

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 551 548

②1 N° d'enregistrement national :

83 13991

⑤1 Int Cl⁴ : G 01 N 27/42.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31 août 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 10 du 8 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN
AND NORTHERN IRELAND, représenté par : « The Secre-
tary of State for Defence ». — GB.

⑦2 Inventeur(s) : John Vincent Dobson.

⑦3 Titulaire(s) :

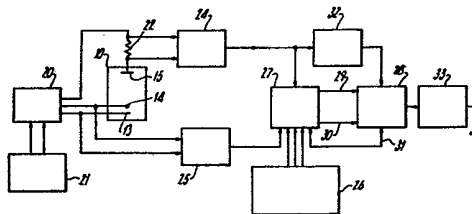
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Simonnot.

⑤4 Voltamètre à décollement anodique pour mesure de concentrations ioniques.

⑤7 L'invention concerne un voltamètre à décollement ano-
dique.

Elle se rapporte à un voltamètre qui a une cellule d'échantil-
lonnage 10 comportant une électrode de travail 13, une élec-
trode auxiliaire 15 et une électrode de référence 14. Une
forme d'onde cyclique d'un générateur 21 est transmise à
l'électrode de travail. Un circuit logique 27 mesure le courant
de dissolution dans une résistance 22 dans une fenêtre de
tension de la partie de dissolution du revêtement formé. Le
circuit logique 27 commande un intégrateur 28 du courant de
dissolution pendant la fenêtre.

Application à la mesure en continu de concentrations d'ions
dans des courants de liquides.



FR 2 551 548 - A1

D

La présente invention concerne un voltamètre à décollement anodique.

On connaît déjà des voltamètres à décollement anodique qui comportent une cellule ayant deux électrodes inertes entre lesquelles un courant circule dans un électrolyte. Une espèce ionique (normalement métallique) présente dans l'électrolyte se dépose sur une première électrode et elle est ensuite retirée ou décollée par inversion du sens du courant dans la cellule. La charge coulombienne transportée pendant l'enlèvement total de l'espèce déposée est proportionnelle à la concentration originale de l'espèce ionique dans l'échantillon.

Les voltamètres à décollement anodique de type connu ne se prêtent cependant pas à un échantillonnage d'un courant continu, nécessaire à des mesures en continu. Un échantillon séparé doit être prélevé pour chaque mesure.

La présente invention concerne un voltamètre à décollement anodique destiné à assurer des mesures sur des échantillons qui s'écoulent de façon continue.

La présente invention concerne plus précisément un voltamètre à décollement anodique à circulation continue comprenant une cellule d'échantillonnage à circulation ayant une électrode de travail et une électrode auxiliaire, un dispositif destiné à faire varier cycliquement le potentiel de l'électrode de travail, de manière répétitive, afin que des cycles successifs de dépôt et de dissolution soient assurés, et un dispositif de détection de l'intensité du courant de dissolution, le dispositif de détection étant sensible dans un intervalle de tension de la partie de décollement du cycle. Les cycles répétés du potentiel de l'électrode de travail assurent un revêtement et un décollement cycliques de l'électrode de travail placée dans un échantillon s'écoulant dans la cellule si bien que la surface de l'électrode est renouvelée de façon répétée et la charge mesurée est renouvelée de façon répétée pendant les cycles successifs de dépôt et

de dissolution et assurent un contrôle continu de l'espèce ionique dont les potentiels de dissolution sont compris dans l'intervalle des tensions de détection. La détection de l'intensité du courant de dissolution pendant la partie de décollement du cycle est une mesure de la concentration de l'espèce ionique correspondante dans l'échantillon intéressant. Etant donné la mesure répétitive, l'appareil est sensible aux fluctuations de la concentration ionique, contrairement aux voltamètres connus, et il convient donc à une analyse en continu.

La cellule comprend avantageusement une électrode de référence par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail varie cycliquement. Le potentiel de l'électrode de travail varie de préférence cycliquement sous la commande d'un dispositif destiné à provoquer au moins un dégagement imminent d'hydrogène pendant un demi-cycle négatif et au moins un dégagement imminent d'oxygène pendant un demi-cycle positif.

Dans un mode de réalisation préféré, le dispositif de détection de l'intensité du courant de dissolution est destiné à intégrer l'intensité du courant de dissolution afin qu'il donne une mesure du transfert de charge coulombienne pendant l'intervalle de la tension de détection.

Le dispositif de détection est de préférence disposé afin qu'il déclenche l'intégration du courant de dissolution à un premier potentiel de l'électrode de travail et qu'il termine cette intégration à un second de ces potentiels. Un dispositif peut assurer la conservation de l'intensité intégrée du courant et l'indication de son amplitude. Le dispositif de détection comporte avantageusement un dispositif de mise à zéro fonctionnant à un troisième potentiel de l'électrode de travail et destiné à réduire à zéro la valeur mémorisée du courant intégré obtenu à chaque cycle, avant le déclenchement de l'intégration du courant du cycle suivant.

Le dispositif de détection peut aussi être réa-

lisé afin qu'il mesure l'intensité du courant ou une différence d'intensités du courant.

Le dispositif de détection peut avantageusement comporter des circuits d'étalonnage et de mise à zéro, si bien que le voltamètre à décollement anodique peut être étalonné par rapport à un premier échantillon ayant une concentration connue d'espèce ionique soluble et peut être mis à zéro par rapport à un second échantillon ayant une concentration nulle de cette espèce.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

la figure 1 est un schéma d'une cellule d'échantillonnage ;

la figure 2 est un diagramme synoptique d'un circuit de détection de l'intensité du courant de dissolution ;

la figure 3 est un graphique représentant la variation de l'intensité du courant de la cellule en fonction du potentiel de l'électrode de travail, pendant un cycle de dépôt-dissolution ;

la figure 4 est un schéma d'un circuit tampon de détection de l'intensité du courant ;

la figure 5 est un schéma d'un circuit tampon de détection de tension ;

la figure 6 est un schéma d'un circuit logique destiné à commander la mesure du courant ;

la figure 7 est un schéma d'un dispositif de réglage du zéro de la mesure ;

la figure 8 est un schéma d'un circuit intégrateur du courant ; et

la figure 9 est un schéma d'un circuit d'étalonnage.

