21	1,72
-1900,2484	-1895,50 $\pm$ 0,23	4,75

¹Incerteza expandida

Tabela A4. 5 – Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 5 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Instrumento 5			
	Valor do pH da solução-tampão(a 25°C)	Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)
ST 1	2,000 $\pm$ 0,020	1,94 $\pm$ 0,01	0,01	-0,06
ST 2	3,656 $\pm$ 0,007	3,66 $\pm$ 0,05	0,04	0,00
ST 3	4,010 $\pm$ 0,020	3,98 $\pm$ 0,02	0,02	-0,03
ST 4	7,000 $\pm$ 0,020	7,00 $\pm$ 0,05	0,04	0,00
ST 5	7,416 $\pm$ 0,007	7,49 $\pm$ 0,01	0,01	0,08
ST 6	9,184 $\pm$ 0,015	9,12 $\pm$ 0,02	0,02	-0,06
ST 7	10,010 $\pm$ 0,020	10,01 $\pm$ 0,04	0,03	0,00
ST 8	12,888 $\pm$ 0,020	12,85 $\pm$ 0,02	0,02	-0,04
ST C1	7,060 $\pm$ 0,010	7,02 $\pm$ 0,04	0,03	-0,04
ST R1	3,636 $\pm$ 0,007	3,64 $\pm$ 0,01	0,01	0,01
ST R2	11,438 $\pm$ 0,010	11,63 $\pm$ 0,00	0,00	0,19

²A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 5

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 6

Tabela A5. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/ mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	0,00 ± 0,10	0,00
100,0175	99,00 ± 0,10	-1,00
200,0458	199,00 ± 0,10	-1,00
300,0786	298,00 ± 0,10	-2,10
400,0519	398,00 ± 0,10	-2,10
500,0104	498,00 ± 0,10	-2,00
600,0358	598,00 ± 0,10	-2,00
700,0163	698,00 ± 0,10	-2,00
800,0174	797,00 ± 0,10	-3,00
900,0470	897,00 ± 0,10	-3,00
1000,1136	997,00 ± 0,10	-3,10
1100,1245	1097,00 ± 0,10	-3,10
1200,1469	1197,00 ± 0,10	-3,10
1300,1469	1296,00 ± 0,10	-4,10
1400,1612	1396,00 ± 0,10	-4,20
1500,1979	1496,00 ± 0,10	-4,20
1900,2581	1896,00 ± 0,10	-4,30

¹Incerteza expandida

Tabela A5. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	0,00 ± 0,10	0,00
-100,0023	-100,00 ± 0,10	0,00
-200,0311	-200,00 ± 0,10	0,00
-300,0650	-300,00 ± 0,10	0,10
-400,0392	-400,00 ± 0,10	0,00
-499,9988	-500,00 ± 0,10	0,00
-600,0255	-600,00 ± 0,10	0,00
-700,0065	-700,00 ± 0,10	0,00
-800,0083	-799,00 ± 0,10	1,00
-900,0379	-899,00 ± 0,10	1,00
-1000,1045	-1000,00 ± 0,10	0,10
-1100,1155	-1099,00 ± 0,10	1,10
-1200,1373	-1199,00 ± 0,10	1,10
-1300,1374	-1299,00 ± 0,10	1,10
-1400,1506	-1399,00 ± 0,10	1,20
-1500,1869	-1499,00 ± 0,10	1,20
-1900,2484	-1899,00 ± 0,10	1,20

¹Incerteza expandida

Tabela A5. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/ mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-0,70 ± 0,70	-0,70
100,0175	98,00 ± 0,10	-2,00
200,0458	198,00 ± 0,10	-2,00
300,0786	298,00 ± 0,10	-2,10
400,0519	398,00 ± 0,10	-2,10
500,0104	498,00 ± 0,10	-2,00
600,0358	597,00 ± 0,10	-3,00
700,0000	697,00 ± 0,10	-3,00
800,0174	797,00 ± 0,10	-3,00
900,047	897,00 ± 0,10	-3,00
1000,1136	997,00 ± 0,10	-3,10
1100,1245	1097,00 ± 0,10	-3,10
1200,1469	1197,00 ± 0,10	-3,10
1300,1469	1296,00 ± 0,10	-4,10
1400,1612	1396,00 ± 0,10	-4,20
1500,1979	1496,00 ± 0,10	-4,20
1900,2581	1895,00 ± 0,10	-5,30

