

Artigo Original

Recebido em 13/03/2008, aceito em 10/12/2008

Medidores de pH – procedimento de avaliação e qualificação

Procedure for evaluating and qualifying pH meters

Niza Helena de Almeida

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde / PUCPR
Laboratório Central do Estado do Paraná – LACEN/PR,
Curitiba, PR

Percy Nohama*

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia em Saúde / PUCPR
Rua Imaculada Conceição, 1155
80215-901 Curitiba, PR
E-mail: percy@ppgia.pucpr.br

Neide Fogiato Brun Binder

Centro de Produção e Pesquisa de Imunobiológicos – CPPI,
Piraquara, PR

*Autor para correspondência

Resumo

Neste artigo é apresentado um procedimento para avaliação e qualificação de medidores potenciométricos de pH, fundamentado em normas técnicas nacionais, internacionais e normas da qualidade. O objetivo é introduzir um procedimento que propicie o uso adequado do medidor de pH e leve à padronização da avaliação do equipamento e melhoria na confiabilidade dos resultados obtidos. O procedimento consiste em avaliar o medidor de pH por meio de um formulário cujos quesitos baseiam-se na inspeção do medidor, acessórios, insumos, documentação e testes. Para avaliar a aplicabilidade do método proposto, foram testados medidores de pH pertencentes a laboratórios de Curitiba. Nesses testes constatou-se que o procedimento permite definir critérios adequados de análise, pois abrange todas as fases do processo, o que permite evidenciar não-conformidades em todas elas, desde a seleção do medidor de pH, procedimento de controle e acompanhamento do processo até a emissão do parecer final. Os resultados *in situ* indicaram que a maioria dos medidores de pH apresentavam não-conformidades com as normas vigentes. Observou-se a necessidade de manutenção periódica dos medidores e treinamento dos técnicos que realizam os ensaios. Constatou-se também que os profissionais não dedicam a devida atenção ao ensaio de medição de pH por considerá-lo simples, o que certamente contribui para a ocorrência de resultados incorretos.

Palavras-chave: Controle de qualidade, Medidor de pH, Instrumentação, Ensaios, Metrologia, Manutenção preventiva.

Abstract

*In this article we describe a procedure for evaluating and qualifying potentiometric pH meters based on Brazilian and international technical standards and Brazilian quality standards. The aim of the study was to introduce a procedure that will enable pH meters to be used correctly and lead to a standardized approach to the evaluation of this instrument, as well as allowing more reliable results to be obtained. The procedure involves evaluating the pH meter by using an assessment form that covers inspection of the meter, accessories, supplies, documentation and tests. The feasibility of the proposed method was evaluated by testing pH meters belonging to a number of laboratories in Curitiba (Brazil). As a result of these tests it was found that the procedure allows suitable analytical criteria to be defined, as it covers all phases of the process, from the initial selection of the pH meter, through the procedure for controlling and following up the process, to the release of the final report, and therefore allows any non-compliance to be identified. The *in situ* results show that most of the meters tested do not comply with the prevailing standards and that regular routine maintenance needs to be carried out as well as training given to the technicians who perform the tests. It was also observed that the staff who use the pH meters do not take enough care when carrying out pH measurements because they believe it is a simple procedure, a fact which undoubtedly contributes to incorrect results.*

Keywords: Quality control, pH meter, Instrumentation, Tests, Metrology, Preventive maintenance.

Extended Abstract

Introduction

Measurement of pH is required to determine whether a wide range of products comply with standards and regulations. This is one of the most frequently measured physicochemical properties in areas such as health and the environment. For example, various biochemical reactions are facilitated by particular pH ranges, making measurement of pH essential during all stages of the process (Fraga et al., 2002). According to Meinrath and Spitzer (2000), measurement of pH is subject to errors caused by different sources involving the meter and electrodes. When a laboratory supplies the results of an analysis that it has carried out, it provides information for use in decision-making and must therefore provide evidence that it is operating efficiently (Chui et al., 2000; Fraga et al., 2002; Spitzer and Werner, 2002). In light of this, we developed a procedure for evaluating and qualifying potentiometric pH meters that will enable pH meters to be used correctly and lead to a standardized approach to the evaluation of this equipment, as well as allowing more reliable results to be obtained. The procedure is based on the requirements of relevant Brazilian and international standards as well as Brazilian quality management standards.

Materials and Methods

The present proposal for a procedure to evaluate pH meters is based on analysis of the technical requirements related to potentiometric pH measurement laid down in Brazilian and international standards (ASTM, ABNT and DIN); analysis of quality management standards and the requirements for the competence of testing and calibration laboratories, such as NBR-ISO/IEC 17025; evaluation of pH meter manuals; and analysis of information provided by technicians carrying out pH measurement tests in laboratories. The data was collected from technicians by means of a questionnaire with questions that had been prepared previously. The questionnaire was sent to laboratories that realize pH measurement tests, and the technicians involved in this activity volunteered to respond to it (Almeida, 2005). The information was used to create the procedure, to draw up a form to implement the procedure and, lastly, to carry out tests on pH meters to determine whether the procedure and associated evaluation form were viable.

Results

A form was developed using the data from the analysis of pH measurement and manuals and the evaluation of technical standards (Almeida, 2005; Almeida and Nohama, 2004; 2006). The final document (Table 2) represents the proposed procedure in the form of a written document (form), in which the fields should be filled out with the data from the analysis of the equipment evaluated. To test the applicability of the method, a sample of ten pH measurement systems was evaluated using the form created. The respective fields in the form were filled out with the data from the tests, and the results are given below. In field 1, the item "person responsible for the equipment" was not filled out in any of the forms, and the item "institution" was filled out in 30% of them. The data in section 2 was provided for 33% of the meters, while only 17% of the items in section 4 (visual inspection of the meter) were filled in. For five of the manuals evaluated, 20% of the requirements that had been laid down were met fully. The requirements that were most frequently not met were those related to guarantee, calibration and checking of the temperature sensor. In field 5, which relates to the assessment of the solutions used, the requirements in item 5.1 (condition of the solutions) were met for 25% of the meters. In field 6 all of the electrodes used were found to be general purpose combined electrodes. In the evaluation based on measurement tests (field 7), non-compliances were observed for all the meters: for 60% of them,

the values measured when the electronic performance of the meter was evaluated by measuring the electric voltage and simulating pH were incorrect; for 30%, readings could not be taken because the meter was unstable or adjustments could not be made; and for 70%, the values obtained when the electrodes were evaluated were unsatisfactory. With regard to the temperature sensor (item 7.3), variations in excess of 5 °C between the value shown on the instrument sensor and the value read were observed.

