

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Chimie

**Option :** Chimie Inorganique

**Par :**

*Ben Guesmia Hadjer*

### **THEME**

---

## **Détermination électrochimique d'une molécule organique à intérêt pharmaceutique**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mme. Batana Fatima Zohra</i>	<i>MCA</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mr. Saidat Boubakeur</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Gherib Abdelaziz</i>	<i>Proffesseur</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. Zaabal Moufida</i>	<i>MCB</i>	<i>Promotrice</i>

**Année Universitaire 2022/2023**



## *Dédicace*

*Loué soit Dieu qui a éclairé mon chemin et m'a donné la meilleure aide, à ce que j'ai de plus précieux dans cette vie, à celui qui a été la raison de mon existence sur cette vie, à celui dont les pieds ont mis le ciel, à la une à qui je me suis inclinée, mais avec honneur et gratitude, à celle que j'espère a obtenu son approbation ma chère mère, que Dieu prolonge sa vie.*

*A celui qui m'a aidé et a été une bougie pour éclairer mon chemin, à celui pour qui j'ai des sentiments d'appréciation, de respect et de gratitude, mon père, que Dieu prolonge sa vie.*

*A tous les membres de ma famille, en particulier mes soeurs Fatima et Amal, et mes frères Muhammad Al-Amin, Zakaria et Ibrahim Al-Khalil, à mon mari et ma deuxième famille Bou*

*Smaha, à ma famille Belaïd et Ben geusmia, et à tous mes amis, en particulier Naoual, Rihab Kaouthar et Maryam, à tous les enseignants qui nous ont donné un coup de main*

*Aidez, à toutes ces personnes, cet humble travail, et je demande à Dieu Tout-Puissant de nous aider à faire ce qui est bon pour nous et pour notre Il est le meilleur seigneur et le meilleur partisan.*

## *Remerciements*

*J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'entamer et de terminer ce travail.*

*J'adresse mes remerciements et ma gratitude au Dr. ZAABAL Moufida Maître de Conférences « B », à l'école normale supérieure de laghouat pour avoir accepté la supervision de cette étude, et qui a fait de son mieux pour me fournir des conseils et des orientations tout au long de la conduite de cette étude, grâce à ses précieux conseils et orientations dans toutes les étapes de la recherche.*

*Toute ma gratitude va également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, Je remercie sincèrement Dr BATANA Fatima Zahra Maître de Conférences « A », à l'Université Amar Telidji –Laghouat (U.A .T.L), de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et de juger mon travail.*

*Je tiens à remercier cordialement messieur Saidat Boubakeur et messieur Gherib professeurs à l'Université Amar Telidji –Laghouat (U.A .T.L) d'avoir accepté de faire partie du jury et examiner ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à ma famille pour leurs encouragements, et à tous ceux qui m'ont contribué de près et de loin à réaliser ce travail.*

# SOMMAIRE

Dédicace.....	
Remerciements.....	
Introduction générale .....	1
<b>Premières partie: synthèse bibliographique</b>	
<b>I-1- Capteurs électrochimiques.....</b>	<b>4</b>
<b>I-1-1- Définitions et principe de fonctionnement.....</b>	<b>4</b>
<b>I-1-2- Les différents types de capteurs électrochimiques.....</b>	<b>4</b>
a. Capteurs conductimétriques.....	5
b. Capteurs potentiométriques.....	6
c. Capteurs ampérométriques.....	7
<b>I-2- Modifications chimiques des électrodes.....</b>	<b>8</b>
<b>I-3- Validation d'une méthode analytique.....</b>	<b>9</b>
<b>I-3-1- Limite de détection et de quantification.....</b>	<b>9</b>
a. Limite de détection.....	9
b. Limite de quantification.....	9
<b>I-3-2- Fidélité (précision).....</b>	<b>10</b>
a. Répétabilité.....	10
b. Reproductibilité.....	10
<b>I-3-3- Sensibilité.....</b>	<b>10</b>
<b>I-3-4- Linéarité.....</b>	<b>10</b>
<b>I-4- Techniques électrochimiques.....</b>	<b>11</b>
<b>I-4-1- Voltammétrie cyclique.....</b>	<b>11</b>
<b>I-4-2- Voltammétrie à vague carrée (SWV) .....</b>	<b>12</b>
<b>I-4-3- Voltampérométrie différentielle à impulsions (DPV) .....</b>	<b>13</b>
<b>I-5- L'acide glutamique.....</b>	<b>14</b>
<b>I-6- Dodécylsulfate de sodium (SDS) .....</b>	<b>15</b>
<b>I-7- Atorvastatine.....</b>	<b>16</b>
<b>Deuxième partie: expérimentale et calcul entrepris.</b>	
<b>II-1- Matériels et méthodes.....</b>	<b>18</b>
<b>II-1-1- Réactifs et solutions électrolytique.....</b>	<b>18</b>
<b>II-1-2- Appareillages cellules électrochimiques.....</b>	<b>18</b>
a. Cellule électrochimique.....	18
b. Electrodes utilisés.....	19
<b>II-1-3- Synthèse de film SDS-Glu sur l'électrode de carbone vitreux.....</b>	<b>20</b>
<b>II-2- Activité électrocatalytique de SDS-AG/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'ATOR.....</b>	<b>20</b>
<b>II-2-1- Optimisation des paramètres du dépôt SDS-AG.....</b>	<b>21</b>