¹Incerteza expandida

Tabela A5. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 6 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-0,70 $\pm$ 0,70	-0,70
-100,0023	-100,00 $\pm$ 0,10	0,00
-200,0311	-200,00 $\pm$ 0,10	0,00
-300,065	-300,00 $\pm$ 0,10	0,10
-400,0392	-400,00 $\pm$ 0,10	0,00
-499,9988	-500,00 $\pm$ 0,10	0,00
-600,0255	-600,00 $\pm$ 0,10	0,00
-700,0065	-700,00 $\pm$ 0,10	0,00
-800,0083	-799,70 $\pm$ 0,10	0,30
-900,0379	-899,00 $\pm$ 0,10	1,00
-1000,105	-999,30 $\pm$ 0,10	0,80
-1100,116	-1099,00 $\pm$ 0,10	1,10
-1200,137	-1199,00 $\pm$ 0,10	1,10
-1300,137	-1299,00 $\pm$ 0,10	1,10
-1400,151	-1399,00 $\pm$ 0,10	1,20
-1500,187	-1499,00 $\pm$ 0,10	1,20
-1900,248	-1899,00 $\pm$ 0,10	1,20

¹ Incerteza expandida

Tabela A5. 5 - Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 6 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Instrumento 6			
	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)
ST 1	2,000 $\pm$ 0,020	1,95 $\pm$ 0,00	0,00	-0,05
ST 2	3,656 $\pm$ 0,007	3,65 $\pm$ 0,01	0,01	0,00
ST 3	4,010 $\pm$ 0,020	3,96 $\pm$ 0,04	0,03	-0,05
ST 4	7,000 $\pm$ 0,020	6,99 $\pm$ 0,01	0,01	-0,01
ST 5	7,416 $\pm$ 0,007	7,50 $\pm$ 0,02	0,02	0,08
ST 6	9,184 $\pm$ 0,015	9,17 $\pm$ 0,01	0,01	-0,02
ST 7	10,010 $\pm$ 0,020	10,03 $\pm$ 0,00	0,00	0,02
ST 8	12,888 $\pm$ 0,020	12,70 $\pm$ 0,00	0,00	-0,19
ST C1	7,060 $\pm$ 0,010	7,01 $\pm$ 0,07	0,05	-0,05
ST R1	3,636 $\pm$ 0,007	3,60 $\pm$ 0,02	0,02	-0,04
ST R2	11,438 $\pm$ 0,010	11,56 $\pm$ 0,03	0,02	0,12

² A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 6

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 7

Tabela A6. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	0,20 ± 0,12	0,19
100,0175	100,70 ± 0,12	0,68
200,0458	201,20 ± 0,12	1,15
300,0786	301,80 ± 0,12	1,72
400,0519	403,00 ± 1,20	2,90
500,0104	504,00 ± 1,20	4,00
600,0358	605,00 ± 1,20	5,00
700,0163	705,00 ± 1,20	5,00
800,0174	806,00 ± 1,20	6,00
900,0470	906,00 ± 1,20	6,00
1000,1136	1007,00 ± 1,20	6,90
1100,1245	1107,00 ± 1,20	6,90
1200,1469	1208,00 ± 1,20	7,90
1300,1469	1308,00 ± 1,20	7,90
1400,1612	1409,00 ± 1,20	8,80
1500,1979	1510,00 ± 1,20	9,80
1900,2581	1912,00 ± 1,20	11,70

¹ Incerteza expandida

Tabela A6. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) [†]	Erro (mV)
0,0079	0,20 ± 0,12	0,19
-100,0023	-99,80 ± 0,12	0,20
-200,0311	-200,00 ± 0,12	0,03
-300,0650	-300,20 ± 0,12	-0,13
-400,0392	-400,00 ± 1,20	0,00
-499,9988	-499,00 ± 1,20	1,00
-600,0255	-600,00 ± 1,20	0,00
-700,0065	-700,00 ± 1,20	0,00
-800,0083	-800,00 ± 1,20	0,00
-900,0379	-900,00 ± 1,20	0,00
-1000,1045	-1000,00 ± 1,20	0,10
-1100,1155	-1101,00 ± 1,20	-0,90
-1200,1373	-1201,00 ± 1,20	-0,90
-1300,1374	-1301,00 ± 1,20	-0,90
-1400,1506	-1401,00 ± 1,20	-0,80
-1500,1869	-1501,00 ± 1,20	-0,80
-1900,2484	-1902,00 ± 1,20	-1,80