Discussion

The majority of the tested pH meters did not comply to the purpose for which they are intended, with regular evaluation of these systems being required. It was also found that there is a need for technical training of staff carrying out this type of test and that these staff do not take sufficient care when measuring pH because they believe it is a simple procedure. When the electronic performance of the meters was evaluated, 90% of the systems were found to have non-compliances that could affect the results, as errors in excess of 1,000 mV per increment were observed when the mV scale was evaluated. In addition, errors in excess of 1.5 pH units and 5 °C were observed when the electrode system and temperature sensor, respectively, were evaluated. These deviations would undoubtedly cause errors in the pH value measured. It was also observed that the electronic performance of the equipment is not evaluated routinely because of the users' confidence in the electronic stability of the meters. The literature consulted, however, indicates that the equipment should be evaluated when it is brought into service, and at least once a year thereafter. However, the frequency with which the equipment is evaluated should be determined for each individual pH meter, taking into account the specific critical points of the system, as it is the responsibility of the institution to demonstrate that the equipment is performing efficiently and complies with the requirements of the relevant standards (ABNT, 2001; ANVISA, 2003; Fraga et al., 2002). When the electrodes were evaluated visually, it was found that important information such as operating pH and temperature range, zero point, reference system and manufacturer identification, which according to international standards should be displayed on the body of the electrode, were not supplied by the manufacturer, thus preventing the user from carefully choosing the correct electrode for specific situations. When the electrode systems were evaluated with buffer solutions, all of them were found to have non-compliances that significantly affected the results obtained. It is therefore the institution's responsibility to implement appropriate monitoring of these systems at suitable periodicity to ensure the quality and reliability of the results obtained, as prescribed in the following standards: NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001), NBR-ISO 13485 (ABNT, 2004) and RDC n° 210/03 (ANVISA, 2003). In addition, the information in the manufacturer's manuals was found to be incomplete, and irrelevant information was given greater emphasis, despite the fact that Law 8078/90 (Brazil, 1990) states that the manufacturer is responsible for supplying the required information for each appliance.

Conclusions

In this study we have described a proposal for, and validation of, procedure for evaluating pH measurement instruments based on the requirements of Brazilian and international standards. A form for evaluating potentiometric pH meters was developed to allow the user to demonstrate, in a standardized way, the reliability and accuracy of a pH meter used in routine tests. Tests were carried out on pH meters and these were found to be operating outside the required limits for the purpose for which they are intended. We therefore conclude that the proposed procedure allows suitable analytic criteria to be defined, as it covers all the phases in the process and allows non-compliances in any of the stages involved to be identified.

Introdução

A avaliação do pH é necessária para atestar a conformidade de inúmeros produtos em relação a normas ou regulamentações. Esse parâmetro está entre as propriedades físico-químicas mais freqüentemente utilizadas em áreas de aplicação, como a saúde e o meio ambiente. Por exemplo, várias reações bioquímicas são favorecidas em determinadas faixas de pH, tornando indispensável a sua medição em todas as etapas do processo (Fraga *et al.*, 2002). Em meios de cultivo, um valor de pH fora do especificado pode inibir ou propiciar crescimento atípico dos microrganismos (Albini, 2003; Merck, 1990). A ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (1999a) publicou a Portaria n° 304, que aponta a conserva de palmito como a principal responsável por surtos de botulismo no Brasil, regulamentando as condições para a sua produção. Por intermédio da RE n° 362/99, o Ministério da Saúde (MS) regulamentou o valor do pH máximo em 4,50 para as conservas (ANVISA, 1999b). Um valor de pH superior a 4,50 proporciona as condições para que o microrganismo desenvolva e produza a toxina em conserva de palmito. A preocupação justificou-se devido aos casos de botulismo confirmados no Estado de São Paulo (1997 a 1999) em que os valores eram superiores a 4,6 (IAL, 2002). Entre 1979 e 2001 ocorreram seis mortes em 26 casos notificados de intoxicação alimentar. Contudo, há um baixo índice de notificação (Eduardo e Sikusawa, 2002). Em 2001, devido à preocupação das autoridades sanitárias com o pH de certos alimentos, foi publicada a RDC n° 12, que estabeleceu o limite máximo de variação do pH em cultivos repetidos de enlatados em 0,20 unidades de pH (ANVISA, 2001).

O princípio básico da medição de pH (método potenciométrico) é a determinação da atividade do íon hidrogênio utilizando eletrodo de medida, de referência e dispositivo que transforma a atividade química do íon hidrogênio em sinal elétrico (BS, 1993; JIS, 1989). No teste mede-se a diferença de potencial entre os dois eletrodos imersos na solução em análise (ABNT, 1989; ASTM, 2002). Assim, a medição do pH é uma medida muito especial, pois como se refere à atividade do íon hidrogênio, carrega, pela própria definição, uma incerteza que será embutida no resultado final da medição (Leito *et al.*, 2002; Pereira e Maciel, 2000). Nesse contexto, o medidor e o tipo de eletrodo utilizado também contribuem com diferentes níveis de incerteza no resultado final (Ekeltchik *et al.*, 2002; Illingworth, 1981).

Segundo Meinrath e Spitzer (2000), a medição do pH está sujeita a erros originados de diferentes fontes envolvendo o medidor e os eletrodos.

Ao fornecer os resultados da análise, o laboratório divulga informações que servirão de apoio à tomada de decisões e deve propiciar meios que demonstrem a eficiência de seu desempenho (Chui *et al.*, 2000; Fraga *et al.*, 2002; Spitzer e Werner, 2002).

A carência de normas e procedimentos que propiciem a padronização para obtenção de resultados adequados do parâmetro pH contribui para que a rotina de medição não esteja ainda satisfatoriamente estabelecida, conforme relatado por Naumann *et al.* (2002). Sem a padronização das medições, inviabilizam-se as comparações realizadas entre diferentes laboratórios ou mesmo no cotidiano do laboratório (Waddell e Bates, 1969). A necessidade de procedimentos padronizados é evidente na regulamentação para a produção de medicamentos na resolução RDC n° 210/03 da ANVISA. Nesse contexto, considerando as Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos, o Ministério da Saúde prescreve a necessidade da validação de procedimentos, processos, sistemas e exige evidência documentada do alcance dos resultados esperados (ANVISA, 2003). A norma NBR-ISO 13485, referente à gestão da qualidade, prescreve que as instituições devem determinar medições e monitoramentos de forma a comprovar a conformidade do produto com os requisitos determinados (ABNT, 2004). Segundo Almeida (2005), em pesquisa realizada junto a técnicos diretamente envolvidos na realização de ensaios de pH, 51% nunca receberam treinamento geral e nem específico para a realização do procedimento. Ainda, 46% deles declararam que o sistema utilizado não é submetido à avaliação do sensor de temperatura. Não houve referência à necessidade de avaliar o desempenho do medidor. Constatou-se também que 81% dos técnicos consultados (n = 27) consideraram o ensaio de medição de pH um procedimento simples, mesmo assim 85% deles relataram a existência de interferentes. Em relação aos manuais, 92% indicaram que possuem o hábito de lê-los, sendo que 51% consideraram o conteúdo insatisfatório.

