



# CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE PERIODATO COM O PERMUTADOR EM MEMBRANA DE PVC

*Descreve-se a construção de eléctrodos selectivos de periodato com o permutador Aliquat 336 disperso em membrana de PVC ou utilizado num corpo de eléctrodo Phillips da série IS560. Apresentam-se e discutem-se os resultados da análise experimental do respectivo comportamento.*

## 1 — INTRODUÇÃO

A construção e utilização de eléctrodos selectivos de iões em que se utiliza uma membrana de policloreto de vinilo (PVC) com o sensor disperso nela, tem merecido nos últimos anos grande interesse [1–6]. Esta técnica de construção de eléctrodos selectivos, desenvolvida por MOODY e THOMAS [1, 2], proporciona uma alternativa ao uso de membranas constituídas por um sensor líquido suspenso numa película inerte porosa.

Por outro lado, certos sais de amónio quaternário, nomeadamente sais de tricaprilmetilamónio (Aliquat 336), que são permutadores aniónicos, têm sido muito utilizados como sensores em eléctrodos selectivos de aniões [7–11]. Os sais de Aliquat 336 foram utilizados como sensores, pela primeira vez, por COETZER e FREISER [7, 8], que os usaram suspensos na membrana inerte de um eléctrodo comercial (marca Orion da série 92-20). Posteriormente, FREISER e colaboradores, na sequência de um estudo de construção de microeléctrodos isentos de solução de referência interna [11], utilizaram estes permutadores para a construção de eléctrodos sensíveis a vários aniões inorgânicos e orgânicos, constituídos por uma película de PVC, com o permutador incorporado, recobrimo um fio de platina [9].

Verificou-se, ainda, que, apesar das variadas aplicações analíticas do anião periodato, não surge descrito na literatura qualquer eléctrodo selectivo ao anião periodato. Para determinações potenciométricas envolvendo esta espécie têm-se, porém, usado versões comerciais do eléctrodo selectivo a perclorato [12–15].

Estes factos sugeriram que teria interesse construir um eléctrodo selectivo a periodato e que se poderia fazê-lo usando o respectivo sal de Aliquat 336 como sensor. Neste artigo descreve-se a construção e avaliação de duas versões ligeiramente diferentes do referido eléctrodo. Numa delas usou-se o sensor disperso em PVC, tendo-se construído o eléctrodo segundo a técnica de MOODY [1, 2]. Na outra, usou-se o sensor na membrana de um eléctrodo comercial de marca Phillips, série IS560.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — APARELHAGEM

As determinações dos valores da diferença de potencial foram efectuadas com um milivoltímetro digital de marca Orion, modelo 801A, sensível ao decimilivolt, ao

qual se acoplou um comutador de eléctrodos de marca Orion, modelo 605. Como eléctrodo de referência, usou-se um eléctrodo de AgCl/Ag de dupla junção, de marca Orion, modelo 90-02-00, com solução de  $\text{KNO}_3$  a 10 % ("outer filling solution", marca Orion 90-00-03) no compartimento exterior.

As medições de pH foram efectuadas num pHmetro digital de marca Sargent, modelo NX e usou-se um eléctrodo de vidro combinado de marca Orion, modelo 91-00-00. As determinações foram todas efectuadas com as soluções a  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , em vasos de paredes duplas em cuja camisa circulava água termostatada àquela temperatura.

## 2.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES

Utilizaram-se os seguintes reagentes (de qualidade "p.a.", "analar" ou semelhante), sem qualquer purificação adicional: Aliquat 336 (Fluka), *n*-decanol (BDH), tetra-hidrofurano (Riedel),  $\text{NaIO}_4$  (Merck),  $\text{NaCl}$  (M & B),  $\text{NaBr}$  (J. T. Baker),  $\text{NaNO}_3$  (BDH),  $\text{KClO}_3$  (BDH),  $\text{NaClO}_4$  (Merck),  $\text{HCOONa}$  (C. Erba),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Merck) e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$  (BDH).