[†] Incerteza expandida

Tabela A6. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) [†]	Erro (mV)
0,0084	0,20 ± 0,12	0,19
100,0175	100,70 ± 0,12	0,68
200,0458	201,20 ± 0,12	1,15
300,0786	301,80 ± 0,12	1,72
400,0519	404,00 ± 1,20	3,90
500,0104	504,00 ± 1,20	4,00
600,0358	605,00 ± 1,20	5,00
700,0000	705,00 ± 1,20	5,00
800,0174	806,00 ± 1,20	6,00
900,0470	906,00 ± 1,20	6,00
1000,1136	1007,00 ± 1,20	6,90
1100,1245	1107,00 ± 1,20	6,90
1200,1469	1208,00 ± 1,20	7,90
1300,1469	1308,00 ± 1,20	7,90
1400,1612	1409,00 ± 1,20	8,80
1500,1979	1510,00 ± 1,20	9,80
1900,2581	1912,00 ± 1,20	11,70

[†] Incerteza expandida

Tabela A6. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 7 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 MΩ, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	0,20 ± 0,12	0,19
-100,0023	-99,80 ± 0,12	0,20
-200,0311	-200,00 ± 0,12	0,03
-300,065	-300,20 ± 0,12	-0,13
-400,0392	-400,00 ± 1,20	0,00
-499,9988	-499,00 ± 1,20	1,00
-600,0255	-599,00 ± 1,20	1,00
-700,0065	-700,00 ± 1,20	0,00
-800,0083	-800,00 ± 1,20	0,00
-900,0379	-900,00 ± 1,20	0,00
-1000,105	-1000,00 ± 1,20	0,10
-1100,116	-1101,00 ± 1,20	0,10
-1200,137	-1200,70 ± 1,20	-0,50
-1300,137	-1301,00 ± 1,20	-0,90
-1400,151	-1401,00 ± 1,20	-0,80
-1500,187	-1501,00 ± 1,20	-0,80
-1900,248	-1902,00 ± 1,20	-1,80

¹ Incerteza expandida

Tabela A6. 5 – Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 7 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Instrumento 7		Erro (pH)
		Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	
ST 1	2,000 ±0,020	2,08 ± 0,00	0,00	0,08
ST 2	3,656 ±0,007	3,71 ± 0,00	0,00	0,05
ST 3	4,010 ±0,020	4,02 ± 0,00	0,00	0,01
ST 4	7,000 ±0,020	7,05 ± 0,01	0,01	0,05
ST 5	7,416 ±0,007	7,56 ±0,04	0,03	0,15
ST 6	9,184 ±0,015	9,03 ± 0,02	0,02	-0,15
ST 7	10,010 ±0,020	10,06 ± 0,00	0,00	0,05
ST 8	12,888 ±0,020	13,12 ± 0,01	0,01	0,24
ST C1	7,060 ±0,010	6,93 ± 0,02	0,02	-0,13
ST R1	3,636 ±0,007	3,65 ±0,02	0,02	0,01
ST R2	11,438 ±0,010	11,86 ±0,01	0,01	0,42

²A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 7

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 8

Tabela A7. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no <i>display</i> do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	1,47 ± 0,21	1,46
100,0175	101,63 ± 0,18	1,62
200,0458	201,77 ± 0,13	1,72
300,0786	301,90 ± 0,12	1,82
400,0519	402,23 ± 0,13	2,18
500,0104	502,50 ± 0,12	2,49
600,0358	602,97 ± 0,13	2,93
700,0163	703,00 ± 0,12	2,98
800,0174	800,00 ± 0,12	-0,02
900,0470	850,67 ± 0,72	-49,38
1000,1136	852,07 ± 0,83	-148,05
1100,1245	852,40 ± 0,93	-247,72
1200,1469	852,63 ± 0,82	-347,51
1300,1469	852,80 ± 0,77	-447,35
1400,1612	852,87 ± 0,76	-547,29
1500,1979	852,90 ± 0,77	-647,30
1900,2581	852,90 ± 0,77	-1047,36