Sendo assim, este artigo tem por objetivo introduzir um procedimento de avaliação de medidores potenciométricos de pH, com base em normas nacionais e internacionais, que propicie o uso adequado do medidor de pH e leve à padronização da avaliação e qualificação do equipamento e melhoria na confiabilidade dos resultados obtidos.

Metodologia

As bases para a proposição do procedimento para avaliar medidores de pH foram adquiridas analisando-se os requisitos técnicos pertinentes à medição de pH (método potenciométrico) prescritos em normas nacionais e internacionais (ASTM, ABNT, DIN); análise de normas de gestão da qualidade e de requisitos para competência de laboratórios de ensaios e calibração, tal como a NBR-ISO/IEC 17025; avaliação de manuais de medidores de pH; e análise de informações obtidas junto a técnicos que realizam ensaio de medição de pH em laboratórios. Para o levantamento dos dados junto aos técnicos foi enviado um questionário com perguntas preestabelecidas. O questionário foi enviado a laboratórios que realizam o ensaio de medição de pH e respondido voluntariamente por técnicos envolvidos no processo (Almeida, 2005). As normas e referências utilizadas para a proposição do procedimento, principais componentes do processo e sua importância, estão na Tabela 1.

A partir dos dados obtidos, foram extraídas informações para a criação do procedimento e elaborou-se um formulário para sua materialização. Após, realizaram-se testes em medidores potenciométricos de pH para avaliar os sistemas, mas principalmente para verificar se o procedimento proposto e seu formulário de avaliação eram factíveis. Salienta-se que o sistema de medição potenciométrico de pH está normalmente constituído pelo sistema de eletrodos, o medidor, as soluções-tampão e o sensor de temperatura. Para o presente trabalho, propõe-se utilizar três diferentes tipos de soluções: as soluções-tampão para calibração do sistema, soluções-controle e soluções-teste (Almeida, 2005).

Em relação aos manuais fornecidos pelos fabricantes, foram avaliadas informações referentes às condições de instalação do medidor, requisitos específicos para desempenho, instruções fornecidas aos usuários e concordância com as exigências legais. A Lei 8078/90 estabelece que cabe ao fornecedor disponibilizar informações precisas e concisas em língua portuguesa (Brasil, 1990). O manual de medidores de pH importados, cujo texto original em língua estrangeira é traduzido para o português, pode conter erros que comprometam o adequado desempenho do medidor pela omissão de dados como: tempo necessário para estabilização antes de iniciar a calibração (*warm up*), requisito necessário para obtenção de leituras estáveis previsto na norma E 70-97 (ASTM, 2002) e leitura ou interpretação inadequada de uma informação, pois não há exigência de que essa tradução seja realizada

por tradutor oficial. A ausência do manual original do fabricante pode acarretar prejuízo na hora de estabelecer os critérios de manuseio, manutenção e monitoramento do sistema de medição de pH.

Considera-se também relevante a inclusão de informações no formulário que propiciem identificar, entre outras, onde o medidor está localizado e até qual técnico que realizou os testes e emitiu o parecer final; incluir dados técnicos do medidor, eletrodos e acessórios; incluir dados dos instrumentos de testes, das soluções-tampão, controle de parâmetros ambientais, ensaios, variações aceitáveis, responsáveis pelo medidor de pH e teste. No documento final, os campos permitem o preenchimento com os dados solicitados para cada requisito e na seqüência é mostrada a importância dos requisitos considerados no formulário.

Inicialmente solicita-se a identificação da instituição, por se tratar de um documento oficial na gestão do equipamento e, na seqüência, a identificação do medidor sob teste.

A rastreabilidade é um requisito imprescindível quando se deseja inferir confiabilidade no resultado da medição. Assim, no requisito 3 abordam-se os dados de rastreabilidade dos instrumentos usados nos testes. O quarto requisito abrange a avaliação das condições do medidor, dos eletrodos, manuais e documentação. No item 5 propõe-se incluir os dados de rastreabilidade para as soluções-tampão utilizadas. O sexto refere-se aos eletrodos. O sétimo requisito é constituído por parâmetros da qualificação de desempenho do medidor de pH, buscando evidenciar a sua adequação por meio de comparação de resultados. Os itens 7.1 e 7.2 tratam dos temas: erro permitido para as leituras do potencial elétrico do medidor, abrangência das escalas (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. Encontram-se nesse quesito 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, sendo $\pm 0,02$ unidades de pH, considerando a repetibilidade, e ainda o valor de $\pm 0,11$ unidades de pH, levando em conta a reprodutibilidade dos valores (ASTM, 2002). O oitavo quesito propicia conclusão sobre a condição do sistema avaliado.

Por fim, destaca-se que o formulário 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 treinamen-

Tabela 1. Componentes do processo, Normas avaliadas e Importância. **Table 1.** The different elements of the process, the standards used and their importance.