O PVC utilizado foi produto técnico gentilmente fornecido pela CIREs.

As séries de soluções de concentrações diversas de cada sal foram sempre obtidas, por diluições sucessivas, a partir de uma solução mais concentrada, preparada por pesagem do sólido e dissolução em água desionizada e destilada.

## 2.3 – PREPARAÇÃO DO SENSOR

O permutador, na forma de periodato, foi preparado do modo seguinte: agitou-se energeticamente, numa ampola de decantação, uma solução de  $24\text{ cm}^3$  de Aliquat 336 em  $16\text{ cm}^3$  de *n*-decanol, com  $50\text{ cm}^3$  de uma solução  $0,2\text{ M}$  em  $\text{NaIO}_4$ . Deixaram-se separar as duas camadas e rejeitou-se a aquosa. Repetiu-se a operação 6 vezes, deixando a ampola em repouso, na última vez, durante 12 horas, para se obter uma separação mais completa de camadas. Recolheu-se, depois, a camada orgânica, que se utilizou na preparação dos eléctrodos.

## 2.4 – PREPARAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Com esta solução orgânica do sensor, prepararam-se dois

tipos de eléctrodo selectivo de periodato.

Um deles foi preparado com base num corpo de eléctrodo marca Phillips, da série IS560, tendo-se activado a membrana com a solução do sensor conforme indicado nas instruções do fabricante [16]. Como solução interna utilizou-se uma mistura 1:1 de soluções  $5 \times 10^{-2}\text{ M}$  em  $\text{NaCl}$  e  $5 \times 10^{-2}\text{ M}$  em  $\text{NaIO}_4$ .

O outro tipo de eléctrodo foi preparado por dispersão do sensor numa membrana de PVC, tendo-se seguido de perto a técnica de MOODY [1, 2]. Para preparação das membranas à base de PVC, para os eléctrodos deste tipo, utilizou-se o seguinte processo: num anel de vidro com cerca de 3 cm de altura e 3 cm de diâmetro, assente sobre uma placa de vidro, deitou-se uma solução de 0,1 g de PVC em  $6\text{ cm}^3$  de tetra-hidrofurano, juntou-se-lhe  $0,3\text{ cm}^3$  de solução de permutador e deixou-se a evaporar lentamente o solvente até à secura (cerca de 48 horas); destacou-se, depois, a membrana do anel. A partir da "membrana mãe" assim obtida cortou-se um disco mais pequeno, que se montou no extremo de um tubo de PVC de 2 a 3 cm de comprimento. Aplicou-se o outro extremo deste tubo a um tubo de vidro que se encheu com a solução interna (a mesma que nos eléctrodos do tipo anterior) e imergiu-se nesta solução um eléctrodo de referência interna de AgCl/Ag, completando-se assim a montagem do eléctrodo. O eléctrodo de AgCl/Ag foi preparado previamente, fazendo um depósito de AgCl sobre um fio de prata, por via electrolítica (alternativamente, usaram-se eléctrodos de AgCl/Ag provenientes de eléctrodos selectivos fora de uso).

## 2.5 – AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Para avaliação dos eléctrodos preparados fez-se o traçado experimental das respectivas curvas de calibração. Usou-se o método de adição de uma quantidade conhecida [17, 18], agitando suavemente a solução após cada adição, para obter homogeneidade, mas efectuando as leituras sem agitação.

Os valores da actividade foram obtidos por multiplicação das concentrações por factores de actividade calculados pela equação de Debye-Hückel simplificada

$$-\log f_i = \frac{0,51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (1)$$

em que  $I$  é a força iónica,  $z_i$  é a carga do ião e  $f_i$  o respectivo factor de actividade. Nas figuras, as actividades são representadas em escalas logarítmicas.

