

# Possibilités offertes par l'électrochimie dans ses applications analytiques

Autor(en): **Buffle, Jacques**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative**

Band (Jahr): **160 (1980)**

PDF erstellt am: **18.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90789>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Possibilités offertes par l'électrochimie dans ses applications analytiques

Jacques Buffle

Il est bien connu que les méthodes électrochimiques sont applicables à l'analyse de très nombreux composés, organiques ou minéraux, dans des domaines aussi divers que la chimie pharmaceutique, agricole, métallurgique, l'analyse des eaux, les analyses médicales, etc. ... Plutôt que de faire une liste détaillée de ces applications, il peut être intéressant de comparer les possibilités offertes par l'électrochimie par rapport à d'autres méthodes d'analyses. Dans ce but, on peut considérer le cas de l'analyse des eaux, ce milieu se prêtant particulièrement bien à des applications très diverses de l'électroanalyse.

Au moment de la résolution d'un problème particulier, trois des principaux critères de choix d'une méthode analytique sont:

- a) la sélectivité et les possibilités d'analyse simultanée des composés différents,
- b) la sensibilité et
- c) la possibilité de déterminer les propriétés et la réactivité du composé recherché dans le milieu étudié.

## Sélectivité et analyse simultanée de plusieurs composés

La figure 1 présente deux exemples d'analyses voltammétriques sur électrode de mercure, qui montrent que l'analyse simultanée est possible par les méthodes voltammétriques aussi bien pour les composés organiques que minéraux et ceci même lorsque les concentrations à déterminer sont très faibles.

La figure 2 présente un mélange de 8 éléments, à la concentration de  $10^{-6}$ M, analysés par 4 techniques voltammétriques différentes. Nous ne reviendrons pas ici sur le principe de ces différentes techniques qui ont été décrites précédemment (voir aussi Tableau I). L'examen de cette figure permet de faire les constatations suivantes:

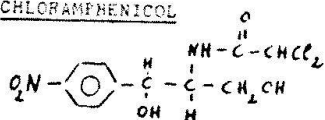
- pour être dosables simultanément sur un même polarogramme, les potentiels de pics (ou de demi-vague) doivent être éloignés d'au moins 100 mV (voir les pics de Pb, Cd et Tl par exemple). Par ailleurs, le domaine de polarisation (ou fenêtre de potentiel utilisable pour effectuer l'oxydo-réduction de composés dissous) des plus importantes électrodes utilisables en chimie analytique (Hg, Carbone vitreux, Pt) est de 1 à 2 V. Compte tenu du fait que, dans un mélange, les pics ne sont pas répartis de manière équidistante sur l'axe des potentiels, il en résulte qu'il est difficile de doser plus d'une dizaine d'éléments simultanément. En pratique, ce nombre se limite souvent à 5 ou 6;

- les différentes courbes de la figure 2 montrent également que la sélectivité des méthodes voltammétriques est grandement accrue si l'on utilise conjointement différentes techniques: alors que la polarographie ordinaire n'est pas assez sensible pour l'analyse du mélange de la figure 2, la polarographie à impulsions différentielles permet de doser sans ambiguïté le cadmium mais non les autres éléments dont les pics se recouvrent. Le recours à la polarographie alternative permet d'éliminer les interférences du bismuth, du nickel et du chrome et de doser Cu et Zn. L'utilisation de la polarographie inverse, avec un potentiel d'électrolyse tel que la réduction de  $Tl^+$  soit très faible, permet l'analyse du plomb.

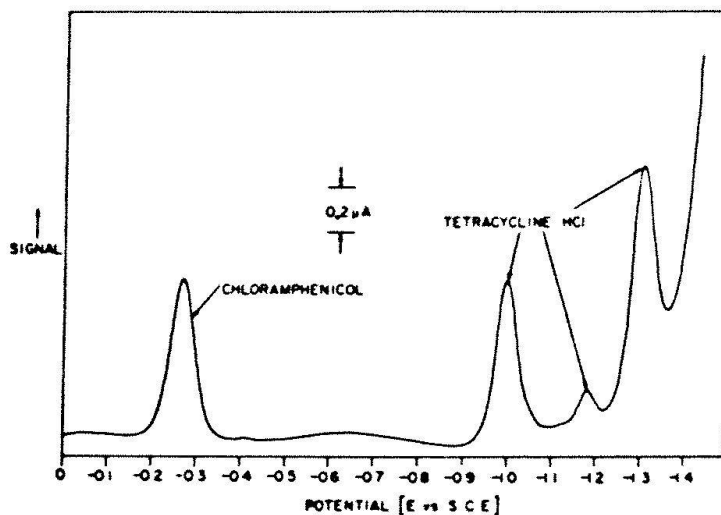
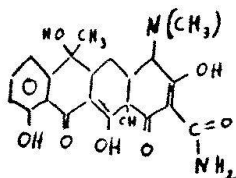
Le nombre des paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour influencer la sélectivité et la sensibilité des méthodes électrochimiques est extrêmement élevé. Par ailleurs, les potentiels d'oxydo-réduction peuvent encore être modifiés en introduisant, dans la solution, des agents complexants qui permettent de modifier la position relative des pics les uns par rapport aux autres.