Componentes do processo	Normas avaliadas	Importância
Voltímetro	E 70-97 (ASTM, 2002), BS 3145 (BS, 1993), GOST 8134 (GOST, 1998), JIS Z 8805 (JIS, 1989), DIN 19265 (DIN, 1994) e NBR 7353 (ABNT, 1989).	De acordo com prescrição nas normas, a verificação do desempenho do medidor deve ser realizada com a aplicação de potencial variável e acompanhamento das respostas do medidor para cada faixa específica, nas escalas de pH e mV. As normas E 70-97 e NBR 7353 referem-se à diferença máxima de 1 mV entre a tensão aplicada e a resposta do medidor para permitir exatidão nas medições de pH (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2004; 2006).
Eletrodos	E 70-97 (ASTM, 2002), BS 3145 (BS, 1993), GOST 8134 (GOST, 1998), JIS Z 8805 (JIS, 1989), DIN 19265 (DIN, 1994) e NBR 7353 (ABNT, 1989) e DIN 19263 (DIN, 1989).	Para que o eletrodo de pH detecte adequadamente a diferença de potencial gerada no sistema de medição de pH, ele necessita atender a requisitos como faixa de pH e temperaturas para uso, sensibilidade, identificação, e passar por avaliações periódicas, em razão da fragilidade do sistema de eletrodos e o impacto no resultado final da medição de pH (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2006).
Soluções-tampão	E 70-97 (ASTM, 2002), A-A-53018 e A-A-53206 (GSA, 1987a, b), BS 1647 (BS, 1984), DIN 19260 (DIN, 1971), 19266 (DIN, 2000) e 19267 (DIN, 1978), GOST 8134 (GOST, 1998), JIS Z 8805 (JIS, 1989), JIS K 0018, 0019, 0020, 0021, 0022, 0023 (JIS, 1997) e NBR 7353 (ABNT, 1989).	A faixa de pH das soluções-tampão deve ser compatível com os pontos de calibração para os medidores de pH sob teste, mas um número maior de soluções de diferentes valores de pH diminui a possibilidade de erro devido à força iônica da solução padrão e da solução teste. Além disso, para inferir confiabilidade aos resultados obtidos, as soluções utilizadas necessitam ser rastreáveis a padrões nacionais ou internacionais (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2006).
Embalagem / Condições de armazenamento	A-A-53018 e A-A-53206 (GSA, 1987a, b), GOST 8134 (GOST, 1998) e JIS K 0018, 0019, 0020, 0021, 0022, 0023 (JIS, 1997).	As condições de embalagem, armazenamento, tempo de conservação das soluções-tampão podem interferir no valor do pH especificado, pois a exposição ao ar ou ao calor excessivo pode alterar o pH da solução pela absorção de gás carbônico, evaporação e propiciar o desenvolvimento de microrganismo. Normas JIS K (JIS, 1997) recomendam armazenar as soluções em temperatura inferior a 25 °C, sem congelar, para atender requisitos para soluções nas faixas ácida e alcalina (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2004; 2006).
Procedimentos de medição do pH	E 70-97 (ASTM, 2002), A-A-53018 e A-A-53206 (GSA, 1987a, b), DIN 19268 (DIN, 1985), JIS Z 8805 (JIS, 1989) e NBR 7353 (ABNT, 1989).	As normas referem-se à necessidade de testes para garantir a adequação do medidor de pH para os casos onde se deseja constatar pequenas variações nos valores de pH e mV e inferir confiabilidade no resultado. O não-atendimento dos requisitos prescritos poderá ocasionar erro nos ensaios e na conclusão das análises de pH. A norma E 70-97 refere-se a 0,02 unidades de pH entre leituras em triplicata (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2004; 2006).
Gerenciamento do equipamento	NBR-ISO 13485 (ABNT, 2004), resolução RDC n° 210/03 (ANVISA, 2003), NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001), A-A-53206 (GSA, 1987b)	No gerenciamento de equipamentos é necessário instituir procedimentos padronizados que possam comprovar que eles cumprem as especificações técnicas para a finalidade à qual se destinam e a manutenção dos registros por período preestabelecido. Requisito para a confiabilidade dos resultados obtidos (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2006).
Acompanhamento do processo de medição de pH	NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) e resolução RDC n° 210/03 (ANVISA, 2003).	Cabe à instituição, de acordo com a prescrição normativa, evidenciar o cumprimento dos requisitos técnicos necessários para a execução dos ensaios na sua rotina. Assim, faz-se necessário o monitoramento do processo de medição de pH por meio da utilização de soluções-tampão controle (Kodak, 1988; Illingworth, 1981), onde os valores de pH são conhecidos, certificados e rastreáveis.
Identificação da instituição e do profissional	NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) e resolução RDC n° 210/03 (ANVISA, 2003).	A manutenção e a qualificação do medidor de pH devem ser realizadas por empresa e profissional qualificados, e os dados identificados nos registros (Almeida, 2005).

to e por técnicos especialistas em laboratórios de ensaios e calibração.

Para verificar a viabilidade do formulário, propõe-se três tipos de ensaios numa amostra de dez medidores de pH ($n = 10$). Características da amostra: medidores potenciométricos de pH utilizados na rotina que empregam eletrodos de vidro, tipo combinado, com sistemas de referência prata/cloreto de prata e cloreto de potássio 3 mol/l como eletrólito. Os ensaios são: inspeção visual para avaliar o medidor de pH e documentação, ensaios para avaliar o sistema de eletrodo e ensaios para avaliar o desempenho eletrônico do medidor (voltímetro) e o sensor de temperatura. Para determinação da sensibilidade buscada na comparação do potencial efetivo do eletrodo com o potencial teórico (JIS, 1989), 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. A conclusão sobre a sensibilidade do eletrodo tem como parâmetro a unidade de pH, que corresponde teoricamente a 59,16 mV a 25 °C (JIS, 1989). Considerando o desgaste do eletrodo de vidro, são necessários ensaios para acompanhar o potencial de assimetria com solução-tampão de pH igual a 7 (JIS, 1989).

Os ensaios de desempenho eletrônico nos medidores foram realizados utilizando o instrumento simulador de pH/mV (Metrohm, modelo 642) com faixa de tensão de ± 2.000 mV e exatidão de $\pm 0,1$ mV. Para os testes de desempenho do sensor de temperatura realizados nos medidores que possuíam tal acessório, empregou-se uma década resistiva (Time Electronics, modelo 8000) e um termo-higrômetro (Minipa, modelo MT241) para monitoramento das condições ambientais. Os testes de desempenho eletrônico foram realizados no ambiente laboratorial de rotina. Condições ambientais registradas: temperatura entre 23,3 e 26,7 °C. Recomendação de trabalho: temperatura ambiente. A umidade registrada ficou entre 66 e 79%.

Para calibração dos sistemas foram utilizadas soluções-tampão padrão IUPAC/NIST da Radiometer Analytical com os valores de pH certificados. Foram utilizadas soluções-tampão das seguintes substâncias: oxalato, ftalato, fosfato, borato, carbonato e hidróxido de cálcio. Como soluções-teste (ST), foram utilizadas oito soluções com pH na faixa compreendida entre 2,00 e 12,88 de três diferentes fabricantes. Foram utilizadas soluções-teste das seguintes substâncias: oxalato, citrato, ftalato, fosfato, borato, carbonato e hidróxido de sódio. São incluídas três soluções-controle para acompanhamento do desempenho do sistema. A primeira, solução de tartarato

com pH igual a 3,63 a 25 °C (R_1), para acompanhar o processo na faixa ácida. A segunda, solução fosfato com pH igual a 11,43 a 25 °C (R_2), para acompanhar a faixa alcalina. A terceira, solução-tampão padrão de fosfato equimolar de pH igual a 6,860 a 25 °C, diluída para uso em água isenta de CO_2 (FARM. BRAS. IV, 1988), identificada como C_1 .