A avaliação da extensão das interferências foi realizada por determinação dos respectivos coeficientes potenciométricos de selectividade,  $K_{A,B}^{pot}$ , definidos à custa da equação de Nernst modificada, que, se se considerar apenas uma espécie interferente (B) além da espécie principal (A) a que o eléctrodo é sensível, tem a forma

$$E = \text{const} + \frac{2,303}{Z_A} \frac{RT}{F} \log [a_A + K_{A,B}^{pot} (a_B)^{Z_A/Z_B}] \quad (2)$$

em que os símbolos são usados com o seu significado habitual.

Na determinação experimental dos valores dos coeficientes de selectividade,  $K_{IO_4,B}^{pot}$ , usou-se o "método das soluções separadas" [17, 18]. Mediram-se sucessivamente os valores das diferenças de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência em duas soluções, uma contendo apenas  $NaIO_4$  com uma actividade conhecida  $a_{IO_4}$  (valor obtido:  $E_1$ ) e a outra contendo exclusivamente o sal de sódio do interferente B (excepto no caso do anião nitrato, em que se usou  $KNO_3$ ) com a mesma actividade  $a_B = a_{IO_4}$  (valor lido:  $E_2$ ). A partir destes valores, calcularam-se sucessivamente o logaritmo do coeficiente de selectividade, pela expressão

$$\log K_{IO_4,B}^{pot} = \frac{E_2 - E_1}{-2,303RT/F} + (1 - \frac{Z_A}{Z_B}) \log a_{IO_4} \quad (3)$$

e, depois, os coeficientes de selectividade. Os valores apresentados são valores médios referentes a seis determinações, afectados dos respectivos desvios padrões (os valores dos coeficientes de selectividade e dos seus logaritmos foram obtidos por meio de análises estatísticas independentes).

### 3. - RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com os dois tipos de eléctrodos ensaiados são análogos, mas alguns aspectos do comportamento do eléctrodo de membrana de PVC são melhores que os do eléctrodo constituído com base no corpo de eléctrodo Phillips IS560. Unidades do primeiro tipo mantiveram-se em funcionamento, em alguns casos, durante cerca de seis meses, enquanto que as do segundo tipo necessitaram de uma activação repetida da membrana quando começavam a apresentar indícios de perda de

características. Por outro lado, os resultados de eléctrodos de membrana de PVC não são significativamente afectados por uma agitação ligeira da solução, enquanto que os de eléctrodos do segundo tipo são ligeiramente afectados pela referida agitação.

As curvas de calibração apresentam, para ambos os tipos de eléctrodo, como limite inferior de resposta linear, o valor  $10^{-4}M$ , sendo o declive de  $-59 \pm 1$  mV por década de actividade; o limite inferior de detecção [17, 18] é de cerca de  $5 \times 10^{-5}M$ . Na fig. 1 apresenta-se uma curva de calibração típica, obtida com um eléctrodo de membrana de PVC.

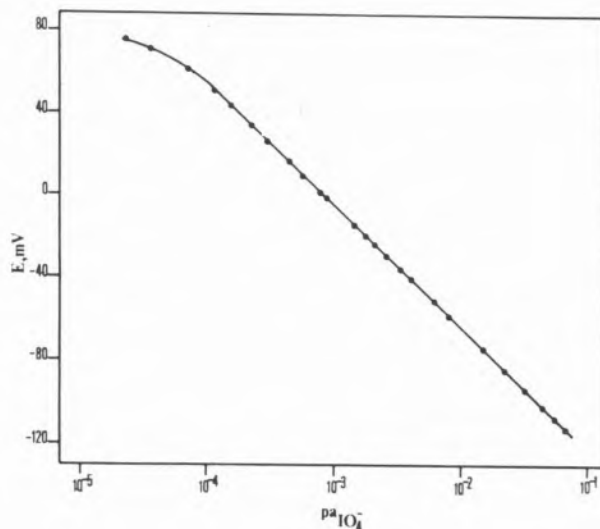


Fig. 1

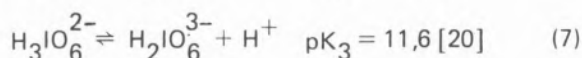
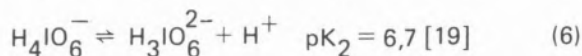
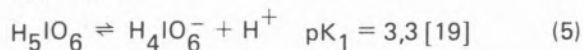
Curva de calibração de um eléctrodo de membrana de PVC