On se réfère aux figures 1 et 2 qui indiquent qu'une cellule d'échantillonnage 10 à circulation est formée d'un bloc 11 de "Perspex" ayant un canal central 12 de circulation d'échantillon. Une électrode 13 de travail, une électrode 14 de référence et une électrode auxi-

liaire 15 sont disposées longitudinalement dans le canal 12. Un courant d'échantillonnage repéré par les flèches 16 pénètre par une région d'entrée 17 du canal 12 et s'écoule le long des électrodes 13, 14 et 15 vers une 5 région 18 de sortie.

Les électrodes 13, 14 et 15 sont raccordées à un dispositif potentiostatique 20 qui règle le potentiel de l'électrode 13 de travail par rapport à l'électrode 14 de référence en fonction du signal de sortie d'un géné- 10 rateur 21 de forme d'onde. Une résistance 22 de mesure du courant, montée en série avec l'électrode auxiliaire 15, est montée en dérivation à l'entrée d'un circuit tampon d'entrée Y 24 ou circuit de détection de courant. La différence de potentiel V_{WR} entre l'électrode de tra- 15 vail et l'électrode de référence est transmise à un circuit tampon d'entrée X 25 ou circuit de détection de tension. Les circuits tampons Y et X 24 et 25 et un circuit 26 destiné à régler les niveaux de consigne et de remise à zéro d'une fenêtre d'échantillonnage sont reliés à un 20 circuit logique 27 qui commande le fonctionnement d'un intégrateur 28. Le circuit 27 commande l'échantillonnage de l'intégrateur, la remise à zéro et la transmission d'un signal de sortie par des fils 29, 30 et 31 respectivement. Le signal de sortie du circuit tampon Y 24 est 25 transmis à un circuit 32 de zéro puis à l'intégrateur 28. Le signal de sortie de l'intégrateur 28 est transmis au circuit 33 d'étalonnage qui a une sortie 34.

On décrit maintenant le fonctionnement du circuit de la figure 2, en référence à la figure 3 sur laquel- 30 le le courant I_C dans la cellule, circulant entre les électrodes de travail et auxiliaire 13 et 15, est porté en fonction de la différence de potentiel V_{WR} entre les électrodes de travail et de référence 13 et 14. Trois tensions négatives V_1 , V_2 et V_3 sont fixées dans le cir- 35 cuit 26, la tension V_1 étant celle à laquelle l'intégrateur 28 est remis à zéro, et les tensions V_2 et V_3 étant les tensions de la "fenêtre d'échantillonnage" pour lesquelles commence et se termine l'intégration du courant

dans la cellule. Le générateur 21 de forme d'onde transmet une forme d'onde en dents de scie ayant une période de 5 à 10 s et une amplitude, de crête à crête, de 3,0 V. La forme d'onde commande le dispositif potentiostatique 20 afin qu'elle crée des demi-cycles alternés de courant circulant dans un sens et dans l'autre dans la cellule 10. Le circuit tampon d'entrée Y 24 détecte l'intensité du courant dans la cellule, dans la résistance 22, et crée un signal de sortie référencé par rapport à la masse du circuit et proportionnel à l'intensité. Le circuit tampon d'entrée X 25 détecte la différence de potentiel V_{WR} entre les électrodes de travail et de référence et la transforme en une tension référencée aussi par rapport à la masse du circuit.

15 Le circuit logique 27 est réalisé afin qu'il déclenche l'action du circuit intégrateur 28 du courant par l'intermédiaire de la ligne 29 lorsque la tension V_{WR} est égale V_2 et va vers les valeurs positives (c'est-à-dire que I_C est positif), et interrompe l'intégration 20 lorsque la tension V_{WR} atteint ensuite V_3 . L'intégrateur 28 est remis à zéro par un signal transmis par la ligne 30 du circuit logique 27 lorsque la tension V_{WR} atteint la tension V_1 en allant vers les valeurs positives. A partir du point 41 sur la courbe I_C/V_{WR} de la figure 25 3, l'intégrateur 28 conserve la valeur intégrée de l'intensité du courant de la cellule obtenue lors du cycle antérieur. La tension V_{WR} passe alors aux points 42 et 43 et aucun signal de niveau logique n'est détecté par le circuit 27 tant que le point 44 n'est pas atteint, 30 l'intensité I_C changeant alors de signe. Au changement de signe, le circuit logique 27 transmet une impulsion centrale par la ligne 31 et provoque le transfert de la valeur intégrée mémorisée du courant vers la sortie 34 par l'intermédiaire du circuit 33 d'étalonnage. Le circuit 35 logique 27 est réalisé de manière qu'aucune réponse de remise à zéro ou d'échantillonnage ne soit donnée à la suite de l'arrivée au niveau pré réglé de tension V_1 ,

V_2 et V_3 lorsque le courant I_C est négatif dans les régions 45 et 46. Lorsque le courant I_C devient positif au point 47 et lorsque la tension V_{WR} a atteint V_1 en 48, le circuit logique 27 transmet une impulsion de remise à zéro par la ligne 30 si bien que l'intégrateur 28 est mis à zéro et la valeur mémorisée du courant est supprimée. Le circuit logique permet ensuite le début de l'intégration lorsque la tension V_{WR} est égale V_2 en 49, le courant I_C étant positif, l'opération étant réalisée par l'intermédiaire de la ligne 29 d'échantillonnage. L'intégration se termine en 50 lorsque la tension V_{WR} atteint la tension V_3 , et l'intensité intégrée du courant est mémorisée avant étalonnage ultérieur et transmission lorsque le courant I_C redevient négatif en 44.

La courbe en traits interrompus de la figure 3 représente de façon générale l'effet sur le courant I_C des ions métalliques présents dans la cellule 10 d'échantillonnage. Les ions métalliques se déposent sur l'électrode de travail 13 comme indiqué par la référence 52 lorsque I_C et V_{WR} sont négatifs. Comme indiqué par la crête de I_C entre 49 et 50, le métal se dissout ensuite lorsque V_{WR} se trouve dans la région ou fenêtre d'échantillonnage de courant de V_2 à V_3 . Lors de l'étalonnage d'un instrument, la cellule 10 d'échantillonnage reçoit un courant de liquide ayant une concentration d'ions métalliques ou autres qui peuvent se déposer pendant le cycle de la cellule aussi faible que possible. Le circuit 32 de mise à zéro est commandé afin qu'il transmette un signal de zéro à l'intégrateur 28 pendant que ce liquide circule dans la cellule 10. Celle-ci reçoit alors une solution de concentration connue d'ions métalliques, et le circuit 33 d'étalonnage est réglé afin qu'il donne en 34 un signal de sortie dont le niveau convient à un enregistreur sur bande de papier ou à un autre dispositif d'enregistrement. L'instrument est alors prêt à traiter des liquides ayant des concentrations inconnues d'ions métalliques.