Para a realização dos ensaios com as soluções, todos os insumos, materiais e 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. Manteve-se a temperatura entre 23 e 25 °C. A temperatura de referência para a medição de pH é 25 °C e a diferença de temperatura entre a solução-tampão utilizada na calibração do sistema e a solução-teste (desconhecida) não deve ultrapassar 2 °C. 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 realizados em banho-maria com temperatura de $25 \pm 0,2$ °C (Almeida, 2005).

Resultados

Com os dados das pesquisas envolvendo medição de pH, manuais e avaliação de normas técnicas (Almeida, 2005; Almeida e Nohama, 2004; 2006), desenvolveu-se o procedimento. A seguir descreve-se o formulário, orienta-se o seu preenchimento, e na Tabela 2 é apresentada a forma materializada do documento final.

O campo 1 na Tabela 2 deve ser preenchido com os dados de identificação da instituição e nome do responsável pelo medidor. No campo 2 devem constar os dados identificadores do medidor de pH. O terceiro campo destina-se à identificação e caracterização de instrumentos usados nos ensaios. O campo 4 constitui-se dos quesitos que serão avaliados visualmente, incluindo medidor, eletrodos e documentos envolvidos. O campo 5 está destinado à avaliação das soluções utilizadas, sendo que o item 5.1 trata das condições das soluções; o item 5.2 da verificação da rastreabilidade da solução-tampão usada para calibração; o item 5.3 aborda identificação e caracterização das soluções-tampão padrão, controles R_1 e R_2 e sua rastreabilidade. O campo 6 envolve as informações sobre eletrodos abordando, no requisito 6.1, o tipo de eletrodo de medição, faixa de pH e sistema de referência; o item 6.2 se refere ao eletrólito utilizado e sua concentração. No campo 7 iniciam-se os ensaios de medição com as respectivas opções de preenchimento. O item 7.1.1 envolve ensaios de desempenho

do medidor com a aplicação de tensão preestabelecida no medidor e verificação da diferença de potencial (em mV). O item 7.1.2 são ensaios para avaliar o desempenho eletrônico simulando o eletrodo por meio da aplicação de tensão preestabelecida e obtenção da diferença de potencial, mas na escala de pH. No item 7.2 apresentam-se testes de desempenho dos eletrodos, sendo propostos ensaios para soluções fortemente ácidas ($\text{pH} \leq 3,70$). São recomendadas três diferentes soluções para teste (pH na faixa de 2,00 e 3,65), empregando como referência solução com pH entre 3,40 e 3,70. O item 7.2.2 aborda soluções-tampão com pH entre 3,80 e 9,00 e são indicadas três soluções, sendo uma com pH igual a 4,00, outra 7,00 e a última 7,41. No item 7.2.3 contemplam-se soluções-tampão com $\text{pH} \geq 9,18$, sugerindo-se quatro diferentes soluções com pH igual a 9,18, 10,01, 12,80 e 11,43, esta última para referência. E ainda 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 mais 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 apontam-se ensaios para avaliação da sensibilidade percentual do eletrodo, de acordo com a resposta do potencial em mV, sensibilidade em unidades de pH e assimetria, respectivamente. No item 7.3 está prevista a avaliação e preenchimento dos campos com os dados do desempenho do sensor de temperatura. O campo 8 permite o preenchimento com o parecer do técnico que avaliou o sistema e adição de justificativa para testes complementares, tal como erro alcalino, prescrito na norma JIS Z 8805 (JIS, 1989). O formulário oferece ainda campo para observações finais, requisito 9, para finalização do processo e, finalmente, campo para identificação do técnico e dos instrumentos utilizados nos ensaios, data e abreviaturas no requisito 10. A Tabela 2 ilustra o formulário criado para avaliação e qualificação do medidor de pH , proposto neste artigo.

Para avaliar a adequação do formulário, foi realizado o seu preenchimento mediante a obtenção de dados de análise utilizando dez sistemas de medição de pH ($n = 10$). Os resultados obtidos para cada campo do formulário são também relatados a seguir.

Constatou-se no campo 1 que o item “identificação do responsável pelo equipamento” não foi preenchido em nenhum dos testes realizados e o item “identificação da instituição” foi atendido em 30% dos casos. No requisito 2 (dados dos instrumentos de ensaio/rastreabilidade), em 33% dos casos os requisitos foram atendidos e no campo 4, que se refere à inspeção

visual do medidor, eletrodos e documentação, apenas 17% dos itens foram atendidos. Com relação à avaliação dos manuais, constatou-se que, para 5 casos, 20% dos requisitos estabelecidos foram atendidos na sua totalidade. Os requisitos referentes à garantia, calibração e verificação do sensor de temperatura foram os menos atendidos. No campo 5.1 (condições das soluções-tampão), os requisitos foram atendidos em 25% dos casos. No campo 6, sobre o eletrodo e sua faixa de medição, constatou-se que 100% dos eletrodos empregados nos medidores de pH submetidos aos testes são de uso geral e do tipo combinado. O campo 7 aborda a avaliação do medidor de pH através de ensaios. Foram constatadas não-conformidades em 100% dos casos. Na avaliação do desempenho eletrônico do voltímetro pela medição do potencial elétrico e simulação de pH , 60% dos sistemas avaliados apresentaram erros para os valores medidos. Não foram realizadas medidas em 30% dos equipamentos devido à instabilidade ou impossibilidade de ajustes. Quando avaliado o sistema de eletrodos por meio de soluções-tampão, 70% apresentaram valores insatisfatórios. Na avaliação do sensor de temperatura, item 7.3, foram constatadas variações superiores a 5°C entre o valor indicado no sensor do instrumento e no teste.

Discussão

O procedimento desenvolvido traz uma importante contribuição para a área de metrologia em saúde, tanto por ser inédito quanto por fundamentar-se na prescrição de normas que envolvem os principais requisitos do processo de medição de pH referentes ao medidor, eletrodo ou solução-tampão. O procedimento mostra que o processo de medição do pH é amplo, vai além do equipamento de medição e constitui uma forma adequada de avaliar o medidor de pH . O gerenciamento de equipamentos de laboratório de calibração e ensaios requer a adoção de procedimentos padronizados de acordo com os requisitos prescritos na NBR-ISO/IEC 17025, que trata da competência de laboratórios de calibração e ensaios (ABNT, 2001). Além disso, a instituição tem a responsabilidade de mostrar evidências do cumprimento dos requisitos que garantam a obtenção de resultados adequados, e quando em qualquer fase do processo houver envolvimento de equipamentos, os registros dos monitoramentos realizados e da periodicidade estabelecida devem evidenciar que eles atendem aos requisitos e às especificações técnicas necessárias no momento de uso. Contudo, o estabelecimento da periodicidade de avaliação deve ser tratado de forma particular, especi-

Tabela 2. Formulário técnico criado para avaliar medidores de pH. **Table 2.** Technical form developed to evaluate pH meters.