Os eléctrodos preparados apresentam um tempo de resposta prática [17, 18] de cerca de 1 minuto quando são retirados de uma solução de periodato para outra de concentração cinco vezes superior. O potencial dos eléctrodos manteve-se, em geral, constante, a menos de 1 mV, ao longo de alguns dias, quando mergulhados em soluções de concentração constante; na sua utilização será, contudo, aconselhável proceder a uma recalibração diária.

Em solução aquosa, o anião tetraédrico  $IO_4^-$  (metaperiodato) está envolvido em equilíbrios com espécies hexacoordenadas,  $H_nIO_6^{(5-n)-}$  (ortoperiodatos) [19, 20]. Embora a extensão da hidratação de metaperiodato seja pequena [19].



este equilíbrio será deslocado para a esquerda em meio muito ácido e em meio alcalino, por diminuição da concentração de  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  resultante das protólises do ácido ortoperiódico:



É de esperar, em consequência, que a resposta dos eléctrodos, quando mergulhados numa solução de concentração constante de  $\text{IO}_4^-$ , varie com o pH em meio muito ácido e em meio alcalino.

É possível, mediante um cálculo simples, prever o intervalo de valores de pH para o qual a resposta do eléctrodo não deve depender do pH. Mediante a realização de um balanço material de iodo e utilizando as constantes dos equilíbrios (5–7), conclui-se que entre a concentração total de iodo,  $[\text{I(VII)}]$ , e a concentração de  $\text{IO}_4^-$  existe a relação

$$[\text{I(VII)}] = [\text{IO}_4^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}{K_1 K [\text{H}^+]^2} \right) = [\text{IO}_4^-] (1 + f) \quad (8)$$

em que  $f$  é a fracção que surge na primeira expressão.

Quando as protólises do anião  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  forem desprezáveis é

$$[\text{I(VII)}] = [\text{IO}_4^-] + [\text{H}_4\text{IO}_6^-] = [\text{IO}_4^-] \left( 1 + \frac{1}{K} \right) \quad (9)$$

Por comparação desta expressão com a anterior, conclui-se que, quando se puderem desprezar as referidas protólises, será  $f = 1/K$ . O cálculo de  $f$  (Tabela I) revela que esta igualdade se verifica aproximadamente no intervalo de pH de 3,5 a 6,5. É de esperar, portanto, que neste intervalo, a resposta do eléctrodo seja independente do pH.

Os resultados experimentais confirmam esta previsão: verificou-se que a resposta dos eléctrodos preparados se mantém constante no intervalo de pH cujos limites são aproximadamente 3,5 e 6,5. Na fig. 2, apresentam-se resultados típicos, referentes a um eléctrodo com o sensor montado num corpo Phillips, mergulhado em soluções cuja concentração de  $\text{IO}_4^-$  era  $10^{-2}$  e  $10^{-3} \text{ M}$ . Para valores de pH inferiores a 3 e superiores a 7 é evidente o efeito das protólises de  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$ .

Note-se que estes resultados são análogos aos obtidos

Tabela I

Valores da expressão

$$f = \frac{[\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}{K_1 K [\text{H}^+]^2}$$

em função do pH

pH	f
1	$10^{0,70}$
2	$10^{-0,28}$
3	$10^{-1,1}$
3,5	$10^{-1,4}$
4	$10^{-1,5}$
5	$10^{-1,6}$
6	$10^{-1,5}$
6,5	$10^{-1,4}$
7	$10^{-1,1}$
8	$10^{-0,28}$
9	$10^{0,70}$
10	$10^{1,7}$
11	$10^{2,8}$
12	$10^{4,2}$
13	$10^{6,1}$

por EFSTATHION e colaboradores [14] quando analisaram o comportamento de um eléctrodo sensível a perclorato como sensor a periodato; estes autores verificaram que a resposta do eléctrodo era independente do pH no intervalo de 3,8 a 6,5.