a.	Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration d'AG.....	22
b.	Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration de SDS.....	22
c.	Optimisation de la réponse de capteur en fonction du nombre de cycle.....	23
<b>II-3-</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>24</b>
<b>II-3-1-</b>	<b>Caractérisation de SDS-Glu/GCE par voltammétrie cyclique (CV).....</b>	<b>24</b>
<b>II-3-2-</b>	<b>Facteur de rugosité des films Glu et SDS-Glu.....</b>	<b>25</b>
<b>II-3-3-</b>	<b>Effet de PH.....</b>	<b>26</b>
<b>II-3-4-</b>	<b>Effet de la vitesse de balayage du potentiel.....</b>	<b>27</b>
<b>II-3-5-</b>	<b>Choix de la technique électrochimique d'analyse.....</b>	<b>29</b>
<b>II-3-6-</b>	<b>Optimisation des paramètres de la technique</b>	<b>29</b>
a.	Effet de la fréquence.....	30
b.	Effet de pas de potentiels.....	30
c.	Effet de l'amplitude d'impulsion.....	31
<b>II-4-</b>	<b>Performance analytique de SDS-Glu/GCE vis-à-vis d'ATOR.....</b>	<b>32</b>
<b>II-4-1-</b>	<b>Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques.....</b>	<b>32</b>
<b>Conclusion.....</b>		<b>35</b>

## Lite des Figures

### Synthèse bibliographique

Figure	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Schéma général de fonctionnement d'un (bio) capteur électrochimique	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	Classification dans le contexte des capteurs.	<b>5</b>
<b>Figure I.3.</b>	Schéma de principe des mesures conductimétriques	<b>5</b>
<b>Figure I.4</b>	Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice	<b>7</b>
<b>Figure I.5</b>	Schéma d'un montage de détection par ampérométrie	<b>7</b>
<b>Figure I.6.</b>	Différents matériaux utilisés pour la modification chimique des électrodes	<b>8</b>
<b>Figure I.7</b>	Voltampérométrie cyclique. (A): Forme du potentiel imposé ( $E = f(t)$ ), (B): Réponse en courant $I = f(E)$ .	<b>11</b>
<b>Figure I.8</b>	. (A). Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée. (B) Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague vague carrée.	<b>12</b>
<b>Figure I.9.</b>	(A). Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie impulsionnelle différentielle. (B) Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie impulsionnelle différentielle.	<b>13</b>
<b>Figure I.10</b>	Structure chimique de l'acide L-glutamique [12].	<b>14</b>
<b>Figure I.11</b>	Acide glutamique.	<b>14</b>
<b>Figure I.12</b>	Structure chimique de l'Atorvastatine	<b>16</b>

### Partie Expérimentales

Figure	Titre	Page
<b>Figure.II.1</b>	Montage et cellule électrochimique à 3 électrodes	<b>18</b>
<b>Figure .II.2</b>	Potentiostat Biologic (EC-Lab V10.37-VSP-300).	<b>19</b>
<b>Figure .II.3</b>	Voltammogrammes cycliques de GCE(A), P(Glu)//GCE (B) et de SDS-P(Glu)/GCE (C) dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M) en absence et en présence de l'ATOR (0,1mM) à une vitesse de balayage 50 mV s <sup>-1</sup> . (D) Voltammogrammes cycliques de GCE, P(Glu)//GCE et SDS-P(Glu)/GCE en présence de ATOR.	<b>21</b>
<b>Figure .II.4</b>	Voltammogrammes à vague carrée en présence d'ATR (0,1mM) dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1,0) enregistrés sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE élaboré à différentes concentrations en Glu. (B) Evolution du pic d'oxydation(I <sub>p</sub> ) de l'ATR en fonction de la concentration en Glu.	<b>22</b>
<b>Figure .II.5</b>	(A) Voltampérogrammes à vague carrée dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M) en présence de l'ATOR (0,1 mM) sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE préparée à différentes concentrations en SDS variant de 1 mM à 100 mM et à une concentration constante en monomère (20 mM), (B) Variation de I en fonction de C <sub>SDS</sub> .	<b>23</b>
<b>Figure .II.6</b>	. (A) Voltammogrammes cycliques de SDS-P(Glu)/GCE dans une Solution 1 mM dans de PBS (0,1 M ; pH 7,0) contenant 20 mM de Glu et 80 mM de SDS pour 11cycles à vitesse de balayage de 0,1 Vs <sup>-1</sup> . (B) Variation de I en fonction de nombre de cycles.	<b>24</b>