FORMULÁRIO DE ENSAIOS 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 N° série:	2.10 Tensão de alimentação:			
	2.5 N° 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 % <input type="checkbox"/> 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 N° 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 (<i>warm up</i>) encontra-se estabelecido?					
4.7 Existe informação do n° de pontos de calibração permitidos?					
4.8 Quantos pontos ? <input type="checkbox"/> 2 pontos <input type="checkbox"/> 3 pontos <input type="checkbox"/> 5 pontos <input type="checkbox"/> 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 mau 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 periodicidade estabelecida para verificação do desempenho elétrico?					
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?					

Tabela 2. Continuação... **Table 2.** Continued...

4.24 Como se encontram as condições de conservação dos eletrodos?							
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 procedimentos 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 equmolal	6, 860 ± 0,010						
Fosfato	7, 000 ± 0,010						
Fosfato	7, 413 ± 0,010						
Borato	9,1 80 ± 0,010						
Carbonato	10, 012 ± 0,010						
Hidróxido 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 referência							
Tartarato (pH = 3,63 unidades)	pH a 25°C	MRC:	Lote:	Validade:			
Fosfato (pH = 11,43 (unidades)	pH a 25°C	MRC:	Lote:	Validade:			
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 ≥ 9,18							
6.1.2 Eletrodo de referência							
6.1.2.1 Sistema de referência do eletrodo em uso: <input type="checkbox"/> 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?)							

Tabela 2. Continuação... Table 2. Continued...

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 no <i>display</i> do medidor (modo direto)	Erro (mV)	Valor médio indicado no <i>display</i> do medidor (modo 1.000 M Ω)	Erro (mV)
± 100					
\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 no <i>display</i> do medidor (modo direto)	Erro (pH)	Valor médio indicado no <i>display</i> do medidor (modo 1000 M Ω)	Erro (pH)
1					
\Downarrow					
14					
7.2 Ensaio de desempenho dos eletrodos					
7.2.1 Ensaio com soluções-tampão de elevada acidez (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		
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 no medidor (pH)	Média dos valores indicados no medidor (pH)	ΔL_T (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-referência R1 (Tartarato 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 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: $24 \pm 1^\circ\text{C}$			Tempo de resposta: < 30 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 no medidor (pH)	Média dos valores indicados no medidor (pH)	ΔL_T (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					

Tabela 2. Continuação... Table 2. Continued...

Ensaio com solução-controle C ₁							
Solução-tampão utilizada		Valor do pH indicado no medidor (pH)	Média do pH Valor indicado no medidor (pH)	Diluição da solução-tampão: 1/10 em H ₂ O destilada		Especificação: 7,06 ± 0,01	
				Valor do pH indicado no medidor (pH)	Média Valor do pH indicado no medidor (pH)	ΔL _r (pH)	Erro (pH)
Fosfato equimolal 1	6,860 ± 0,010						
Fosfato equimolal 2							
Fosfato equimolal 3							
7.2.3 Ensaio com soluções-tampão com valores de pH ≥ 9,18 unidades							
Variação de Temperatura entre solução-tampão de calibração e amostra teste: ±1 °C							
Temperatura do ensaio 24 °C ± 1 °C				Tempo de resposta: < 30 s Leitura: 2 min			
ΔL _r : ±0,02 unidades de pH				Reprodutibilidade: ±0,11 unidades de pH			
Soluções-tampão utilizadas		Valor do pH da solução-tampão (a 25 °C)	Valor do pH indicado no medidor (pH)	Média dos valores indicado no medidor (pH)	ΔL _r (pH)	Erro (pH)	
Borato 1	9,180 ± 0,015						
Borato 2							
Borato 3							
Borato Valor indicado (mV)							
Carbonato 1	10,01 ± 0,020						
Carbonato 2							
Carbonato 3							
Hidróxido de sódio 1	12,888 ± 0,020						
Hidróxido de sódio 2							
Hidróxido de sódio 3							
Hidróxido de sódio valor indicado (mV)							
Solução- referência R ₂ (Fosfato pH= 11,43 unidades)							
Fosfato 1	11,438 ± 0,010						
Fosfato 2							
Fosfato 3							
7.2.4 Sensibilidade do eletrodo (%)							
ΔE = mV	ΔpH =	T= °C	S = ΔE.100 / [ΔpH. 0,1984 (273,16 + T)] = mV				
7.2.5 Sensibilidade do eletrodo em unidades de pH							
S = ΔpH prático/ΔpH teórico =				T = °C			
7.2.6 Potencial assimétrico do eletrodo – pH = 7							
(E _{pH7}) = mV							
7.3 Ensaio de desempenho do sensor de temperatura							
Faixa de temperatura avaliada (°C)	Valor estabelecido no instrumento (°C)	Valor indicado no instrumento 1° série de leituras (°C)	Valor indicado no instrumento 2° série de leituras (°C)	Valor indicado no instrumento 3° série de leituras (°C)	Média das leituras (°C)	Erro (°C)	
8. Parecer							
8.1 Avaliação parcial				Em conformidade		Não-conforme	
Sistema de eletrodos							
Medidor							
Sistema de tampão							
Sensor temperatura							
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:		10.2 Abreviaturas e definições:					
-Simulador de pH -Banho termostaticado -Termômetro		ΔL _r (pH): diferença de leituras nas medições em triplicata; Valor estabelecido no instrumento simulador (mV e pH): corresponde ao valor convencionalizado como verdadeiro para medições da diferença de potencial; Valor do pH da solução-tampão (a 25 °C): corresponde ao valor convencionalizado como verdadeiro; S: sensibilidade; MRC: material de referência certificado.					

fica, levando-se em conta os pontos críticos do sistema. Na ausência de frequência já estabelecida em normas e literatura, a partir do histórico e monitoramentos realizados, a instituição poderá estabelecer a periodicidade de monitoramento, sendo necessária avaliação crítica dos intervalos estabelecidos para posterior aumento ou diminuição desses intervalos. Cabe à instituição demonstrar a eficiência de seu desempenho e a evidência de que atende aos requisitos normativos (ABNT, 2001; 2004; ANVISA, 2003; Fraga *et al.*, 2002). Observa-se que o procedimento reuniu em um formulário as principais prescrições de normas pertinentes nacionais e internacionais, e que sua utilização permite atender aos requisitos normativos, visualizar a situação de adequação do sistema, além de reunir dados sobre o medidor de pH, gerando documentos para acompanhamento histórico. Salienta-se que a norma A-A-53206 (GSA, 1987b) requer a manutenção dos dados de calibração por três anos. O acompanhamento permite ainda o estabelecimento de critérios na seleção de medidor, de eletrodo e soluções-tampão para compra. O arquivamento das informações sobre o medidor de pH possibilita também atender à prescrição da norma NBR-ISO/IEC 17025 sobre a preservação dos registros e parâmetros que devem ser contemplados (ABNT, 2001).