No que respeita à avaliação da extensão de interferências, como não são de esperar interferências de espécies catiónicas, determinaram-se os coeficientes de selectividade para algumas espécies aniónicas vulgares cujos sais do Aliquat 336 foram já usados como sensores [7–9, 21]. Como os valores dos coeficientes de selectividade potenciométrica variam com a concentração do ião primário e da espécie interferente, efectuaram-se determinações a diversos níveis de concentração, para se analisar o modo como a extensão das interferências varia com a concentração. Os resultados obtidos estão resumidos na

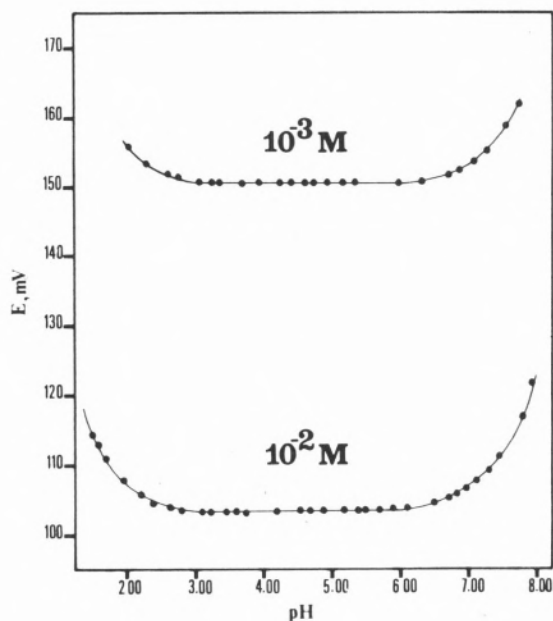
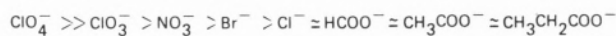


Fig. 2

Resposta de um eléctrodo com o sensor montado num corpo Phillips IS 560, em função do pH

Tabela 2, em que se indicam os valores de  $\log K_{IO_4, B}^{pot}$  e  $K_{IO_4, B}^{pot}$  para cada um dos dois tipos de eléctrodos preparados.

Os resultados evidenciam que a interferência mais séria é a do anião perclorato, sendo a dos outros aniões substancialmente mais ligeira. Os resultados permitem ordenar os aniões interferentes segundo a seguinte sequência de selectividade (por ordem decrescente de extensão de interferência):



Esta sequência coincide com a obtida por HULANICKI e LEWANDOWSKI [21], restrita a halogenetos, nitrato e perclorato, num estudo comparativo de eléctrodos de membrana de PVC sensíveis a estes aniões, cujos sensores eram os respectivos sais de Aliquat 336.

No que respeita à variação dos coeficientes de selectividade com a concentração, a Tabela 2 mostra que enquanto para o anião perclorato o coeficiente potenciométrico de selectividade se mantém aproximadamente constante