¹ Incerteza expandida

Tabela A7. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	1,50 ± 0,23	1,49
-100,0023	-98,57 ± 0,13	1,44
-200,0311	-198,60 ± 0,16	1,43
-300,0650	-298,60 ± 0,12	1,46
-400,0392	-398,57 ± 0,13	1,47
-499,9988	-498,43 ± 0,13	1,57
-600,0255	-598,37 ± 0,13	1,66
-700,0065	-698,20 ± 0,16	1,81
-800,0083	-797,97 ± 0,18	2,04
-900,0379	-897,53 ± 0,21	2,50
-1000,1045	-928,90 ± 0,12	71,20
-1100,1155	-928,90 ± 0,12	171,22
-1200,1373	-928,90 ± 0,12	271,24
-1300,1374	-928,90 ± 0,12	371,24
-1400,1506	-928,90 ± 0,12	471,25
-1500,1869	-928,90 ± 0,12	571,29
-1900,2484	-928,90 ± 0,12	971,35

¹ Incerteza expandida

Tabela A7. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-0,33 ± 0,49	-0,34
100,0175	99,5 ± 0,33	-0,52
200,0458	199,57 ± 0,21	-0,48
300,0786	299,67 ± 0,27	-0,41
400,0519	399,8 ± 0,16	-0,25
500,0104	499,97 ± 0,13	-0,04
600,0358	600,27 ± 0,13	0,23
700,0000	700,90 ± 1,21	0,88
800,0174	797,37 ± 0,13	-2,65
900,047	852,63 ± 0,48	-47,41
1000,1136	854,13 ± 0,35	-145,98
1100,1245	854,50 ± 0,54	-245,62
1200,1469	854,70 ± 0,42	-345,45
1300,1469	854,87 ± 0,31	-445,28
1400,1612	854,87 ± 0,31	-545,29
1500,1979	854,87 ± 0,31	-645,33
1900,2581	854,87 ± 0,31	-1045,39

¹ Incerteza expandida

Tabela A7. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 8 utilizando simulador de pH/ mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-0,60 $\pm$ 0,52	-0,6
-100,0023	-100,30 $\pm$ 0,43	-0,3
-200,0311	-200,20 $\pm$ 0,26	-0,1
-300,065	-299,67 $\pm$ 0,18	0,4
-400,0392	-399,37 $\pm$ 0,13	0,6
-499,9988	-499,07 $\pm$ 0,13	0,9
-600,0255	-598,80 $\pm$ 0,16	1,2
-700,0065	-698,37 $\pm$ 0,21	1,6
-800,0083	-798,13 $\pm$ 0,13	1,8
-900,0379	-897,53 $\pm$ 0,13	2,5
-1000,105	-928,90 $\pm$ 0,12	71,2
-1100,116	-928,90 $\pm$ 0,12	171,2
-1200,137	-928,9 $\pm$ 0,12	271,2
-1300,137	-928,90 $\pm$ 0,12	371,2
-1400,151	-928,90 $\pm$ 0,12	471,2
-1500,187	-928,90 $\pm$ 0,12	571,2
-1900,248	-928,90 $\pm$ 0,12	971,3

¹ Incerteza expandida

Tabela A7. 5 – Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 8 utilizando soluções-tampão.

Instrumento 8				
Identificação da solução-teste	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)
ST 1	2,000 $\pm$ 0,020	1,95 $\pm$ 0,02	0,02	-0,05
ST 2	3,656 $\pm$ 0,007	3,57 $\pm$ 0,02	0,02	-0,09
ST 3	4,010 $\pm$ 0,020	3,87 $\pm$ 0,00	0,00	-0,14
ST 4	7,000 $\pm$ 0,020	6,92 $\pm$ 0,00	0,00	-0,08
ST 5	7,416 $\pm$ 0,007	7,40 $\pm$ 0,03	0,02	-0,02
ST 6	9,184 $\pm$ 0,015	9,03 $\pm$ 0,02	0,02	-0,15
ST 7	10,010 $\pm$ 0,020	9,90 $\pm$ 0,04	0,03	-0,11
ST 8	12,888 $\pm$ 0,020	12,54 $\pm$ 0,02	0,02	-0,35
ST C1	7,060 $\pm$ 0,010	6,92 $\pm$ 0,01	0,01	-0,14
ST R1	3,636 $\pm$ 0,007	3,51 $\pm$ 0,01	0,01	-0,12
ST R2	11,438 $\pm$ 0,010	11,38 $\pm$ 0,09	0,06	-0,06

² A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 8

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 9

Tabela A8. 1 – Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 9 utilizando simulador de pH/mV (modo direto).

Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Valor médio indicado no display do medidor (pH) ¹	Erro (pH)
-0,0031	0,013 ± 0,013	0,016
0,9973	0,980 ± 0,012	-0,017
1,9974	1,987 ± 0,013	-0,011
2,9976	2,990 ± 0,012	-0,008
3,9983	3,990 ± 0,012	-0,008
4,9992	5,000 ± 0,012	-0,001
5,9994	6,000 ± 0,012	-0,001
7,0000	7,000 ± 0,012	0,000
8,0005	8,010 ± 0,012	0,009
9,0007	9,010 ± 0,012	0,009
10,0005	10,017 ± 0,013	0,016
11,0009	11,020 ± 0,012	0,019
12,0011	12,023 ± 0,013	0,022
13,0016	13,020 ± 0,012	0,018
14,0002	14,020 ± 0,012	0,016

¹ Incerteza expandida

Tabela A8. 2 - Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 9 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω).

Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Valor médio indicado no display do medidor (pH) ¹	Erro (pH)
-0,0031	0,387 ± 0,031	0,390
0,9973	1,313 ± 0,027	0,316
1,9974	2,260 ± 0,026	0,263
2,9976	3,197 ± 0,021	0,199
3,9983	4,147 ± 0,021	0,148
4,9992	5,083 ± 0,013	0,084
5,9994	6,017 ± 0,013	0,017
7,0000	6,957 ± 0,013	-0,043
8,0005	7,910 ± 0,016	-0,091
9,0007	8,847 ± 0,013	-0,154
10,0005	9,783 ± 0,013	-0,217
11,0009	10,750 ± 0,026	-0,251
12,0011	11,703 ± 0,031	-0,298
13,0016	12,637 ± 0,031	-0,365
14,0002	13,580 ± 0,026	-0,422

¹ Incerteza expandida

Tabela A8. 3 - Resultados das medições da diferença de potencial (pH) referente ao instrumento 9 utilizando soluções-tampão.

Identificação da solução-teste	Valor do pH da solução-tampão (a 25°C)	Instrumento 9		
		Média dos valores indicado no medidor ² (pH)	ΔL_T (pH)	Erro (pH)
ST1	$2,000 \pm 0,020$	$2,09 \pm 0,03$	0,02	0,09
ST 2	$3,656 \pm 0,007$	$3,73 \pm 0,01$	0,01	0,08
ST 3	$4,010 \pm 0,020$	$4,02 \pm 0,01$	0,01	0,01
ST 4	$7,000 \pm 0,020$	$6,99 \pm 0,02$	0,02	-0,01
ST 5	$7,416 \pm 0,007$	$7,43 \pm 0,01$	0,01	0,01
ST 6	$9,184 \pm 0,015$	$9,11 \pm 0,01$	0,01	-0,07
ST 7	$10,010 \pm 0,020$	$9,93 \pm 0,00$	0,00	-0,08
ST 8	$12,888 \pm 0,020$	$12,56 \pm 0,04$	0,03	-0,32
ST C1	$7,060 \pm 0,010$	$6,97 \pm 0,00$	0,00	-0,09
ST R1	$3,636 \pm 0,007$	$3,68 \pm 0,00$	0,00	0,04
ST R2	$11,438 \pm 0,010$	$11,34 \pm 0,04$	0,03	-0,09

²A incerteza foi calculada com base no desvio padrão das observações e no valor tabelado da distribuição t de Student. ΔL_T : diferença de leitura nas medições em triplicata.

APÊNDICE 9

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO COM O INSTRUMENTO 10

Tabela A9. 1 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-2,60 ± 0,12	-2,61
100,0175	97,40 ± 0,13	-2,62
200,0458	197,43 ± 0,12	-2,61
300,0786	297,50 ± 0,12	-2,58
400,0519	397,50 ± 0,12	-2,55

¹Incerteza expandida

Tabela A9. 2 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto, tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-2,60 ± 0,12	-2,61
-100,0023	-102,60 ± 0,12	-2,60
-200,0311	-202,60 ± 0,10	-2,60
-300,0650	-302,60 ± 0,10	-2,50
-400,0392	-402,60 ± 0,10	-2,60

¹Incerteza expandida

Tabela A9. 3 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/ mV (modo 1000 MΩ, tensão positiva).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0084	-1,37 ± 0,27	-1,38
100,0175	49,87 ± 0,42	-50,15
200,0458	101,20 ± 0,48	-98,85
300,0786	153,23 ± 2,17	-146,85
400,0519	204,93 ± 2,04	-195,12

¹Incerteza expandida

Tabela A9. 4 - Valores de potencial (mV) obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω , tensão negativa).