Quoiqu'il en soit les différentes techniques voltammétriques ne doivent pas être consi-

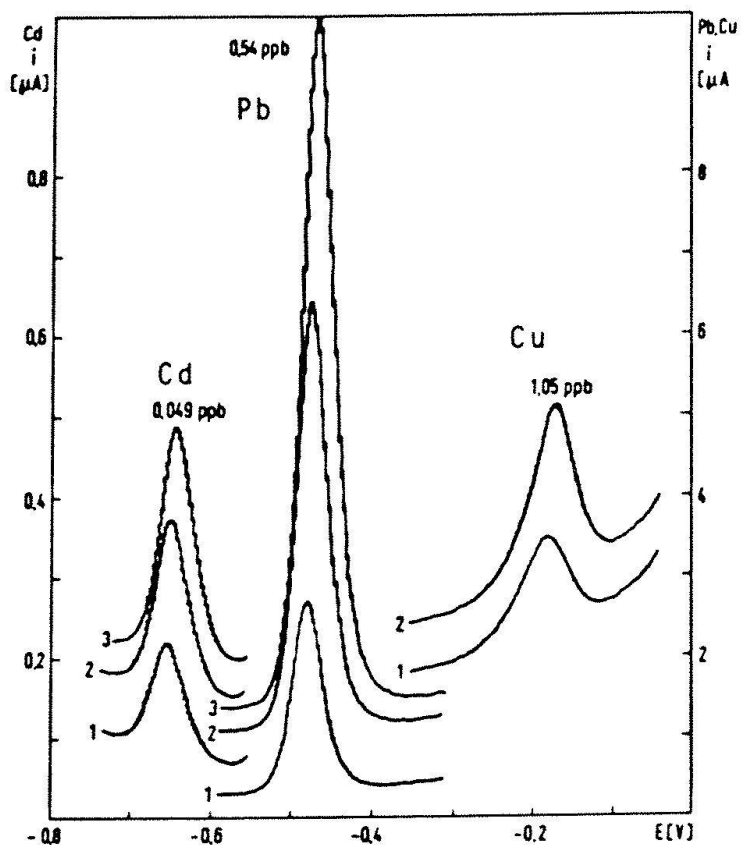
CHLORAMPHENICOL



TETRACYCLINE



a) Analyse d'un mélange d'antibiotiques (ref. 13)  
 (tampon acetate 0.1M, pH = 4)  
 polarographie à impulsions différentielle



b) Analyse des métaux lourds dans l'eau potable de Jülich (ref. 12)  
 (DPASV : électrolyse 13 mn pour Cd et Pb  
 6 mn pour Cu )

Fig. 1. Exemples d'analyse de mélanges de composés: a) organiques, b) minéraux, par les méthodes polarographiques.  
 a) Chloramphénicol: 2.4 ppm; Tétracycline: 4.2 ppm; b) Cd(II): 0.049 ppb; Pb(II): 0.54 ppb; Cu: 1.05 ppb.

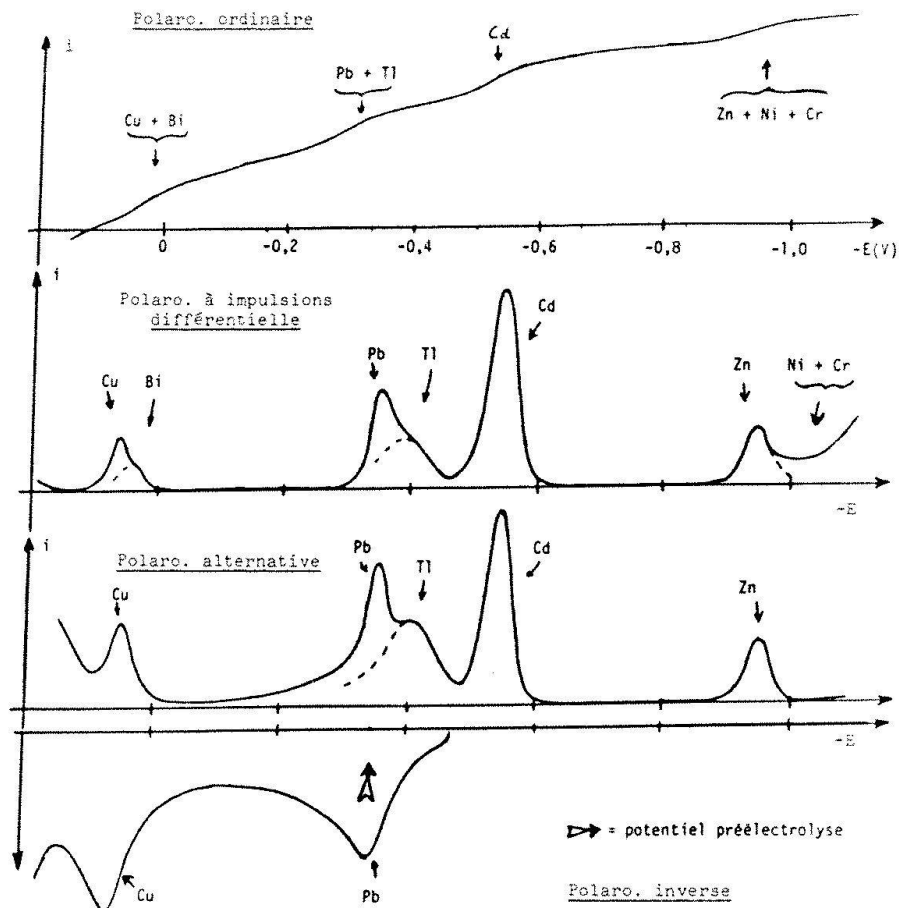


Fig. 2 Exemple d'utilisation conjointe de différentes techniques polarographiques pour l'analyse simultanée de 8 éléments minéraux. Concentration de chaque élément:  $10^{-6}$  M.

dérées comme compétitives. Elles sont au contraire complémentaires, le passage de l'une à l'autre s'effectuant en général très simplement avec les appareils multifonctionnels actuels.

### Sensibilité

Le Tableau 1 donne les caractéristiques de quelques-unes des techniques polarographiques les plus utiles en chimie analytique, leur limite de sensibilité, et le domaine de concentration dans lequel on observe une relation linéaire entre le courant mesuré et la concentration de l'élément analysé.