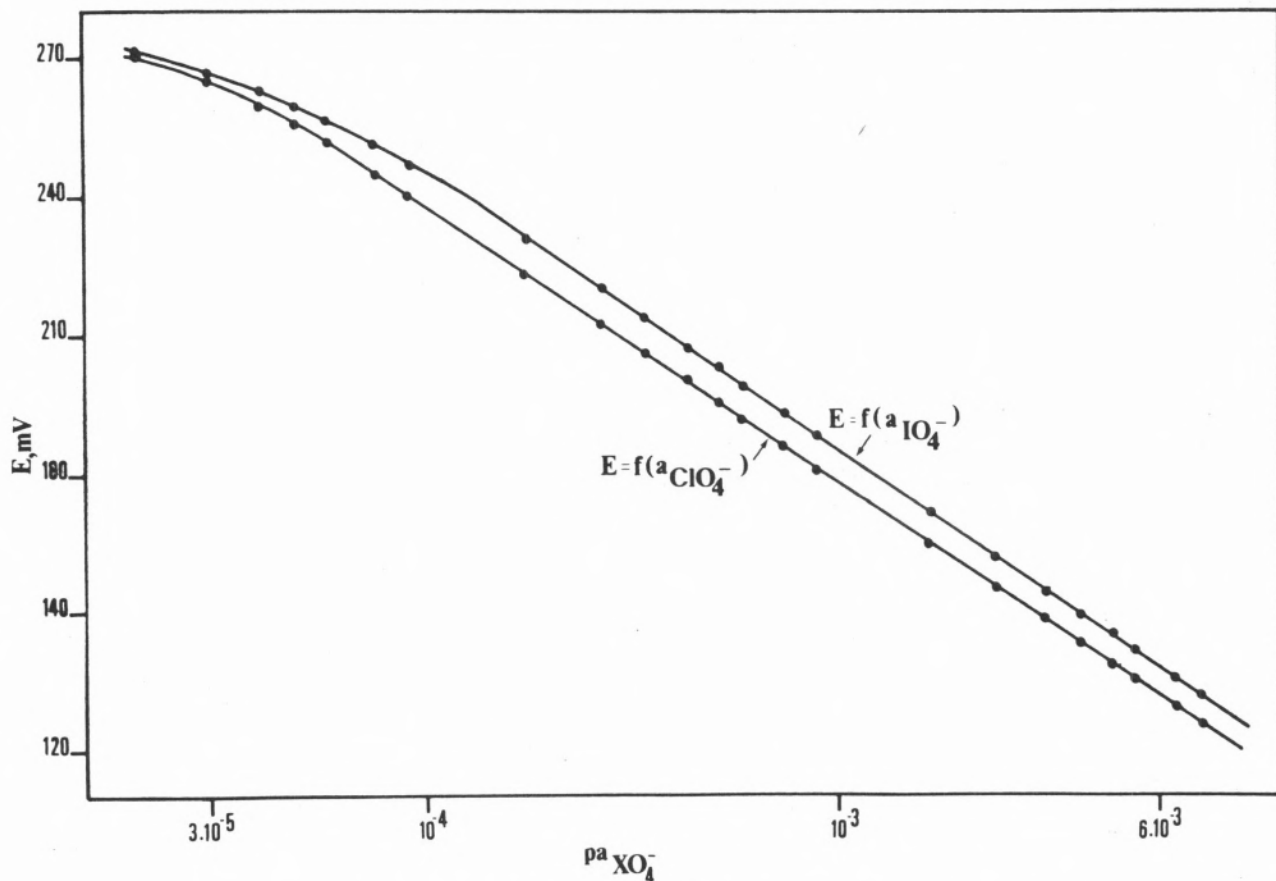


Fig. 3

Resposta a  $ClO_4^-$  de um eléctrodo de membrana de PVC usado previamente com  $IO_4^-$



Tabela 2

Coeficientes potenciométricos de selectividade e respectivos logaritmos para os eléctrodos preparados\*