Les figures 4 à 9 représentent plus en détail les circuits individuels schématiquement indiqués sur la figure 2.

Sur la figure 4, le circuit 24 de détection du courant de la cellule ou circuit tampon d'entrée Y comporte deux amplificateurs 60 et 61 de courant, reliés chacun à une extrémité respective de la résistance 22 de mesure du courant. Les signaux de sortie des amplificateurs 60 et 61 sont soustraits par un amplificateur différentiel 62 qui pilote un amplificateur supplémentaire 63 destiné à assurer un réglage du décalage de la tension par l'intermédiaire d'une chaîne 64 de résistances. Le signal de la sortie 65 de l'amplificateur 63 est proportionnel à l'intensité I_C du courant de la cellule.

Le circuit de détection de V_{WR} 25 ou circuit tampon d'entrée X est représenté sur la figure 5. L'électrode de travail est reliée à la masse en 70 et l'électrode de référence est reliée en 71 à l'entrée de non-inversion d'un amplificateur 72 de courant. Celui-ci fonctionne avec un gain en tension égal à 1 afin qu'il transmette la tension V_{WR} à l'entrée de non-inversion d'un amplificateur comparateur 73. Un générateur 74 d'une forme d'onde triangulaire à haute fréquence alimente l'entrée d'inversion du comparateur 73. Le signal de sortie de ce dernier est une série d'impulsions ayant un rapport signal-espace qui dépend de l'amplitude de la tension V_{WR} . Le signal de sortie du comparateur 73 est transmis à un intégrateur 76 par un isolateur optique 75. Ce dernier est incorporé afin qu'il supprime les difficultés dues au bouclage à la masse, et le signal de sortie de l'intégrateur 76 est référencé par rapport à la masse du circuit et est proportionnel à la tension V_{WR} malgré les différences possibles entre les potentiels de masse de part et d'autre de l'isolateur 75. Le signal de sortie de l'intégrateur 76 parvient à un amplificateur 77 ayant un réglage de décalage assuré par une chaîne 78 de résistances, et il parvient ensuite au circuit logique 27 par

l'intermédiaire d'une sortie 79.

On se réfère maintenant à la figure 6 qui représente le circuit logique 27 et (dans le cadre en traits mixtes) le circuit 26 de réglage de niveau d'établissement-
5 rétablissement de la "fenêtre d'échantillonnage". Les tensions V_2 et V_3 qui délimitent la fenêtre ou intervalle d'intégration de courant sont réglées sur des potentiomètres 80 et 81 avec une polarité ajustée à l'aide d'un commutateur 82 convenant à l'espèce ionique intéressante. Le
10 niveau V_1 de rétablissement de l'intégrateur et sa polarité sont fixés par un réseau à chaîne de résistances et à commutateur portant la référence générale 83.

Le signal du courant de la cellule I_C provenant du circuit tampon Y d'entrée 24 est comparé au potentiel
15 de la masse par un comparateur 84_1 afin qu'un signal de polarité I_C soit formé. Les tensions de remise à zéro de l'intégrateur et de la "fenêtre d'échantillonnage" V_1 , V_2 et V_3 sont transmises chacune à un comparateur correspondant 84_2 , 84_3 et 84_4 , et elles sont comparées
20 au signal V_{WR} provenant du circuit tampon d'entrée X afin que le passage de V_{WR} à chacun des niveaux de tension soit indiqué. Le signal de sortie de chacun des comparateurs 84_1 à 84_4 change d'état lorsque I_C change signe ou V_{WR} change d'une valeur inférieure à V_1 , V_2 ou V_3 à une va-
25 leur supérieure, selon le cas. Le signal de sortie de chacun des comparateurs 84_1 à 84_4 parvient à un transistor respectif de commutation 85_1 à 85_4 , tous ces transistors étant reliés à un arrangement de circuit logique portant la référence générale 86. En outre, le signal de sortie
30 du comparateur 84_1 indiquant la polarité de I_C est transmis par le transistor 85_1 à une borne 87 de validation du signal de sortie de l'intégrateur. L'arrangement logique 86 est relié à des bornes 88 et 89 de sortie transmettant des signaux logiques de remise à zéro d'intégrateur et
35 d'échantillonnage de courant respectivement. La disposition de l'arrangement logique 86 est telle que le signal de sortie 89 de niveau logique de l'échantillon de courant

est à un état logique élevé uniquement lorsque V_{WR} se trouve entre V_2 et V_3 et lorsque I_C est positif, le signal étant à un état bas dans les autres cas. La borne 88 de sortie du signal de remise à zéro de l'intégrateur
5 transmet une impulsion logique lorsque I_C est positif et V_{WR} est égal à V_1 , et la sortie 87 de validation d'intégrateur est à un état logique élevé lorsque I_C est négatif, du fait de l'inversion de polarité au niveau du transistor 85₁.

10 Le circuit 32 de réglage de zéro est représenté sur la figure 7 sur laquelle la borne 65 de sortie (voir figure 4) du circuit tampon d'entrée Y 24 est reliée à l'entrée de non-inversion d'un amplificateur comparateur 90 ayant un gain égal à 1. L'entrée d'inversion du compara-
15 teur 90 est reliée à un curseur 91 d'une chaîne potentiométrique de résistances 92. Le signal de sortie du comparateur 90 est égal au signal I_C réduit de la tension sur le curseur 91, le réglage du curseur assurant le réglage du zéro. Le signal de sortie 93 du comparateur 90
20 est relié à l'intégrateur 28.