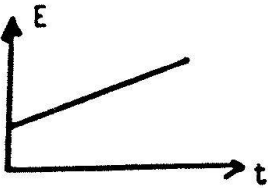
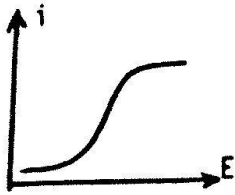
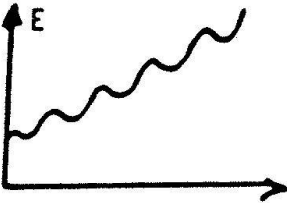
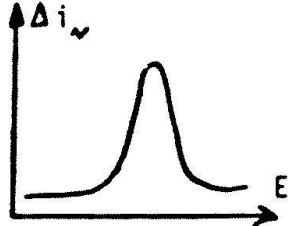
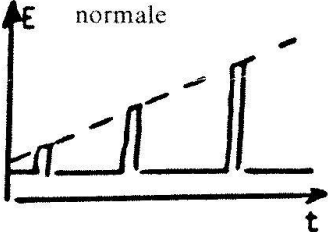
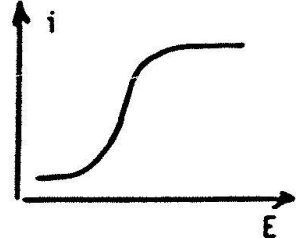
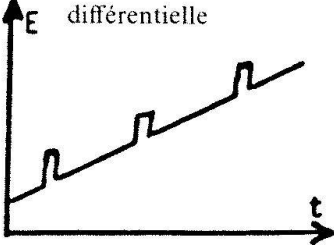
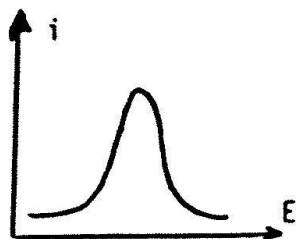
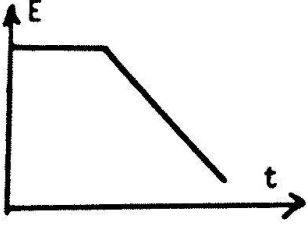
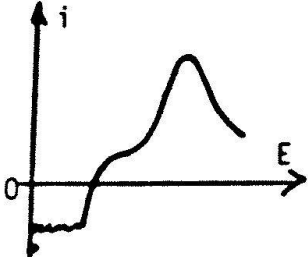
Dans certains cas particuliers, la combinaison de techniques comme la polarographie inverse et la polarographie à impulsions différentielles, ou l'utilisation de techniques particulières (électrode disque-anneau (1) polarographie inverse à deux électrodes indicatrices (2), «potentiometric stripping analysis» (3)) permet d'abaisser la limite de sensibilité à des valeurs aussi faibles que  $10^{-10}$  M.

Il faut cependant noter qu'au-dessous de  $10^{-8}$  M, les erreurs dues aux contaminations par l'air, les réactifs et la cellule de mesure deviennent les véritables facteurs limitant l'application pratique de ces méthodes.

La nature du composé étudié influence la sensibilité de la méthode par le nombre d'électrons échangés lors de l'oxydo-réduction et par son coefficient de diffusion. Ces paramètres varient peu d'un ion métallique à l'autre et l'ordre de grandeur de la sensibilité d'une méthode varie donc peu avec la nature de l'élément.

Dans le cas de l'analyse des eaux, on peut montrer que, compte tenu des limites de sensibilité indiquées dans le Tableau 1 et des concentrations usuelles ou tolérables des métaux traces dans les eaux (4), les éléments de transition de la 1re série sont, en principe, mesurables par polarographie à impulsion différentielle par réduction directe, alors que les métaux b (Zn, Cd, Pb, Hg, Tl) ainsi que Cu sont dosables par polarographie inverse. Du point de vue de la sensibilité, les méthodes polarographiques sont donc applicables

Tab. 1. Caractéristiques de quelques-unes des méthodes électroanalytiques les plus courantes

| Méthode                               | $E = f(t)$ imposé   | $i = f(E)$ mesuré  | Concentration<br>M/l  |
|---------------------------------------|---|--|---|
| Polaro.<br>ordinaire                  |    |     | $10^{-5} - 10^{-2}$   |
| Polaro.<br>alternative                |    |    | $10^{-6} - 10^{-2}$   |
| Polaro. à<br>impulsions               |   |   | $10^{-7} - 10^{-3}$<br>(gouttes tombantes)  |
|                                       |  |  | $10^{-8} - 10^{-3}$<br>(gouttes tombantes)<br>$10^{-10} - 10^{-3}$<br>(goutte pendue) |
| Polaro.<br>inverse<br>(goutte pendue) |  |  | $10^{-8} - 10^{-4}$   |

à un assez grand nombre d'éléments. Cependant, en pratique, on ne choisira les méthodes électrochimiques que si elles offrent un avantage par rapport à d'autres techniques. Le tableau 2 (5) compare les ordres de grandeur des sensibilités des méthodes polarographiques et des méthodes d'analyse par activation aux neutrons (NAA) et par absorption atomique (AA), pour l'analyse des éléments traces dans les eaux. Une telle comparaison est difficilement rigoureuse car

les conditions d'analyse ne sont pas les mêmes: en particulier une préconcentration est nécessaire par NAA et parfois utile par AA, alors qu'elle n'est jamais effectuée en polarographie. Compte tenu du fait que les manipulations pratiques sont souvent plus simples par AA, le Tableau 2 montre cependant que les méthodes voltammétriques sont réellement utiles, voire indispensables en analyse des eaux, pour les métaux b. Si l'on inclut dans une telle comparaison les électrodes à

Tab. 2. Comparaison des limites de sensibilité de trois méthodes différentes, utilisées dans leurs conditions optimum, pour l'analyse des eaux. (5)

(1) Après préconcentration d'un litre d'eau sur 0.1 g de résine. Flux d'activation:  $10^{13}$  n/s.cm<sup>2</sup>

(2) Aucune préconcentration

\* Absorption atomique sans flamme. Volume d'échantillon: 50 µl

\*\* Après préconcentration d'un litre d'échantillon.