Valor estabelecido no instrumento simulador (mV)	Valor médio indicado no display do medidor (mV) ¹	Erro (mV)
0,0079	-1,37 $\pm$ 0,13	-1,37
-100,0023	-52,83 $\pm$ 0,21	47,17
-200,0311	-104,50 $\pm$ 0,20	95,60
-300,0650	-156,00 $\pm$ 0,20	144,10
-400,0392	-206,90 $\pm$ 0,30	193,20

¹ Incerteza expandida

Tabela A9. 5 - Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo direto).

Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Valor médio indicado no display do medidor (pH) ¹	Erro (pH)
-0,003	0,030 $\pm$ 0,012	0,033
0,997	1,030 $\pm$ 0,012	0,033
1,997	2,030 $\pm$ 0,012	0,033
2,998	3,020 $\pm$ 0,012	0,022
3,998	4,020 $\pm$ 0,012	0,022
4,999	5,024 $\pm$ 0,012	0,021
5,999	6,010 $\pm$ 0,012	0,011
7,000	7,000 $\pm$ 0,012	0,000
8,001	8,000 $\pm$ 0,012	-0,001
9,001	8,990 $\pm$ 0,012	-0,011
10,001	9,990 $\pm$ 0,012	-0,011
11,001	10,990 $\pm$ 0,012	-0,011
12,001	11,980 $\pm$ 0,012	-0,021
13,002	12,980 $\pm$ 0,012	-0,022
14,002	13,980 $\pm$ 0,012	-0,022

¹ Incerteza expandida

Tabela A9. 6 – Valores da diferença de potencial (pH), na faixa de 0 a 14, obtidos nos testes com o instrumento 10 utilizando simulador de pH/mV (modo 1000 M Ω).

Valor estabelecido no instrumento simulador (pH)	Valor médio indicado no display do medidor (pH) ¹	Erro (pH)
-0,003	3,540 $\pm$ 0,061	3,543
0,997	4,013 $\pm$ 0,048	3,016
1,997	4,510 $\pm$ 0,037	2,513
2,998	5,000 $\pm$ 0,026	2,002
3,998	5,500 $\pm$ 0,026	1,502
4,999	5,990 $\pm$ 0,018	0,994
5,999	6,467 $\pm$ 0,013	0,487
7,000	6,970 $\pm$ 0,012	-0,030
8,001	7,470 $\pm$ 0,012	-0,531
9,001	7,970 $\pm$ 0,016	-1,031
10,001	8,470 $\pm$ 0,023	-1,531
11,001	8,970 $\pm$ 0,027	-2,028
12,001	9,483 $\pm$ 0,018	-2,518
13,002	9,960 $\pm$ 0,052	-3,042
14,002	10,467 $\pm$ 0,048	-3,535

¹ Incerteza expandida

APÊNDICE 10

PESQUISA DIAGNÓSTICA: QUESTIONÁRIO

Região: _____

1- Como você classifica o ensaio de medição de pH?

☐ simples

☐ complexo

☐ outros - especificar _____

2 - Você recebeu treinamento para realização de ensaio de medição de pH no seu local de trabalho?

☐ sim

☐ não

3 - Quando adquirido um novo medidor de pH ou acessório, são realizados treinamentos específicos?

☐ sim

☐ não

4 - Você possui o hábito de ler os manuais dos equipamentos que utiliza em seu ambiente de trabalho?

☐ sim

☐ não

5 - O conteúdo dos manuais é considerado satisfatório?

☐ sim

☐ não

6 - Você conhece as possíveis interferências que podem ocorrer na medição de pH?

☐ sim

☐ não

7- Como você avalia o desempenho do sistema de medição de pH (equipamento + eletrodos)?

☐ com o uso de solução-tampão

☐ com o uso de simulador de pH

☐ não é avaliado

☐ não sei

☐ outro - especificar: _____

8 - Em sua rotina de medição de pH são utilizadas soluções-padrão e de referência, com certificados de rastreabilidade a órgãos certificadores nacionais ou internacionais, para calibrar e acompanhar variabilidade do ensaio de medição de pH?

☐ sim

☐ não

☐ outro - especificar : _____

9 - Qual a periodicidade (frequência) de calibração?

☐ diária

☐ semanal

☐ mensal

☐ outro especificar: _____

10 - Como você verifica a temperatura durante a calibração e o ensaio de medição do pH?