On se réfère maintenant à la figure 8 qui indique que le signal I_C de la sortie 93 du circuit 32 de réglage de zéro parvient à un réseau 100 de division de potentiel qui comporte un commutateur 101₁ à semi-conduc-
25 teur puis à un second commutateur à semi-conducteur 101₂ et à un amplificateur 102 d'inversion. Le signal de sortie de ce dernier pilote un intégrateur 103 par l'intermédiaire d'un commutateur à semi-conducteur 101₃. L'intégrateur 103 a un commutateur 104 de remise à zéro et est
30 connecté par un commutateur 105 d'isolement à un amplificateur 106 d'échantillonnage et de maintien ayant une sortie 107. Les commutateurs 101₁, 101₂ et 101₃ sont reliés à la borne 89 de signal logique d'échantillonnage de courant (voir figure 6) du circuit logique 27 par l'in-
35 termédiaire, dans le cas du commutateur 101₁, d'un transistor 108. Lorsque la borne 89 d'échantillon de courant est à l'état logique élevé, les commutateurs 101₁ et 101₂

sont fermés afin que l'intégrateur 103 puisse intégrer le signal de courant provenant de la borne 93 de sortie de réglage de zéro. Comme décrit précédemment, la borne 89 n'est à un signal élevé que lorsque la tension V_{WR} est comprise entre V_2 et V_3 , et l'intégration commence et se termine à ces limites. Lorsque le courant I_C passe d'une valeur positive à une valeur négative, la borne 87 qui transmet un signal de validation du signal de sortie de l'intégrateur (voir figure 6) passe à un état logique élevé et assure la fermeture du commutateur 105 d'isolement. Le signal intégré de courant de la sortie de l'intégrateur 103 peut alors parvenir à l'amplificateur 106 d'échantillonnage et de maintien. L'intégrateur 103 est remis à zéro par le commutateur 104 lorsque le signal logique de remise à zéro de la borne 88 passe d'un état logique bas à un état élevé.

On se réfère maintenant à la figure 9 qui indique que la borne de sortie 107 de l'amplificateur 106 est reliée au circuit 33 d'étalonnage qui comporte un amplificateur 110 ayant une résistance variable 111 de réaction. La résistance variable 110 modifie le gain de l'amplificateur 110 afin que la tension de sortie à la borne 112 puisse être réglée à une valeur commode pour un échantillon d'étalonnage ayant une concentration ionique connue. La borne 112 de sortie est reliée à un enregistreur sur bande de papier (non représenté).

Alors que le circuit de détection décrit précédemment met en oeuvre une technique d'intégration pour la mesure du courant d'échantillonnage, le courant peut aussi être détecté directement ou la différence de temps du courant peut être détectée à l'aide d'un circuit convenable. L'avantage de la technique d'intégration est que des concentrations ioniques très faibles peuvent être détectées alors que la détection du courant ou de sa dérivée est peu sensible à cause des faibles caractéristiques signal/bruit. Cependant, lorsque de mauvaises caractéristiques signal/bruit peuvent être tolérées pour

des concentrations relativement élevées d'ions, la mesure du courant ou de sa dérivée présente un avantage puisque différentes espèces ioniques peuvent être détectées lorsqu'elles sont décollées de l'électrode de travail pour des valeurs différentes de la tension V_{WR} .

Un voltamètre à décollement anodique selon l'invention est très sensible pour la détection des ions métalliques en solution, tels que le plomb, le zinc et le cuivre. Une électrode de travail formée de carbone vitreux est tout à fait convenable, mais une électrode de travail en platine est préférable étant donné sa meilleure résistance à la dégradation. L'invention convient aussi à la détection d'espèces organiques en solution. L'homme du métier sait que les mesures électrochimiques des matières organiques présentent des difficultés dues à la contamination des électrodes. L'invention assure un renouvellement répétée de la surface de l'électrode de travail qui est donc moins sensible à la contamination. En particulier, l'invention permet de bonnes caractéristiques de détection de solutions de glucose et d'urée.

REVENDEICATIONS

1. Voltamètre à décollement anodique, comprenant une cellule d'échantillonnage à circulation ayant une électrode de travail (13) et une électrode auxiliaire
5 (15), un dispositif (20, 21) destiné à faire varier cycliquement le potentiel (V_{WR}) de l'électrode de travail de manière répétée afin qu'il crée des cycles successifs de dépôt et de dissolution, et un dispositif de détection du courant de dissolution, caractérisé en ce qu'il
10 fonctionne avec échantillonnage d'un courant continu, le dispositif de détection étant sensible dans un intervalle de tension de la partie de décollement du cycle, la charge mesurée étant renouvelée de façon répétée lors des cycles successifs de dépôt-dissolution afin que des
15 espèces ioniques ayant des potentiels de dissolution compris dans ledit intervalle de tension soient contrôlées de façon continue.
2. Voltamètre selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cellule a une électrode de référence (14)
20 par rapport au potentiel de laquelle le potentiel de l'électrode de travail varie cycliquement.
3. Voltamètre selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le potentiel de l'électrode de travail varie cycliquement sous la commande d'un dispositif
25 (20, 21) destiné à provoquer un dégagement au moins imminent d'hydrogène pendant un demi-cycle négatif et au moins un dégagement imminent d'oxygène pendant un demi-cycle positif.
4. Voltamètre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif
30 de détection est destiné à intégrer le courant de dissolution afin qu'il donne une mesure du transfert de charge coulombienne pendant ledit intervalle de tension.
5. Voltamètre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif
35 de détection est destiné à déclencher l'intégration du courant de dissolution à un premier potentiel (V_2) de l'électrode de travail et à interrompre l'intégration

à un tel second potentiel (V_3).

6. Voltamètre selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif (28) destiné à mémoriser le courant intégré et à indiquer son amplitude.

7. Voltamètre selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le dispositif de détection comporte un dispositif de mise à zéro (32) destiné à fonctionner à un troisième potentiel (V_1) de l'électrode de travail afin qu'il réduise à zéro la valeur mémorisée du courant intégré, obtenue à chaque cycle, avant le déclenchement de l'intégration du courant du cycle suivant.

8. Voltamètre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif de détection comporte des circuits d'étalonnage et de mise à zéro (33, 32), permettant l'étalonnage du voltamètre à décollement anodique par rapport à un premier échantillon ayant une concentration connue d'espèce ionique soluble et sa mise à zéro par rapport à un second échantillon ayant une concentration nulle de cette espèce.