Na amostra analisada no estudo de caso, constatou-se que 100% dos medidores de pH apresentaram algum tipo de não-conformidade, desde a impossibilidade de realizar qualquer teste 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 1.000 mV. Os erros nas medições de pH superam a variação permitida em amostras de cultivos repetidos quando o objetivo é evidenciar a qualidade de determinados alimentos enlatados, como palmito em conservas, regulamentado em 0,20 unidades de pH pela RDC nº 12/01 (ANVISA, 2001). Tal situação de inadequação e a não observância das diretrizes prescritas nas normas NBR-ISO 13485 (ABNT, 2004) e NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) coloca em risco os consumidores caso um medidor de pH não conforme seja utilizado nos testes. Para a prevenção do botulismo, a resolução nº 362/99 (ANVISA, 1999b) estipula o valor máximo de 4,50 para pH em conservas de palmito. Valores com os erros observados exporiam a população a riscos de saúde, podendo até ocasionar mortes. No preparo de meios de cultivo, erros nessa proporção são igualmente inaceitáveis (Albini, 2003).

Com relação aos testes de desempenho eletrônico dos instrumentos, a norma E 70-97 (ASTM, 2002) refere-se à necessidade dos testes propostos quando maior precisão e exatidão são requeridas. Resultados incorretos levariam os técnicos dos laboratórios a disponibilizar para consumo produtos não conformes ou impor restrições a produtos cumpridores dos requisitos técnicos. Além disso, a RDC nº 210/03 (ANVISA, 2003), que se refere à indústria farmacêutica, recomenda a necessidade da instituição evidenciar a adequação dos equipamentos e instrumentos utilizados nos processos analíticos.

Waddell e Bates (1969) afirmaram que sem padronização inviabilizam-se as comparações de medições de pH realizadas entre diferentes laboratórios ou mesmo no cotidiano do laboratório. A ausência da padronização e a impossibilidade de comparar resultados são fatores limitantes para técnicos que realizam análise em produtos submetidos ao regime de Vigilância Sanitária. Ekeltchik *et al.* (2002) citam a necessidade de destacar que o instrumental contribui com diferentes níveis de incerteza no resultado final da medição de pH e só por meio do gerenciamento adequado do medidor de pH tais erros poderiam ser constatados e evitados. Ainda de acordo com a norma NBR-ISO 13485 (ABNT, 2004), cabe à instituição assegurar a obtenção de resultados válidos da medição em curso e mostrar evidências de procedimentos a serem adotados quando não-conformidades são constatadas. A NBR-ISO/IEC 17025 (ABNT, 2001) estabelece que equipamentos em uso devem estar qualificados e adequados para o desempenho correto dos ensaios para os quais foram destinados.

O preenchimento de todos os campos propostos no formulário é imprescindível, especialmente na primeira avaliação e qualificação do medidor de pH. Nas avaliações subseqüentes, dependendo da periodicidade de avaliação estabelecida pela instituição e o tempo de guarda do documento, alguns campos poderão se tornar apenas desejáveis ou serem mesmo suprimidos. Contudo, uma versão do formulário com todos os campos preenchidos deverá estar disponível para ser adotada como documento que demonstre a adequação do medidor de pH. As falhas constatadas nos sistemas submetidos aos testes indicam que os itens previstos no formulário impactam de alguma forma no resultado final da avaliação do medidor de pH (instrumental, documentação ou políticas adotadas pela instituição). Assim, os testes deverão ser completos e detalhados.

As evidências apontam para a necessidade de adoção do procedimento e formulário propostos quando

se deseja obter resultados inquestionáveis nas medições de pH. Além disso, a sua adoção contribuiu para a melhoria do processo de medição de pH quando considerada a carência de normas, metodologias e procedimentos existentes para a avaliação do parâmetro pH, conforme relatado por Naumann *et al.* (2002).

Conclusões

Neste artigo descreveu-se a proposta e a validação de um procedimento inédito de avaliação de medidores de pH baseada na prescrição de normas técnicas nacionais e internacionais, e a criação e a validação de um formulário de avaliação dos medidores potenciométricos de pH, que possibilita ao usuário demonstrar, de maneira padronizada, a confiabilidade do medidor de pH em uso nos ensaios de rotina. Mostraram-se também os resultados com a constatação de que os medidores de pH selecionados para testar o procedimento encontram-se fora dos limites adequados para a finalidade à qual se destinam, já que foram evidenciados erros superiores a 1,5 unidades de pH na avaliação do sistema de eletrodos, superiores a 5 °C na avaliação do sensor de temperaturas e superior a 1.000 mV na avaliação de desempenho do voltímetro.

É provável que tal realidade possa ser expandida para o cenário brasileiro, pois segundo técnicos consultados e diretamente envolvidos com o processo, não existe ainda a cultura da necessidade de monitoramento periódico do sistema de medição de pH, e também esses técnicos não dão a atenção necessária ao ensaio de medição de pH por considerá-lo simples. Tal situação agrava-se pela constatação de que os manuais dos medidores de pH não trazem informações imprescindíveis para o acompanhamento do equipamento e do processo de medição. Evidenciou-se, ainda, que existe uma carência de normas nacionais relacionadas ao processo de medição de pH e que a utilização do procedimento poderá contribuir para a melhoria do processo de avaliação dos medidores potenciométricos de pH até que a lacuna existente pela falta de normas seja superada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à direção do LACEN/PR – Laboratório Central do Estado do Paraná, à direção do CPPI – Centro de Produção e Pesquisa de Imunobiológicos, ao PPGTS – Programa de Pós-graduação em Tecnologia em Saúde da PUCPR pelo apoio a este projeto, e a Leandro Manuel de Assis Fagundes e Colin Bowles pela valiosa contribuição.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7353**. Soluções aquosas: determinação do pH com eletrodos de vidro. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.
- _____. **NBR-ISO/IEC 17025**. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaios e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.
- _____. **NBR-ISO 13485**. Produtos para saúde - sistemas de gestão da qualidade - requisitos para fins regulamentares. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ALBINI, C. A. A. Validação de meios de cultura no laboratório de análises clínicas. In: Congresso Brasileiro de Análises Clínicas, 30, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBAC, 2003.
- ALMEIDA, N. H.; NOHAMA, P. Proposta de protocolo para avaliação e qualificação de instrumentos medidores de pH. In: Congresso Latino Americano de Metrologia - METROSUL, 4, Foz do Iguaçu. **Anais...**, 2004.
- ALMEIDA, N. H. **Metodologia para avaliação e qualificação de instrumentos medidores de pH**. 2005. 167 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Saúde) – Pontifícia Universidade Católica - PUCPR, Curitiba, 2005.
- ALMEIDA, N. H.; NOHAMA, P. Proposta de protocolo para avaliação e qualificação de instrumentos medidores de pH. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, special issue, p. 25-30, 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Portaria nº 304, de 8 de abril de 1999**. Brasília: ANVISA, 1999a. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/resol/304_99.htm>. Acesso em: 6 de Dezembro de 2003.
- _____. **Resolução nº 362, de 29 de julho de 1999**. Regulamento técnico referente ao padrão de identidade e qualidade para o palmito em conserva. Brasília: ANVISA, 1999b. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/resol/17_99rdc.htm>. Acesso em: 5 de Dezembro de 2003.
- _____. **Resolução RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001**. Regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos. Brasília: ANVISA, 2001. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_01rdc.htm>. Acesso em: 5 de Dezembro de 2003.
- _____. **Resolução RDC nº 210, de 4 de agosto de 2003**. Brasília: ANVISA, 2003. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.pHp?id=9619>>. Acesso em: 15 de Julho de 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E 70-97**: standard test method for pH aqueous solution with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM, 2002.
- BRASIL. Ministério da Justiça. Lei nº 8.078. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências. **Lex**: Código de defesa do consumidor e legislação correlata. Brasília: Imprensa Nacional, 1990.
- BRITISH STANDARDS – BS. **BS 3145**: specification for laboratory pH meters. England and Wales: BS, 1993.
- _____. **BS 1647**. Part 2- pH measurement: specification for reference value standard solutions and operational