| Domaine de concentrations (µg/l) | NAA(1)                                    | Méthodes polarographiques (2) | Spectrométries d'absorption et émission atomique  |
|----------------------------------|---|-------------------------------|---|
| $< 10^{-5}$                      | V, Mn, In, Hf, Au, Sm, Eu                 | -                             | -   |
| $10^{-5} - 10^{-3}$              | Al, Sc, As, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Hg, La, Gd | -                             | Hg**  |
| $10^{-3} - 10^{-1}$              | Mg, Cr, Co, Cu, Ge, Se, Cd, Te, Ce, U     | Zn, Cd, In, Hg, Pb, Tl, Bi    | Zn*, Ag*, Cd*   |
| $10^{-1} - 10$                   | Ni, Zn                                    | Mn, Cu, Ag, Sn,               | Be*, Na*, Mg*, Al*, K*, Ca*, Cr*, Mn*, Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Ga*, As*, Se*, Sr*, Mo*, Sn*, Sb*, Te*, Au*, Tl*, Pb*, Yb* |
| 10-1000                          | Ca  | V, Cr, Fe, Co, Ni, As, Sb, Te | Li*, Si*, Sc, Ti*, V*, Ge, Rb, Tc*, Ru, Rh*, Pd, In*, Cs, Ba*, Ir, Pt, Bi*, Eu, Dy, Ho, Er, Tm                        |

membrane, on peut constater que l'utilisation des méthodes électrochimiques pour la mesure des concentrations totales dans les eaux naturelles, peu ou non polluées, est véritablement avantageuse dans les cas suivants:

méthodes voltammétriques: Cu(II), Pb(II), Tl(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II), S(-II)  
 électrodes à membrane voltammétrique: O<sub>2</sub>  
 électrodes à membrane potentiométrique: H<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, (Cl<sup>-</sup>)

Ainsi donc, lorsque seuls les critères de sensibilité et de simplicité sont envisagés, les applications des méthodes électrochimiques à l'analyse des eaux peuvent sembler restreintes. Cependant les principes de base des méthodes électroanalytiques leur confèrent deux avantages importants par rapport à beaucoup d'autres techniques:

- elles sont sensibles aux réactions chimiques subies en solution par les composés qui s'oxydent ou se réduisent à l'électrode. Elles

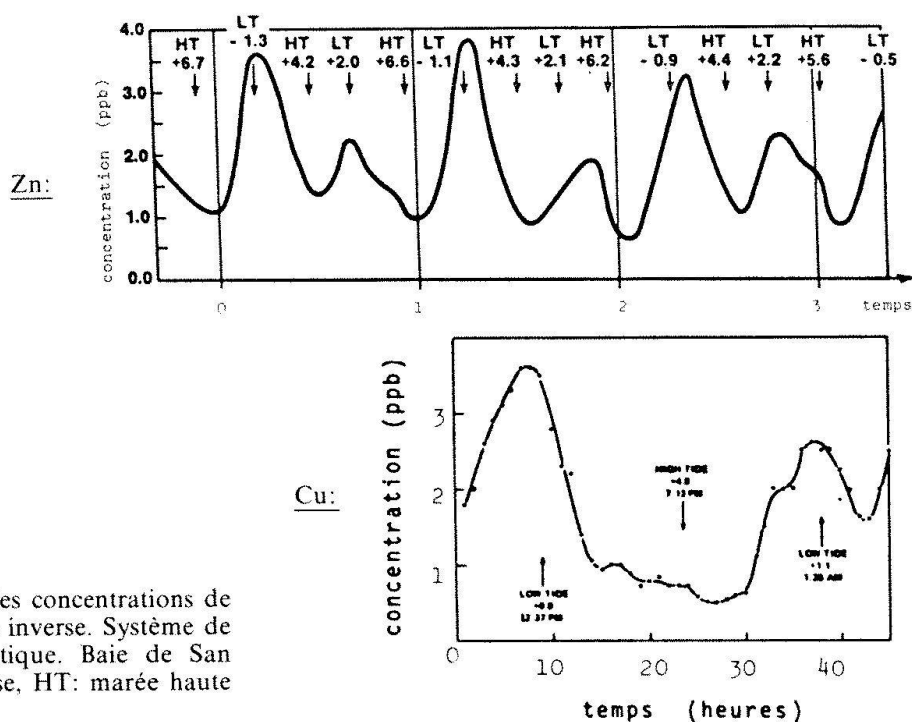


Fig. 3. Exemple d'enregistrement des concentrations de Cu(II) et Zn(II) par polarographie inverse. Système de prélèvement et d'analyse automatique. Baie de San Diego (Californie) LT: marée basse, HT: marée haute (ref.6).

permettent donc de déterminer la nature et les propriétés des différentes formes chimiques d'un même élément dans son milieu (spéciation);

- elles peuvent être facilement adaptées pour effectuer des mesures en continu. Ceci est vrai non seulement pour les électrodes à membranes ( $O_2$ , pH) pour lesquelles ces applications sont bien connues, mais également pour le dosage d'éléments en très faibles concentrations par polarographie inverse. La commande du système de prélèvement et du polarographe par un ordinateur on-line permet dans de tels cas de suivre automatiquement l'évolution d'une eau à intervalles rapprochés, pendant de longues périodes (fig. 3, (6)).

### Mesure de spéciation et de réactivité des composés

Il est maintenant bien connu que la connaissance de la concentration totale des éléments dans un milieu n'est pas suffisante pour définir la qualité de ce milieu: encore faut-il connaître sous quelles formes se trouvent ces éléments et quelles sont leur réactivité. Les différentes toxicité des différentes formes du mercure sont bien connues. On sait également que la toxicité du cuivre pour le phytoplancton dépend essentiellement de la concentration de l'ion hydraté où encore, que seules certaines formes d'hydrolyse de Fe(III) sont actives dans le processus d'élimination de matières en suspension minérale par coagulation avec les hydroxydes de fer.

La figure 4 schématise les différentes formes sous lesquelles un même élément peut se trouver combiné, dans les eaux naturelles: l'ion libre, les complexes (souvent labiles) avec des composés organiques ou minéraux de faible poids moléculaire et les complexes (parfois inertes) avec les macromolécules forment le groupe des composés dissous, alors que le métal incorporé dans les organismes vivants ou adsorbés sur les particules en suspension constitue le groupe des composés particulaires.

