

SOLUÇÕES PADRÃO DE TAMPÃO CITRATO

M.J. Guiomar H.M. Lito e M. Filomena G.F.C. Camões

Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (INIC)
Faculdade de Ciências - R. Escola Politécnica, 58 - 1294 LISBOA CODEX

Dos sete padrões primários da escala NBS de pH consta a solução aquosa saturada de hidrogeno tartarato de potássio com o mais baixo valor de pH de referência.⁽¹⁾

TABELA

Solução tampão	pH(S) a		
	15°C	25°C	37°C
KH tartarato (sat. a 25°C)	----	3,557	3,548
KH ₂ citrato (m = 0,05)	3,802	3,776	3,756
-----	-----	-----	-----

As soluções de tartarato revelam grande instabilidade, com aumento de pH da ordem de 0,1 ao fim de poucos dias. Sendo assim, foi acordado substituir o padrão tartarato por um padrão citrato-solução aquosa 0,5 m Kg⁻¹ KH₂Cit., apresentando valores de pH próximos.

Esta solução é fortemente recomendada, pela estabilidade quer do reagente sólido, quer da solução aquosa em si, ou em contacto com o eléctrodo de hidrogénio.⁽²⁾ No entanto, tem sido difícil adquirir o citrato com os requisitos de pureza que permitam a sua aceitação como "Standard Reference Material", ao contrário de todos os outros

materiais para preparar as outras seis soluções de pH de referência. (1)

Verificou-se que o dihidrogeno citrato de potássio, de diversas fontes comerciais, é acompanhada de ácido cítrico, em maior ou menor quantidade, como resultado do processo de síntese. (3)

Foi desenvolvido um processo para a extracção do ácido cítrico (4) dado que a sua presença conduz a abaixamento do valor de pH do tampão. A sua remoção não resolve completamente o problema, dado que surgem valores acima dos previstos. Estes são resultado da presença de contaminantes de outra natureza, que duplamente contribuem para esse efeito. Por um lado a sua presença origina soluções de dihidrogeno citrato de potássio mais diluídas, por outro lado poderão as próprias espécies existentes, ou novas espécies originadas no processo de extracção, apresentar características mais básicas.

Neste trabalho identificam-se as referidas situações e estabelece-se uma metodologia que permite a obtenção do dihidrogeno citrato de potássio em elevadas condições de pureza, permitindo eventualmente a sua promoção a material de referência. Pela sua aplicação são produzidas soluções tampão padrão citrato de pH de referência, o que se comprova pela avaliação de valores de f.e.m. de células de Harned concordantes com valores já estabelecidos para o produto sintetizado. (1,3)

- (1) R.G. Bates, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 10, 248 (1981).
- (2) B.R. Staples and R.G. Bates, J. Res. N.B.S., 73A, 37 (1969).
- (3) R.G. Bates and Gladys D. Pinching, J. Am. Chem. Soc., 71, 1274 (1949).
- (4) M. Filomena G.F.C. Camões e M.J. Guiomar H.M. Lito, Comunicação apresentada a "Euroanalysis VI", Setembro 1987 - Paris.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A Cu-Ag-Al ALLOY. I. POTENTIODYNAMIC STUDIES IN SODIUM HYDROXIDE.

Roberto Z. Nakazato (*), Paulo T.A. Sumodjo (**), & Assis V. Benedetti(*)

(*) Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, C.P. 174, 14.800 - Araraquara, São Paulo - Brasil

(**) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, C.P. 20.780, 01498 - São Paulo, SP - Brasil.

Copper-Silver-Aluminium alloys have some practical interest, mainly in electronics and dentistry. It is thus worthwhile to study the stability and passivation of the material in different media. In this communication the potentiodynamic behavior of the alloy in alkaline media is discussed.

Experimental

The electrolysis cell consisted of a conventional three-electrode arrangement. The working electrode was a disc of the alloy (79.5% Cu, 10.5% Al, 10.0% Ag), apparent area 0.049 cm^2 . The counter electrode was a platinum sheet and a reversible hydrogen electrode in the same solution (RHE) was used as a reference electrode. NaOH 0.5 M, prepared from sodium hydroxide AR grade and triply distilled water, was employed as electrolyte. The working electrode was mechanically polished before immersion in the air-free electrolyte. The experiments were run at 30°C .

Results and Discussion

The n^{th} sweep cyclic voltammogram run between -0.5 V and 1.7 V at 0.10 V.s^{-1} (Fig. 1) shows a multiplicity of anodic and cathodic current peaks. The characteristics of the current peaks depend on variables such as the number of initial potential cycles, the switching potentials and the rate of potential perturbation. A comparison of the resulting potentiodynamic I/E profiles with the corresponding obtained with the pure metals show that peak current A_2 is related to the oxida-