Fig. 1.

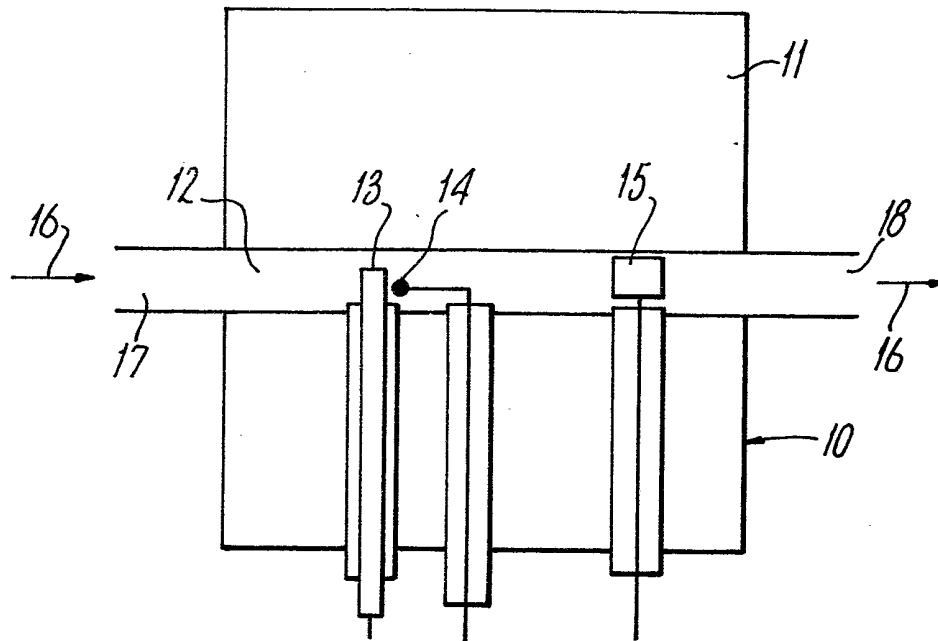
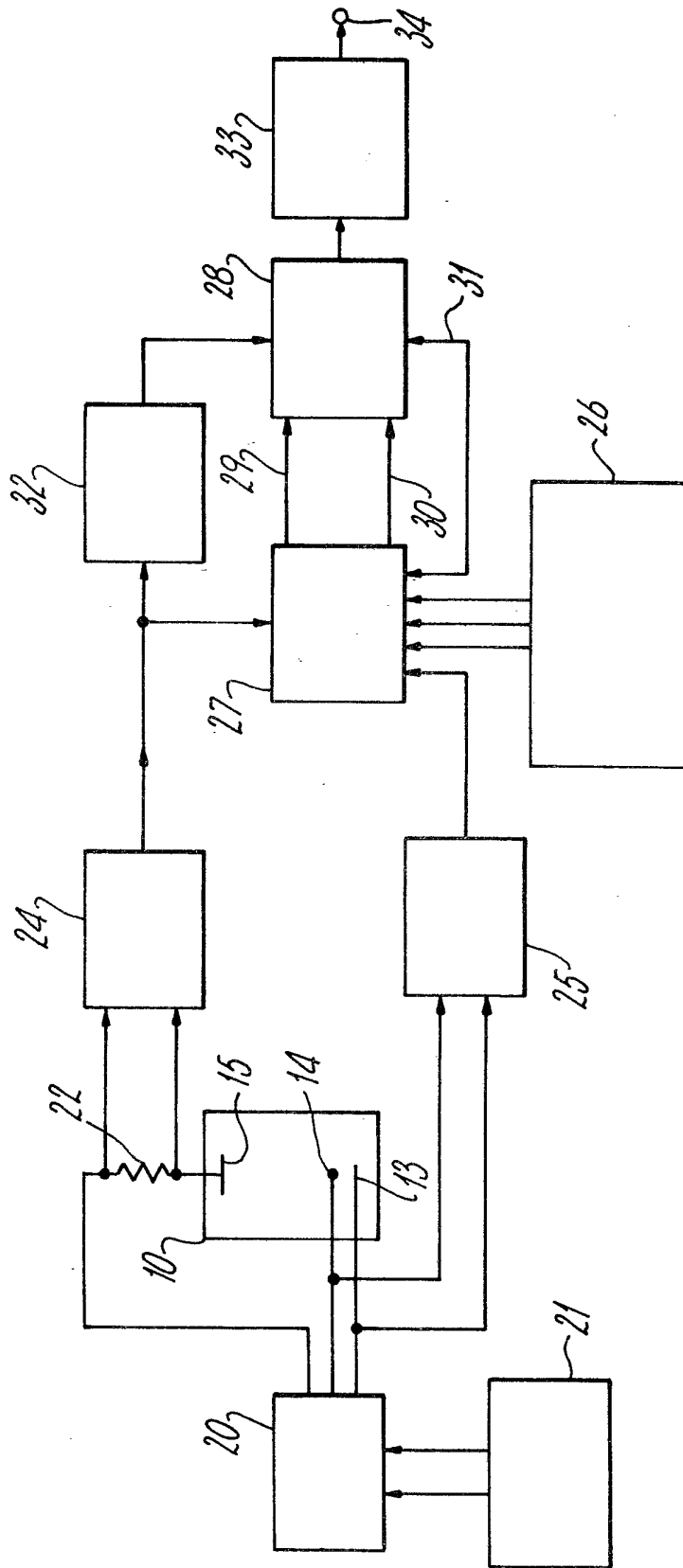


Fig.2.