Analyse des fractions «particulaires» et «dissoutes»

Pour la plupart des méthodes, la mesure de la concentration totale du métal dans cha-

cune de ces fractions nécessite au préalable d'effectuer leur séparation, par exemple par filtration. Cette procédure présente deux inconvénients importants:

- quelque soit la méthode de séparation choisie, la frontière entre les deux fractions est définie de manière arbitraire (par exemple par la porosité du filtre choisi) et n'est pas toujours en relation évidente avec des différences de propriétés physiques ou chimiques des composés dans les deux fractions;

- toute manipulation du milieu, même une simple filtration, peut perturber certains équilibres et fausser l'interprétation des résultats.

C'est l'un des avantages des méthodes électrochimiques de permettre d'effectuer des analyses in situ, sans modification du milieu. On peut ainsi analyser la fraction «dissoute» en présence des particules en suspension qui ne réagissent pas à l'électrode. En réalité, dans de telles conditions, les méthodes électrochimiques sont sensibles à toutes les formes électrochimiquement réactives, quelque soit leur taille. Même si cette fraction «électrochimiquement mesurable» ne correspond pas totalement à la fraction biologiquement réactive (par exemple: assimilable par les organismes), ou chimiquement réactive (par exemple: adsorbable sur les particules en suspension), elle s'en rapproche certainement davantage que des fractions définies sur la base de critères de tailles de particules.

A titre d'exemples d'analyse de certaines formes chimiques particulières, sans modification du milieu, on peut citer les cas bien connus du dosage direct du  $CO_2$  dans le sang par l'électrode au  $CO_2$ , ou de la détermination des profils de  $O_2$ , pH, voire de  $F^-$ , en fonction de la profondeur, dans les lacs ou les océans, au moyen des électrodes correspondantes. L'avantage des méthodes électrochimiques est également mis en évidence dans le cas des mesures de S(-II), Fe(II) et Mn(II) dans les couches profondes (hypolimnion), parfois anoxiques, de certains lacs (7). Compte tenu de la rapide oxydation de S(-II) et surtout de Fe(II) en présence d'oxygène toute manipulation du milieu, même simple, provoque généralement une contamination par l'air qui peut fausser considérablement l'interprétation des résultats. L'utilisation des méthodes voltammétriques évite ce problème en permettant d'effectuer ces analyses

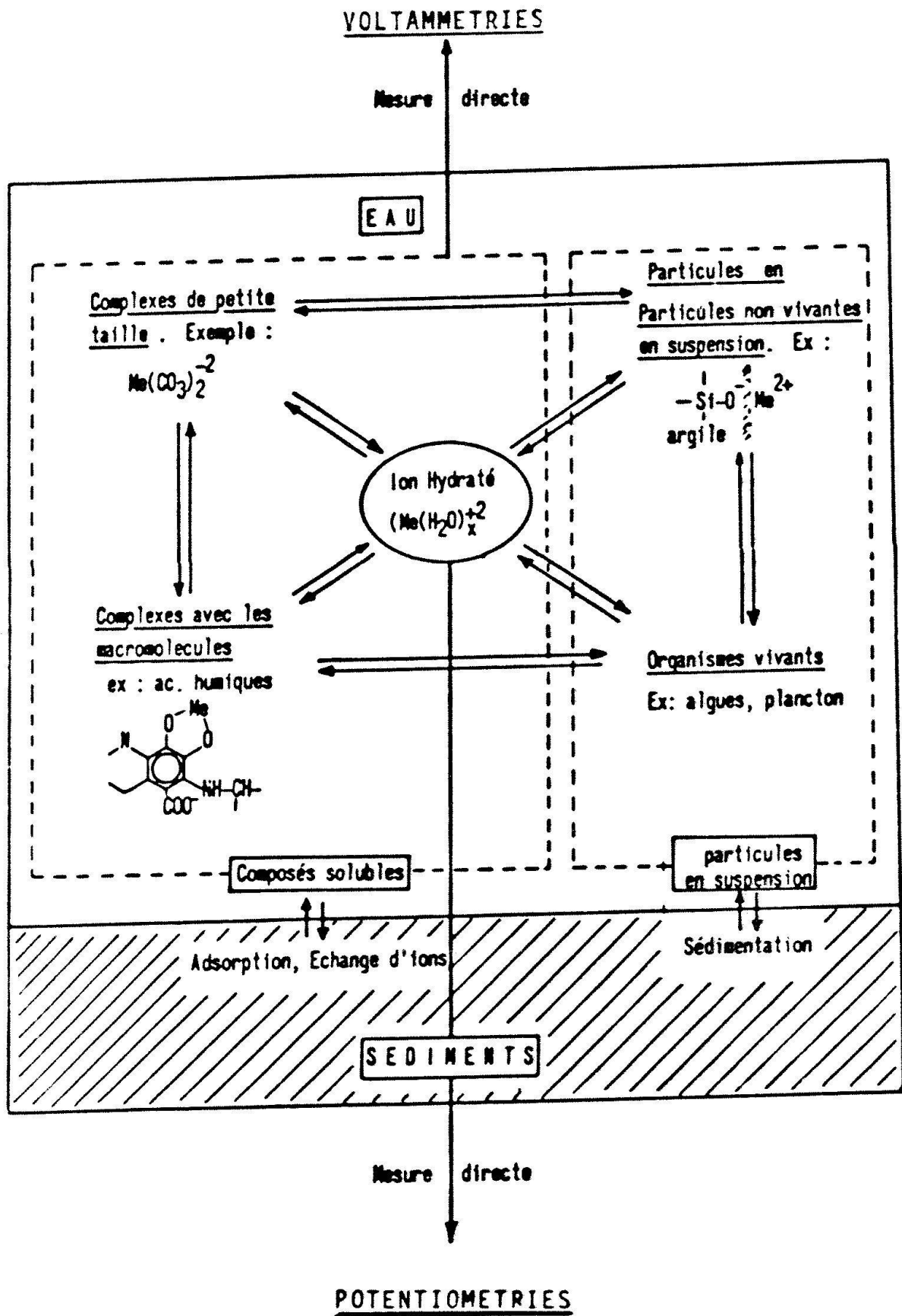


Fig. 4. Description schématique des différentes réactions auxquelles un ion métallique peut prendre part, dans une eau et des différentes formes sous lesquelles il peut se trouver (4).