<b>Figure .II.7</b>	Voltammogrammes cycliques de GCE nue, P(Glu)/GCE et SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (1 mM) contenant 0,1 M KCl.	<b>25</b>
<b>Figure .II.8</b>	Voltammogrammes à vague carrée de 0,1 mM d'ATOR sur l'électrode modifié SDS-P(Glu)/GCE dans différentes solutions tampons.	<b>26</b>
<b>Figure .II.9</b>	Variation du pic de potentiel ( $E_p$ ) en fonction du pH en présence de 0,1mM d'ATOR dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1M).	<b>27</b>
<b>Figure .II.10</b>	(A)Voltammogrammes cyclique de SDS-P(Glu)/GCE en présence d'ATOR (0,1mM) à différentes vitesses de balayage (5 - 500 $\text{mVs}^{-1}$ ) dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1M), (B) Variation de $I_{en}$ fonction de la vitesse de balayage	<b>28</b>
<b>Figure .II.11</b>	Voltammogrammes SWV et DPV obtenus sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1M) en présence de 0,1 mM d'ATOR.	<b>29</b>
<b>Figure .II.12</b>	Variation du courant I en fonction de la fréquence de SWV.	<b>30</b>
<b>Figure .II.13</b>	Variation du courant I en fonction du pas de potentiel.	<b>31</b>
<b>Figure .II.14</b>	Variation du courant I en fonction du pas de potentiel.	<b>31</b>
<b>Figure .II.15</b>	(A) Voltammogrammes à vague carrée obtenus sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/ GCE dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1 M ; pH 1,0) contenant des concentrations d'ATOR variant de 0,025 à 10,0 $\mu\text{M}$ , (B) Courbe d'étalonnage de la réponse du capteur (SDS-P(Glu)/ GCE).	<b>32</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau II.1</b>	Valeurs de la rugosité de la surface obtenue pour les électrodes modifiées	<b>26</b>
<b>Tableau II.2</b>	Comparaison des résultats obtenus par Chromatographie, et électrochimie	<b>34</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

**ATOR** : Atorvastatine.

**CE** : Contre-électrode.

**CMEs** : Electrodes chimiquement modifiées (*Chemically Modified Electrodes*).

**CV** : Voltammétrie cyclique (*Cyclic Voltammetry*).

**CV%** : Coefficient de variation

**DPV** : Voltammétrie différentielle à impulsion (*Differential Pulse Voltammetry*

**ER**: Electrode de référence.

**ET** : Electrode de travail.

**FR** : Facteur de rugosité.

**GCE** : Electrode de carbone vitreux (*Glassy Carbon Electrode*).

**Glu** : acide glutamique.

**LOD** : Limite de détection.

**LOQ** : Limite de quantification.

**PBS** : Solution tampon phosphate (*Phosphate Buffer Solution*).

**SDS** : Dodécyl sulfate de sodium.

**SWV** : Voltammétrie à vague carré après adsorption

# *Introduction générale*

## Introduction générale

De nos jours, la détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique ou biochimique, présente en faibles concentrations dans des milieux biologiques, connaît un intérêt grandissant en raison de la demande croissante du diagnostic médical.

La détermination sélective et précise de telles substances nécessite des méthodes d'analyse très performants, tels que la chromatographie et la spectrométrie. La conception de ces méthodes permet une analyse complète du milieu, avec une sensibilité qui peut atteindre sa limite absolue, qui est la détection d'une seule molécule. Malheureusement, ces méthodes sont sujets à certaines limitations, ils sont en effet complexes, coûteux, et parfois difficile à mettre en œuvre. L'électrochimie est une méthode alternative plus prometteuse consiste à développer des dispositifs simples et miniaturisés possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, sélectivité, rapidité et à un moindre coût.