Interferência		Eléctrodo com o sensor suspenso numa membrana de PVC		Eléctrodo com o sensor montado num corpo de eléctrodo Phillips	
ânio interferente	concentrações	$\log K^{\text{pot}}$	$K^{\text{pot}}$	$\log K^{\text{pot}}$	$K^{\text{pot}}$
$\text{ClO}_4^-$	$10^{-3}$	$0,09 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,04$	$1,16 \pm 0,08$
	$10^{-2}$	$0,15 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,4$	$0,14 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,2$
	$10^{-1}$	$0,18 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
$\text{ClO}_3^-$	$10^{-3}$	$-0,91 \pm 0,1$	$1,3 \times 10^{-1} \pm 0,3 \times 10^{-1}$	$-0,64 \pm 0,08$	$2,3 \times 10^{-1} \pm 0,4 \times 10^{-1}$
	$10^{-2}$	$-1,38 \pm 0,05$	$4,2 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,1 \pm 0,1$	$9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-1,73 \pm 0,06$	$1,9 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2}$	$-1,3 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
$\text{NO}_3^-$	$10^{-3}$	$-0,96 \pm 0,03$	$1,09 \times 10^{-1} \pm 0,08 \times 10^{-1}$	$-0,8 \pm 0,1$	$1,6 \times 10^{-1} \pm 0,5 \times 10^{-1}$
	$10^{-2}$	$-1,48 \pm 0,07$	$3,4 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-1,9 \pm 0,1$	$1,4 \times 10^{-2} \pm 0,3 \times 10^{-2}$	$-1,56 \pm 0,09$	$2,8 \times 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$
$\text{Br}^-$	$10^{-3}$	$-1,1 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,0 \pm 0,3$	$1,2 \times 10^{-1} \pm 0,7 \times 10^{-1}$
	$10^{-2}$	$-1,8 \pm 0,1$	$1,8 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$	$-1,5 \pm 0,2$	$2,9 \times 10^{-2} \pm 0,9 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-2,3 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-1,9 \pm 0,1$	$1,2 \times 10^{-2} \pm 0,4 \times 10^{-2}$
$\text{Cl}^-$	$10^{-3}$	$-1,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-1,0 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$
	$10^{-2}$	$-2,1 \pm 0,1$	$7 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-1,7 \pm 0,1$	$1,9 \times 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-2,78 \pm 0,09$	$1,6 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2}$	$-2,2 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$
$\text{HCOO}^-$	$10^{-3}$	$-1,2 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,03 \pm 0,04$	$9,3 \times 10^{-2} \pm 0,9 \times 10^{-2}$
	$10^{-2}$	$-2,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-1,9 \pm 0,1$	$1,1 \times 10^{-2} \pm 0,1 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-3,27 \pm 0,06$	$5 \times 10^{-4} \pm 0,8 \times 10^{-4}$	$-2,8 \pm 0,1$	$1,6 \times 10^{-3} \pm 0,2 \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$10^{-3}$	$-1,00 \pm 0,04$	$9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$-0,99 \pm 0,08$	$1,0 \times 10^{-1} \pm 0,2 \times 10^{-1}$
	$10^{-2}$	$-2,1 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-2,1 \pm 0,2$	$8 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-3}$
	$10^{-1}$	$-3,1 \pm 0,2$	$7 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$-3,0 \pm 0,2$	$1 \times 10^{-3} \pm 0,4 \times 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	$10^{-3}$	$-1,3 \pm 0,1$	$5 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$-0,88 \pm 0,08$	$1,3 \times 10^{-1} \pm 0,3 \times 10^{-1}$
	$10^{-2}$	$-2,2 \pm 0,1$	$6 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$-1,6 \pm 0,08$	$2,5 \times 10^{-4} \pm 0,4 \times 10^{-2}$
	$10^{-1}$	$-3,30 \pm 0,06$	$5,1 \times 10^{-4} \pm 0,7 \times 10^{-4}$	$-2,4 \pm 0,09$	$3,8 \times 10^{-3} \pm 0,8 \times 10^{-3}$

\* Os valores são a média de 6 determinações, afectados dos respectivos desvios padrão.

com a concentração, para os outros aniões interferentes diminui apreciavelmente quando a concentração aumenta, sendo a diminuição tanto maior quanto mais fraca for a interferência.

Como a interferência do anião perclorato é muito significativa, é de esperar que estes eléctrodos respondam a

esta espécie e possam ser usados, eventualmente, como eléctrodos selectivos daquele anião, facto que foi comprovado experimentalmente. Na fig. 3 apresentam-se as respostas de um eléctrodo de membrana de PVC, utilizado sucessivamente com aniões periodato e perclorato, a variações de actividade destes aniões. O declive da res-

posta a perclorato é semelhante ao da resposta a  $\text{IO}_4^-$ . Os eléctrodos, depois de utilizados como sensores de perclorato, são facilmente regenerados por recondicionamento numa solução 0.1M em  $\text{NaIO}_4$ .