(fig.5) sans qu'aucune modification du milieu ne soit nécessaire et en réduisant les risques de contamination par l'air au minimum grâce à l'utilisation d'une cellule polarographique reliée directement au système de prélèvement.

### Réactivité moléculaire

Le comportement d'un élément dans un milieu donné dépend non seulement de la concentration de ses formes «réactives» mais également de la nature et de l'importance de cette réactivité. L'étude de la morphologie des courbes courant-potentiel permet de tirer des informations sur la nature des réactions

chimiques auxquelles l'élément participe ainsi que de déterminer certains des paramètres thermodynamiques et cinétiques qui caractérisent ces réactions (4, 8).

La figure 6, par exemple, montre l'évolution, en polarographie ordinaire, des courbes  $i=f(E)$  de réduction d'un complexe du plomb lorsque ce complexe est, soit très facilement dissociable ( $k_d \rightarrow \infty$ ), soit totalement inerte ( $l_d \rightarrow 0$ ) et donc non réactif. De telles courbes permettent de déterminer la constante d'équilibre  $K$  et la constante cinétique  $k_d$  de dissociation du complexe à partir des modifications de potentiel de demi-vague,  $E_{1/2}$ , et de courant limite,  $i_l$ .

On a vu cependant que, dans les eaux natu-

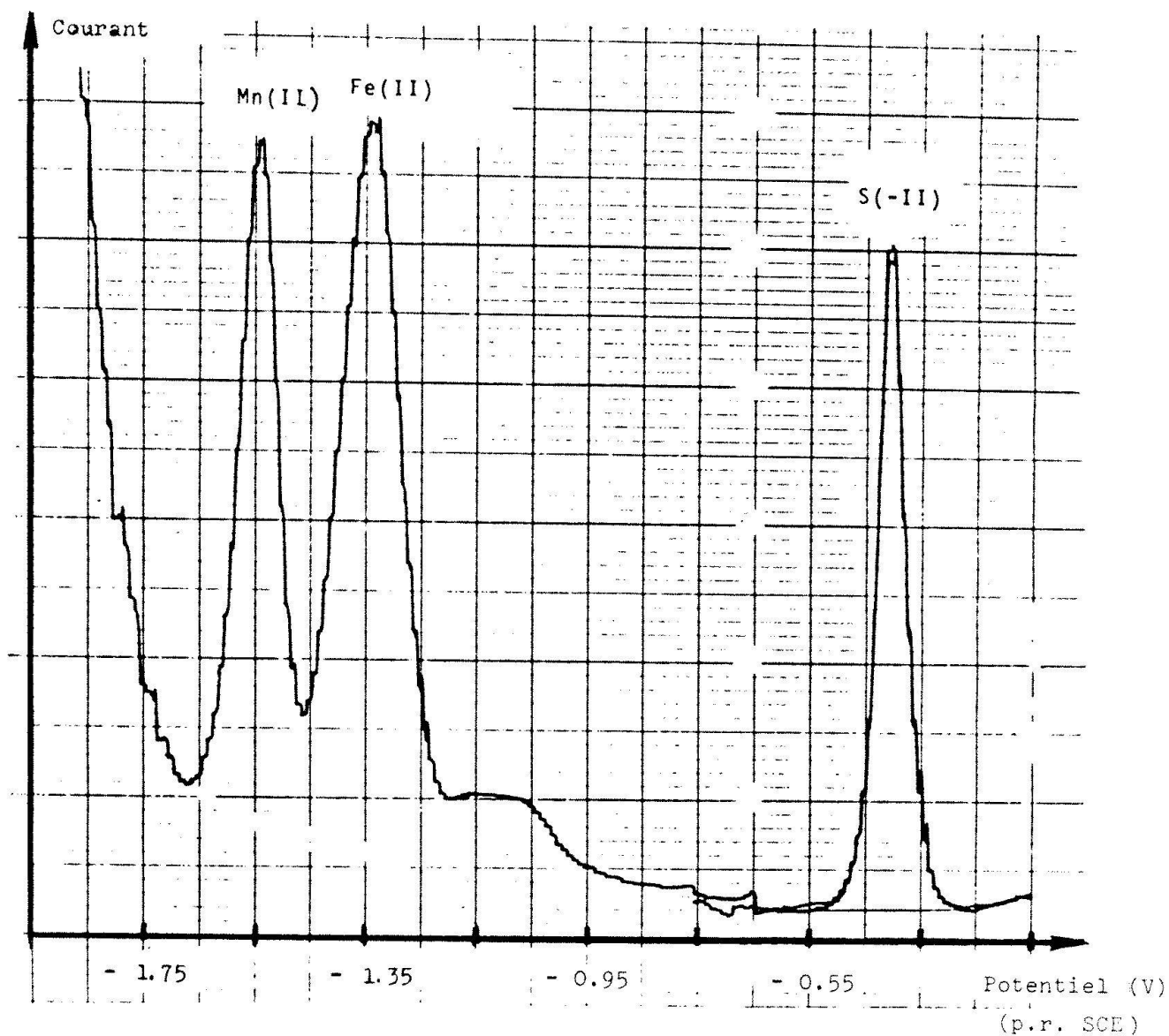


Fig. 5. Exemple de polarogramme obtenu lors du dosage de S(-II), Fe(II) et Mn(II) dans les eaux hypolimniques anoxygènes, par polarographie à impulsions différentielle. Lac de Bret (VD): été 1980. Mn(II):  $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , Fe(II):  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , S(-II):  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

relles, les concentrations totales des éléments réactifs sont loin d'être suffisamment élevées pour pouvoir utiliser la polarographie ordinaire. Il est donc nécessaire de développer des techniques permettant de mesurer les paramètres de réactivité à des concentrations très faibles. L'une des méthodes utilisables est appelée «Stripping polarography» (fig. 7, 9).