Les activités de recherche menées actuellement sur la modification contrôlée des électrodes par des films minces ont permis le développement de nouveaux capteurs électrochimiques doués de propriétés électro analytiques mieux adaptées et mieux ciblées, à savoir une grande activité catalytique, une réactivité électrochimique en solution, une grande capacité de transfert de charge, et une stabilité chimique et électrochimique dans un large domaine de potentiel. Cet intérêt s'est grandement accentué ces dernières années grâce à la mise en œuvre de nouvelles techniques de déposition et de moyens de caractérisation plus sophistiqués.

Dans notre travail, nous nous intéresserons au développement de nouveau matériau fonctionnel appliqué à l'électrochimie analytique. Nous procéderons à l'élaboration de nouvelle électrode modifiée ayant de grandes performances analytiques par dépôt de couches minces électroactives à base de Poly(Glutamique) dopé par un tensioactif anionique (SD déposées sur la surface de l'électrode en carbone vitreux).

L'objectif de notre travail est de mettre en synergie les propriétés physico-chimiques et la réactivité électrochimique de dépôt élaboré afin d'améliorer leurs activités électro catalytiques pour la détermination électrochimique d'une molécule organique à intérêt pharmaceutique.

- La première partie sera consacrée à une mise au point bibliographique sur les différents types de capteurs électrochimiques et leurs principes de fonctionnement. Nous détaillerons

également les méthodes électrochimiques permettant la fonctionnalisation d'électrodes ayant des propriétés catalytiques.

La deuxième partie portera sur les protocoles opératoires et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés, nous décrivons aussi la préparation et la caractérisation d'électrodes modifiées à base de films minces de P(Glu) seul ou dopé avec du dodécylsulfate de Sodium (SDS) sur la surface de l'électrode de carbone vitreux. Les films élaborés ont été caractérisés par voltamétrie cyclique « CV ». L'électrode élaborées SDS-P(Glu)/GCE elle sera utilisée comme capteur électrochimique pour la détection d'ATOR. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale et nous présenterons quelques perspectives.

**Premières partie:**

*Synthèse bibliographique*

## I.1. Capteurs électrochimiques

### I.1.1. Définitions et principe de fonctionnement

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une grandeur physique, chimique ou biologique appelée le mesurande, en un signal physiquement mesurable souvent une tension ou un courant. Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composantes essentielles incluent une couche de reconnaissance (polymères, CNTs, enzyme,...) et d'une composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur (quartz, électrodes,...). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible et les transformations résultantes de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux exploitables avant d'être transmis à un système informatique pour subir un traitement algorithmique adéquat. Dans le cas d'un capteur électrochimique le signal produit (courbe potentiel-courant) est proportionnel à la concentration de l'analyte [1]. La Figure I.1 présente le principe de fonctionnement et les principales composantes d'un (bio) capteur électrochimique.