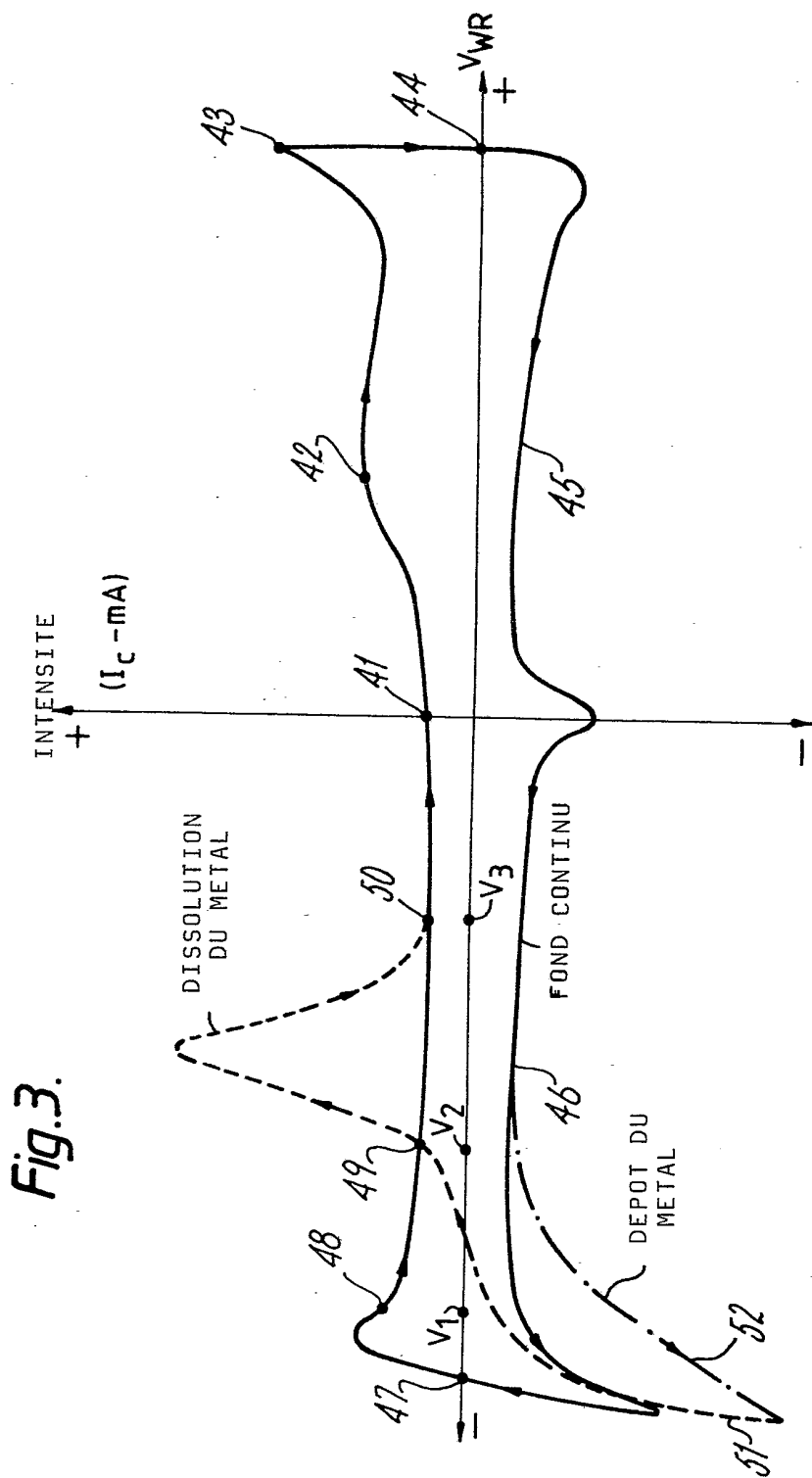
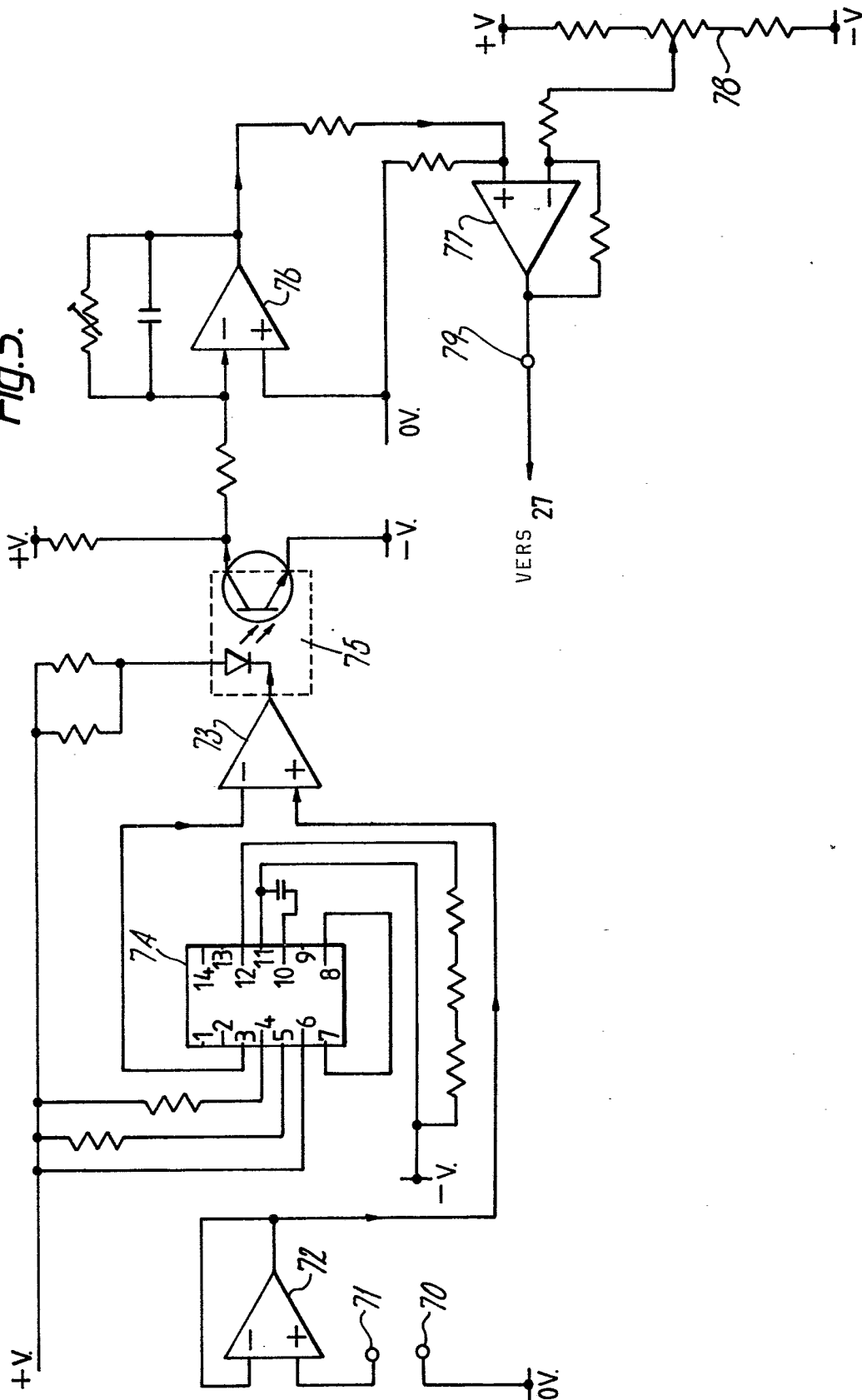


Fig. 5.