Elle consiste à effectuer une série de polarographies inverses, à des potentiels de préélectrolyse qui varient progressivement (fig. 7a) du pied de la vague polarographique jusqu'à son plateau. En traçant les courants de pics ainsi obtenus (fig. 7b) en fonction du potentiel de préélectrolyse on peut construire une courbe (fig. 7c) de même type que celle obtenue en polarographie ordinaire, mais à des concentrations beaucoup plus faibles. L'évolution du potentiel de demi-vague en fonc-

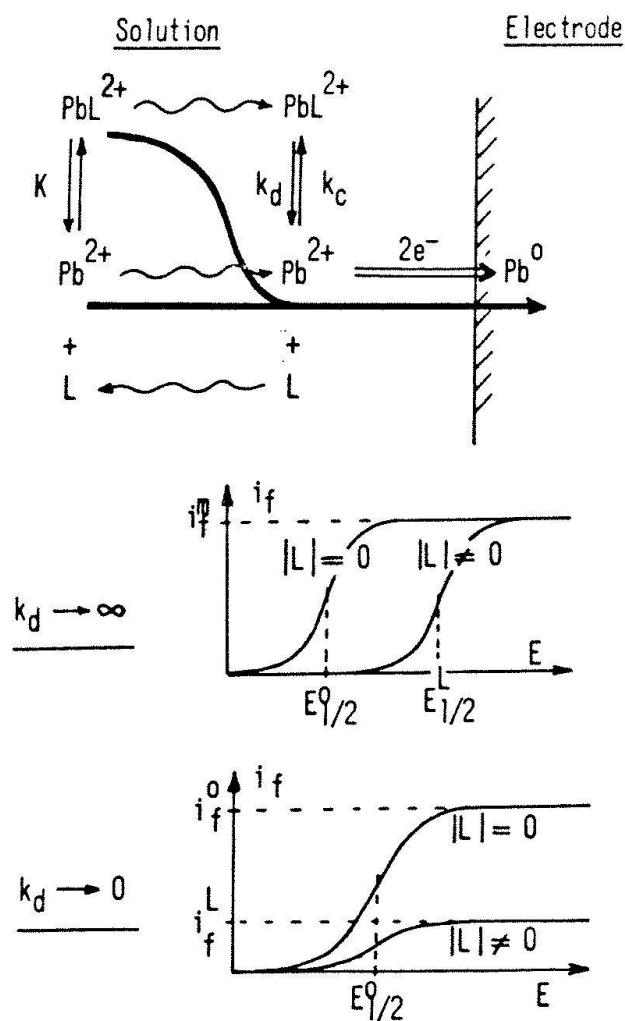


Fig. 6. Représentation schématique de l'évolution des courbes de polarographie ordinaire lors de la réduction d'un ion métallique en présence d'un ligand, L, formant un complexe labile ( $k_d \rightarrow \infty$ ) ou inerte ( $k_d \rightarrow 0$ ).

tion du pouvoir complexant du milieu (fig. 7d) permet de déterminer les constantes de complexes correspondantes. La figure 7 montre le cas de la détermination des constantes du Pb(II) avec  $CO_3^{2-}$  à une concentration de Pb(II)  $10^{-9}$  M. Compte tenu du

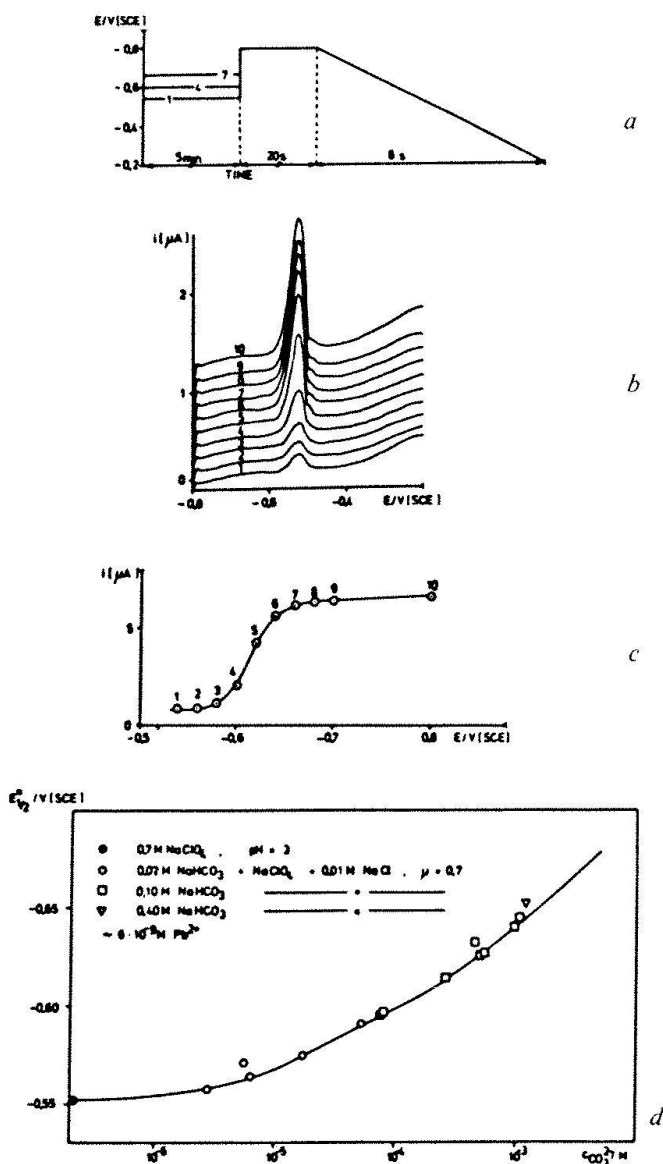


Fig. 7. Principe de la méthode de «Stripping polarography» pour l'étude de la spéciation des métaux traces dans les eaux. Pb(II) =  $6 \cdot 10^{-9}$  M,  $NaHCO_3$  0.1 M,  $NaClO_4$  0.59 M,  $NaCl$  0.01 M, pH = 7 (9)