### 3 – CONCLUSÕES FINAIS

O trabalho realizado permite concluir que é possível construir eléctrodos selectivos de periodato com características aceitáveis para a sua utilização trivial em trabalho laboratorial. Na realidade, a qualidade de funcionamento dos eléctrodos selectivos de periodato preparados é semelhante à de eléctrodos comerciais sensíveis a outras espécies semelhantes; em particular, parece ser análoga à dos eléctrodos selectivos de perclorato, que têm sido usados como sensores a periodato. É de prever que, como sensores a periodato, eléctrodos do tipo dos descritos neste artigo possam substituir os eléctrodos selectivos a perclorato com vantagem, como, por exemplo, quando se utilizam estes em medições que exigem imersão prolongada em soluções de periodato, situação em que se verificou que os eléctrodos de perclorato se deterioravam apreciavelmente [14].

### AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Sr. Prof. Doutor Fernando Serrão ter facultado, em Maio de 1975, verba do Núcleo de Investigação em Química Orgânica da Faculdade de Ciências do Porto, para a aquisição de parte do equipamento utilizado. Agradece-se o apoio financeiro concedido pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha de Investigação 4A (Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões), do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Agradece-se ao Sr. Ramiro Pereira a colaboração prestada na execução de parte do trabalho laboratorial.

Recebido 27 Março 1978

### BIBLIOGRAFIA

- [1] MOODY, G. J., OKE, R. B. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **95**, 910 (1970).
- [2] DAVIES, J. E. W., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **97**, 87 (1972).
- [3] RYBA, O. e PETRANEK, J., *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 321 (1976).
- [4] SHIJO, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 1647 (1975).
- [5] PRETSCH, E., AMMAN, D. e SIMON, W., *Research/Development*, **25**, 20 (1974).
- [6] SEMLER, M. e ADAMETZOVA, H., *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **56**, 155 (1974).
- [7] COETZER, C. J. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **41**, 2071 (1968).
- [8] COETZER, C. J. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).
- [9] JAMES, H., CARMARCK, G. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **44**, 856 (1972).
- [10] NIELSEN, H. J. e HANSEN, E. H., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 1 (1976).
- [11] CATRALL, R. W. e FREISER, H., *Anal. Chem.*, **43**, 1905 (1971).
- [12] BRAND, J. R. e SMITH, M. L., *Anal. Chem.*, **43**, 1105 (1971).
- [13] HADJIOANNOU, T. P., KOUPPAINS, M. A. e EFSTATHION, C. E., *Anal. Chim. Acta*, **88**, 281 (1977).
- [14] EFSTATHION, C. E., HADJIOANNOU, T. P. e NELIS, E. MC., *Anal. Chem.*, **49**, 410 (1977).
- [15] EFSTATHION, C. E. e HADJIOANNOU, T. P., *Anal. Chem.*, **49**, 414 (1977).
- [16] *Guide of the use of ion selective electrodes, Liquid membrane IS 560 Series*, Phillips Industries, Eindhoven, (1973).
- [17] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, *Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. Pure Appl. Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [18] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., CIQ, Relatório Técnico, *Nomenclatura sobre eléctrodos selectivos de iões, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química*, Lisboa 1978.
- [19] GROUTAMEL, C. E., HAYES, A. M. e MARTIN, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 82 (1951).
- [20] BUIST, G. J. e HIPPERSON, W. C. P., *J. Chem. Soc. (A)*, 307 (1969).
- [21] HULANICKI, A. e LEWANDOWSKI, R., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **19**, 53 (1974).

### ABSTRACT

A periodate ion-selective electrode based on the Aliquat 336 exchanger incorporated in a PVC matrix has been made. Another version of the electrode has been prepared in which the same exchanger was used with the body of a Phillips ion-selective electrode of the IS560 range. Details of the performance of the electrodes have been observed and the results are discussed.