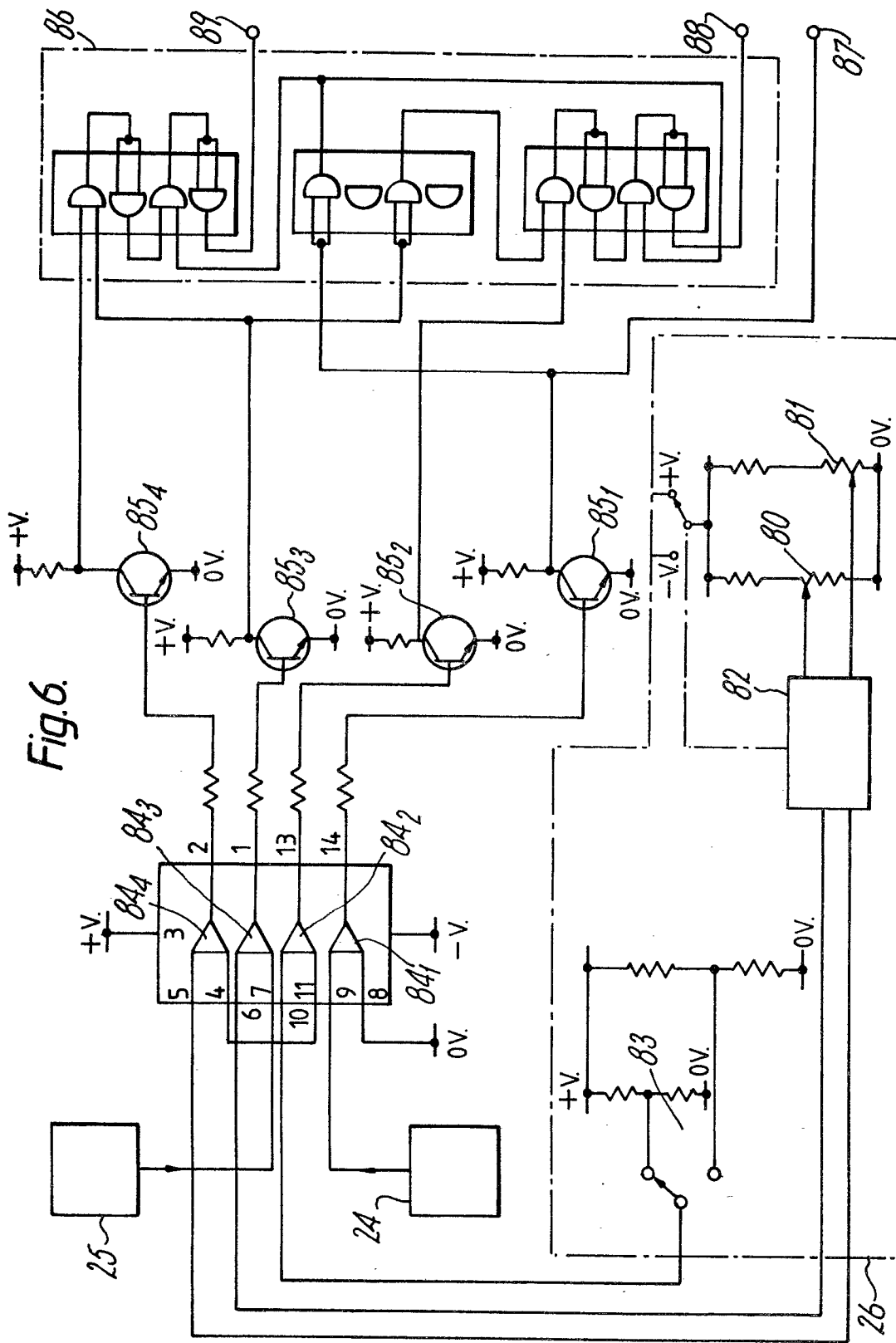


Fig. 6.