a) courbes potentiel-temps imposées à l'électrode  
b) courbes courant-potential obtenues  
c) polarogramme «reconstruit», en traçant les courants de pics, obtenus en b), en fonction du potentiel d'électrolyse imposé dans chaque cas  
d) Evolution du potentiel de demi-vague de polarogramme «reconstruit», en fonction de la teneur en  $CO_3^{2-}$  de la solution. ●:  $NaClO_4$  0.7 M, pH = 3; ○:  $NaHCO_3$  0.02 M +  $NaCl$  0.01 M +  $NaClO_4$  0.63 M; □:  $NaHCO_3$  0.1 M +  $NaCl$  0.01 M +  $NaClO_4$  0.59 M; △:  $NaHCO_3$  0.4 M +  $NaCl$  0.01 M +  $NaClO_4$  0.29 M.

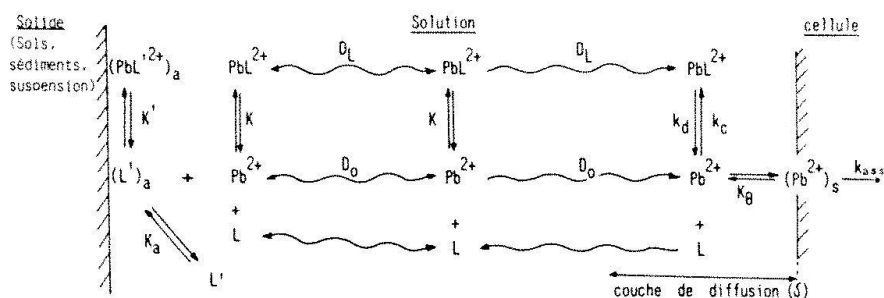


Fig. 8. Représentations schématiques des réactions auxquelles un ion métallique peut participer dans une eau, et des paramètres thermodynamiques et cinétiques qui influencent son comportement.

grand nombre de polarographies inverses à effectuer lorsqu'on utilise cette technique, on tend de plus en plus à effectuer ce genre d'études au moyen de systèmes automatiques commandés par des calculateurs on-line.

Il convient d'ajouter que la technique exposée ci-dessus n'est que l'une des méthodes de spéciation utilisables, et que, comme on l'a déjà mentionné au paragraphe I, il convient, ici aussi, de combiner le maximum de techniques polarographiques pour pouvoir interpréter les résultats avec un maximum de confiance (10).

## Conclusion

La figure 8 représente quelques-unes des plus importantes réactions auxquelles un ion métallique peut participer dans un milieu naturel: complexation et diffusion en solution, adsorption sur les particules non vivantes et assimilation par les organismes vivants. Ce dernier processus engendre, vers la cellule, un flux continu d'ion métallique qui est contrôlé non seulement par les paramètres  $k_{ass}$  et  $K_\theta$ , propres à l'organisme, mais aussi par la réactivité générale de l'ion dans son milieu. On a vu que les méthodes électrochimiques sont également sensibles à cette réactivité. Elles permettent donc d'obtenir des paramètres (en particulier  $D$ ,  $K$ ,  $k_d$ ) qui sont directement utiles pour mieux comprendre les facteurs qui influencent l'assimilation des oligo-éléments par les organismes et donc leur croissance (11).

Il est certain que, dans les milieux naturels, la complexité des réactions qui se produisent à la surface des électrodes est souvent beaucoup plus grande que ne le laissent paraître les idées générales exposées ci-dessus (ex. 11) et qu'un travail important reste

donc à accomplir pour pouvoir utiliser de manière simple les techniques électrochimiques à des fins de spéciation. Il n'en reste pas moins que, compte tenu des grandes possibilités offertes par ces méthodes, elles sont certainement appelées à connaître un grand développement dans ce domaine.

## Références

- (1) D. Laser, M. Ariel: *J. Electroanal. Chem.* **49**, 123 (1974).
- (2) A. Zirino, M.L. Healy: *Environ. Sci. Technol.* **6**(3), 243 (1972).
- (3) D. Jagner: *Anal. Chem.* **105**, 33-41 (1979).
- (4) J. Buffle: *Tribune du CEBEDEAU* 165-176 (Mai 1979).
- (5) J.P. Blanc, J. Buffle, S. Dogan, W. Haerdi: Poster au «8e Symposium sur la Chimie Analytique des Polluants», Genève (Avril 1978).
- (6) A. Zirino, S.H. Lieberman, C. Clavell: *Environmental Science and Technology* **12**(1), 73-79 (1978).
- (7) M. Davison: *Limnol. Oceanogr.* **22**, 746-752 (1977).
- (8) J. Buffle, F.L. Greter, G. Nembrini, J. Paul, W. Haerdi: *Z. Anal. Chem.* **282**, 339-350 (1976).
- (9) H.W. Nurnberg, P. Valenta, L. Mart, B. Rasper, L. Sipos: *Z. Anal. Chem.* **282**, 357-367 (1976).
- (10) M. Whitfield, D.R. Turner: *ACS Symposium Series No 93*, E.A. Jenne Ed. American Chem. Soc. (1979).
- (11) F.L. Greter, J. Buffle, W. Haerdi: *J. Electroanal. Chem.* **101**, 211-29 (1979).
- (12) J. Buffle, F.L. Greter: *J. Electroanal. Chem.* **101**, 231-251 (1979).
- (13) P. Valenta, L. Mart, H.W. Nurnberg, M. Stoeppler: *Vom Wasser* **48**, 89-110 (1977).
- (14) Princeton Applied Research Corp. Publication T-295A-10M-3/72-SP.

## Adresse de l'auteur:

Dr. Jacques Buffle  
 Département de chimie minérale, analytique et appliquée  
 30, quai Ernest-Ansermet  
 CH-1211 Genève