☐ o equipamento possui sensor de temperatura

☐ utilizo um termômetro isolado para medir a temperatura do tampão de calibração e da amostra sob análise

☐ outro - especificar: _____

11- O equipamento que você utiliza na sua rotina de trabalho tem compensação de temperatura (pode ser tanto a automática como a manual)?

☐ sim

☐ não

☐ não sei

12 - A compensação de temperatura do equipamento que você utiliza na sua rotina de trabalho atua a que temperatura?

☐ 25°C

☐ 20°C

☐ não sei

☐ outro - especificar: _____

13 - A que temperatura você vincula o resultado obtido da medição do pH?

☐ 25°C

☐ 20°C

☐ não sei

☐ outro – especificar: _____

14 - Você verifica a conformidade do sensor de temperatura do sistema de medição de pH utilizado no seu ambiente de trabalho?

☐ sim

☐ não

15 - Se sim, com qual periodicidade?

- ☐ diária
- ☐ semanal
- ☐ mensal
- ☐ outro - especificar: _____

16 - Que tipo de termômetro você utiliza para verificação da conformidade do sensor de temperatura do sistema de medição de pH?

- ☐ termômetro comum
- ☐ termômetro calibrado com certificado de calibração da RBC (Rede Brasileira de Calibração) ou INMETRO, com rastreabilidade a padrões nacionais e internacionais
- ☐ termômetro calibrado com certificado de rastreabilidade a padrões nacionais e internacionais
- ☐ não sei

17 - Em seu ambiente de trabalho, adota-se a troca de eletrodo conforme as características da amostra a ser medido o pH?

- ☐ sim
- ☐ não
- ☐ não sei
- ☐ outro - especificar: _____

18 - Quais os critérios para essa troca?

- ☐ suposto pH da amostra em análise fortemente alcalino ou fortemente ácido
- ☐ possíveis incompatibilidades entre eletrólito e amostra
- ☐ outro -especificar: _____

19 - Que tipo de eletrodos possui seu sistema de medição de pH?

- ☐ simples (eletrodo de medição [vidro] separado do eletrodo de referência)
- ☐ combinado (eletrodo de medição + eletrodo de referência num só corpo)
- ☐ 3 em 1 (eletrodo de medição + eletrodo de referência + sensor de temperatura num só corpo)
- ☐ outro - especificar: _____
- ☐ não sei

20 - Como são conservados os eletrodos em seu ambiente de trabalho?

- ☐ KCl 3 mol/l
- ☐ tampão acidificado
- ☐ água destilada ou deionizada
- ☐ seco
- ☐ outro - especificar: _____

21- Quando detectada não-conformidade no eletrodo, qual o procedimento adotado?

- ☐ eletrodo é descartado
- ☐ eletrodo sofre lavagem utilizando água ou solventes orgânicos (isopropanol, etanol)
- ☐ eletrodo sofre lavagem utilizando água ou solução de enzima (pepsina)
- ☐ eletrodo passa por recuperação utilizando solução de tiouréia ou hidróxido de amônio
- ☐ eletrodo sofre rejuvenescimento utilizando tratamento cíclico com ácido e álcali
- ☐ Outro – especificar: _____

22 - Como você homogeneiza a solução desconhecida (amostra) durante o procedimento de medição do pH?

- ☐ por agitação manual
- ☐ agitação com auxílio de agitador magnético
- ☐ não homogeneiza
- ☐ outro - especificar: _____

23 - Que tipo de solução-tampão você utiliza para calibração do sistema de eletrodos?

- ☐ preparo no próprio laboratório
- ☐ adquirida pronta para uso
- ☐ outro - especificar: _____

24 - Qual a categoria da solução adquirida pronta?

- ☐ padrão primário
- ☐ padrão secundário
- ☐ padrão terciário
- ☐ não sei
- ☐ outro - especificar: _____

25 - As soluções para calibração do sistema de medição de pH adquiridas prontas possuem certificado de rastreabilidade por lote, a padrões nacionais ou internacionais?

- ☐ sim – quais? ☐ INMETRO ☐ NIST ☐ PTB
- ☐ não
- ☐ não sei
- ☐ outro - especificar: _____

26 - Como são conservadas as soluções-tampão em seu ambiente de trabalho?

- ☐ em recipiente normal e geladeira
- ☐ em recipiente especial, impermeável a gases, e geladeira
- ☐ não são armazenadas após abertas, pois são adquiridos sachês (dose única, descartáveis)
- ☐ outro - especificar: _____

27 - Por quanto tempo são conservadas as soluções-tampão em seu ambiente de trabalho?