Fig. 9

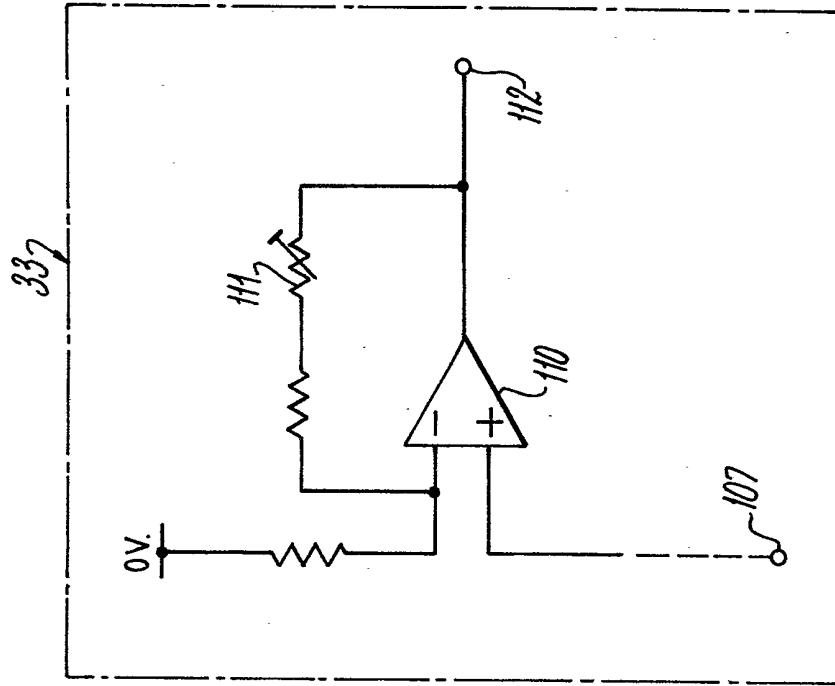
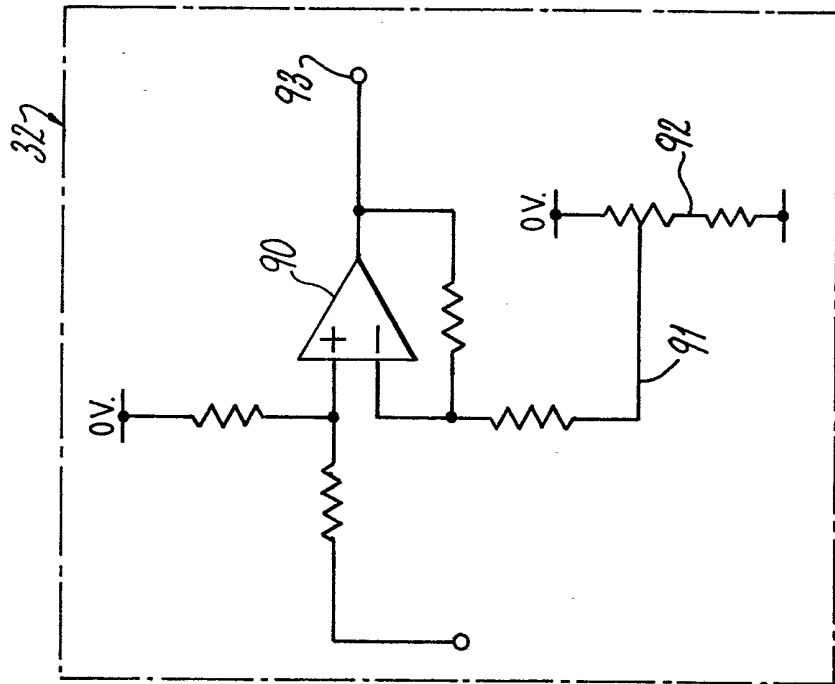


Fig. 7



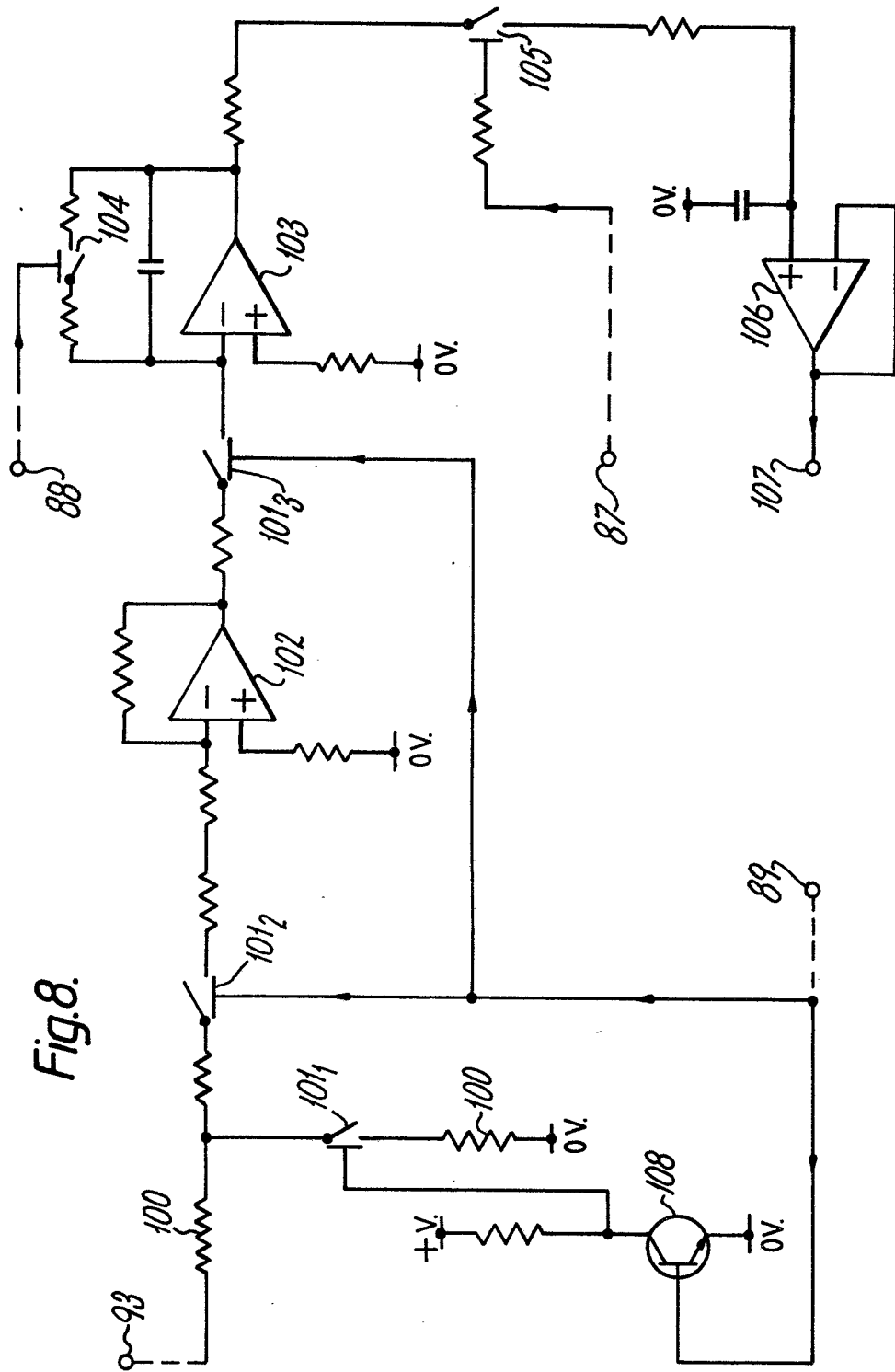


Fig. 8.