- reference standard solutions. England and Wales: BS, 1984.
- CHUI, Q. S. H.; ROSA, D. S.; FRANCISCON, 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. Congresso Brasileiro de Metrologia - METROCHEM, 2, São Paulo. **Anais...** 2000.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – DIN. **DIN 19260**. pH measurement definition of general terms. Berlin: DIN, 1971.
- _____. **DIN 19267**. pH measurement: technical buffer solution, preferably for the calibration of technical measuring installation. Berlin: DIN, 1978.
- _____. **DIN 19268**. Measurement of pH value of clear aqueous solutions. Berlin: DIN, 1985.
- _____. **DIN 19263**. Glass electrodes for pH measurement. Berlin: DIN, 1989.
- _____. **DIN 19265**. pH measurement: supplementary pH measuring apparatus - technical requirements. Berlin: BS, 1994.
- _____. **DIN 19266**. Standard buffer solutions for calibrating pH measuring equipment. Berlin: DIN, 2000.
- EDUARDO, M. B. P.; SIKUSAWA, S. O botulismo no Estado de São Paulo: construindo uma série histórica e documentando os casos de 1979 a 2001. **REVNET**, v. 5, p. 85-101, 2002.
- EKELTCHIK, I.; KARDASH-STROCHKODA, E.; DREAZEN, O.; KUSELMAN, I. Influence of buffer quality on pH measurement uncertainty: prediction and experimental evaluation. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 7, practitioner's report, p. 412-416, 2002.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA - FARM. BRAS. IV. **Generalidades e métodos de análise** - parte 1. 4 ed. São Paulo: Editora Atheneu, 1988.
- FRAGA, I. C.; COUTO, P. R. G.; RIBEIRO, R. V., SOUZA, V. **Confiabilidade metrológica de algumas soluções-tampão utilizadas para a medição de pH**. In: Encontro para a Qualidade de Laboratórios - ENQUALAB 2002, São Paulo. 2002.
- GENERAL SERVICES ADMINISTRATION – GSA. **A-A-53018**: buffer solution, standard (pH). [S.L.]: GSA, 1987a.
- _____. **A-A-53206**: buffer solution, standard (pH 6.833 to 6.843). [S.L.]: GSA, 1987b.
- GOSUDARSTVENNAIA STATE – GOST. **GOST 8134**: system for ensuring the uniformity of measurements: pH scale for aqueous solutions. Moscow: GOST, 1998.
- ILLINGWORTH, J. A. A common source of error in pH measurements. **The Biochemical Journal**, v. 195, n. 1, p. 259-262, 1981.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. Manual das doenças transmitidas por alimentos e água. In: **Botulismo: orientações para profissionais de saúde**. São Paulo: Centro de Vigilância Epidemiológica “Profº Alexandre Vranjc”, Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo, 2002. Disponível em: <www.cve.saude.sp.gov.br/htm/hidrica/If_54bot.htm>. Acesso em: 5 de Novembro de 2003.
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS. **JIS Z 8805**: glass electrode for measurement of pH. Tokio: JIS, 1989.
- _____. **JIS K 0018**. Reference material: pH standard solution oxalate. Tokio: JIS, 1997.
- _____. **JIS K 0019**. Reference material: pH standard solution phthalate. Tokio: JIS, 1997.
- _____. **JIS K 0020**. Reference material: pH standard solution Equimolal phosphate. Tokio: JIS, 1997.
- _____. **JIS K 0021**. Reference material: pH standard solution Tetraborate. Tokio: JIS, 1997.
- _____. **JIS K 0022**. Reference material: pH standard solution Carbonate. Tokio: JIS, 1997.
- _____. **JIS K 0023**. Reference material: pH standard solution Phosphate. Tokio: JIS, 1997.
- KODAK. **pH measurement of photographic processing solutions**. ULM-191-2., 1988. Disponível em: <www.kodak.com/country/US/em/motion/support/processing/h243/h2403ulm.191-2.shtml>. Acesso em 21 de Dezembro de 2003.
- LEITO, I.; STRAUSS, L., KOORT, T.E.; PHIL, V. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 7, practitioner's report, p. 242-249, 2002.
- MEINRATH, G.; SPITZER, P. Uncertainties in determination of pH. **Mikrochimica Acta**, v. 135, p. 155-168, 2000.
- MERCK. **Manual de médios de cultivo**. [S.L.]: MERCK, 1990.
- 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. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, special issue, p. 778-786, 2002.
- PEREIRA, S. E.; MACIEL, J. B. Avaliação da medição de pH através de programa de intercomparação laboratorial. In: Congresso Brasileiro de Metrologia - METROCHEM, 2, São Paulo. **Anais...** 2000.
- SPITZER, P.; WERNER, B. Improved reliability of pH measurements. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, special issue, p. 787-795, 2002.
- WADDELL, W. J.; BATES, R. G. Intracellular pH. **Physiological Reviews**, v. 49, n. 2, p. 285-329, 1969.