☐ 3 meses

☐ 6 meses

☐ 1 ano

☐ não sei

☐ durante o prazo fornecido pelo fabricante

☐ outro - especificar: _____

28 - Qual o volume da embalagem das soluções-tampão, prontas para uso, que você costuma comprar?

☐ 1000 ml

☐ 500 ml

☐ 250 ml

☐ 100 ml

☐ sachês com 20 ml - dose unitária

☐ outro - especificar: _____

29 - Como é fracionada a solução-tampão?

☐ no momento do recebimento

☐ no momento de cada análise

☐ não é fracionada

☐ outro - especificar: _____

30 - Em quantos pontos você realiza a calibração do sistema de eletrodos?

☐ 2 pontos - quais? ☐ 7 e 4

☐ 7 e 9

☐ outros - especificar: _____

☐ 3 pontos - quais? ☐ 7, 2 e 4

☐ 7, 4 e 10

☐ outros - especificar : _____

☐ 5 pontos - quais? ☐ 7, 2, 4, 9 e 11

☐ 7, 4, 6, 8 e 10

☐ 7, 2, 6, 10 e 12

☐ outro - especificar: _____

31- Qual é a periodicidade da calibração do sistema de eletrodos?

☐ diária - antes do primeiro ensaio de medição de pH do dia

☐ semanal

☐ outra - especificar: _____

32 - O medidor de pH utilizado em seu ambiente de trabalho já apresentou não-conformidade devido à proximidade de outros equipamentos no local?

- ☐ sim
- ☐ não
- ☐ não sei
- ☐ outro - especificar: _____

33 - Você acha relevante a utilização de bancadas especiais (antivibratórias) para o medidor de pH no momento do ensaio de medição?

- ☐ sim
- ☐ não
- ☐ não sei
- ☐ outro - especificar: _____

34 - A repetitividade e a reprodutibilidade dos valores de pH obtidos nos ensaios utilizando medidor de pH, no seu ambiente de trabalho, são satisfatórias?

- ☐ sim
- ☐ não
- ☐ não sei
- ☐ outro- especificar: _____

35 - Assinale as opções que você acha que influenciam a variabilidade observada em medições sucessivas de pH:

- (a) pela temperatura do ambiente
- (b) por falhas do operador
- (c) pela proximidade de outros equipamentos
- (d) pela vibração da bancada
- (e) pela inadequação do sistema de eletrodos utilizado
- (f) pela inadequação dos tampões utilizados
- (g) procedimento de calibração inadequado
- (h) procedimento de medição inadequado
- (i) má conservação do eletrodo
- (j) outras condições ambientais

ANEXO 1

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS EQUIPAMENTOS – DADOS FORNECIDOS NO MANUAL DO FABRICANTE

Tabela AN1.1 - Especificação técnica dos equipamentos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Faixa (pH)	0,00 a 14,00	0,00 a 14,00	0,0 a 14,0	-2,00a 16,00	-2 a 20	0,00 a 14,00	0,00 a 14,00	-2,000 20,000	0,00 a 14,00	0,00 a 14,00
Faixa (mV)	± 1.999	± 1.000	N P	±600	± 1.999	± 1.999	± 1.9999	± 1.999	N P	± 400
Resolução (pH)	0,01	0,01	N E	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	N E	0,01
Precisão (pH)	± 0,02	± 0,015	± 0,1	N E	N E	N E	N E	± 0,005	± 0,1	± 0,01
Exatidão (pH)	N E	N E	N E	± 0,01	N E	± 0,01	± 0,01	N E	N E	N E
Precisão (mV)	± 0,2	± 2	N P	N E	N E	N E	N E	± 0,2	NP	
Resolução (mV)	N E.	N E	N A	0,1 para faixa de (± 199.9) 1 para (>± 199.9 até ± 600) ± 0,2 para faixa de (± 199.9); ± 2 para (>± 199.9 até ± 600)	0,1	1	0,1	N E	N A	N E
Exatidão (mV)	N E	N E	N A		N E	± 1	± 0,2	± 0,1	N A	N E
Exatidão da T (°C)	N E	especifica o valor da temperatura	N A	± 0,5	N E	± 0,5	± 0,5	N E	N A	N E

N. E.: não especifica. / N.A.: não se aplica. / N. P.: não permite/ T: temperatura