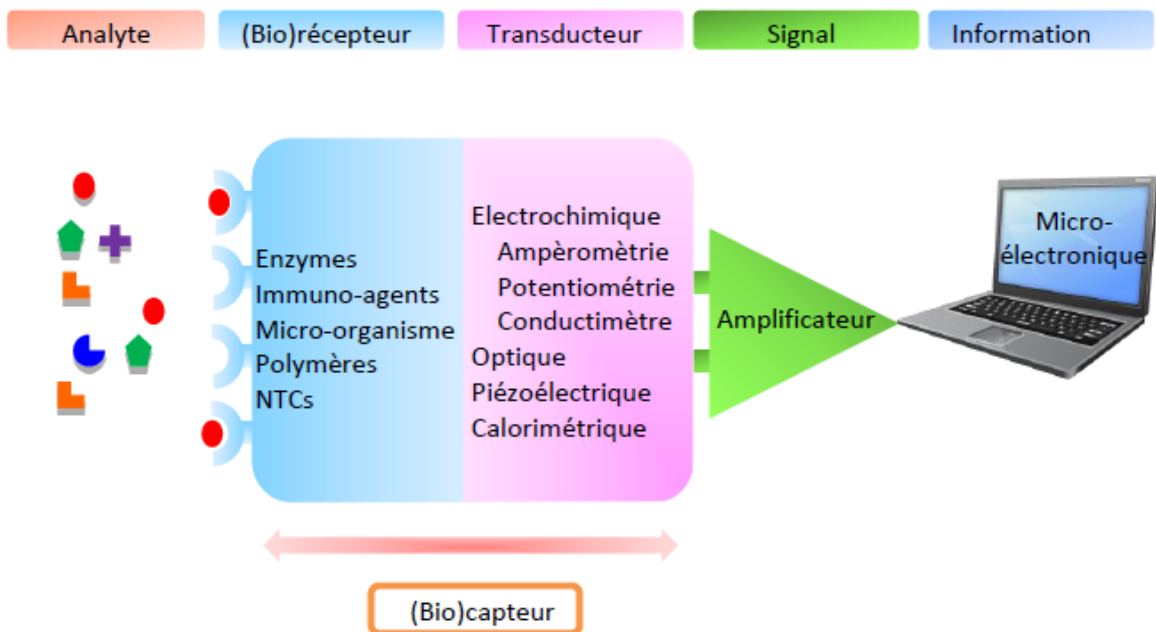
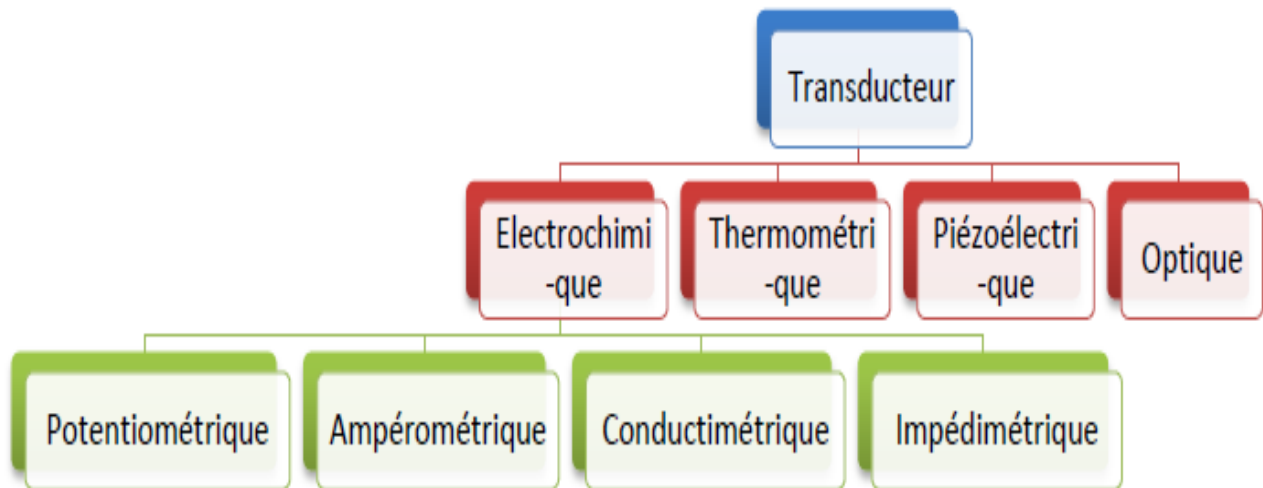


Figure I.1. Schéma général de fonctionnement d'un (bio) capteur électrochimique.

### I.1.2. Les différents types de capteurs électrochimiques

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur mis en jeu, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la Figure I.2.



**Figure I.2.** Classification dans le contexte des capteurs.

Dans cette section, nous décrivons, plus particulièrement, les capteurs à transduction électrochimique et piézoélectrique qui font l'objectif de ce travail.

#### **a. Capteurs conductimétriques**

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes [2]. La conductance d'une cellule de conductivité (Figure I.3) est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule :

$$G = k \frac{A}{l} \quad \text{Eq. I. 1}$$

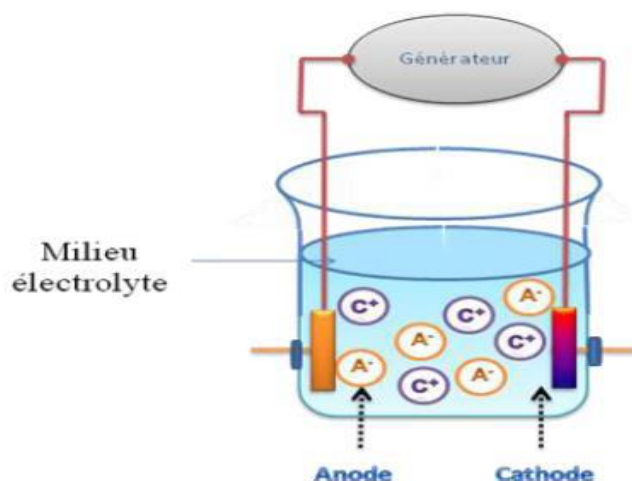
Ou ;

$G$  : est la conductance (S ou  $\Omega^{-1}$ ).

$K$  : la conductance spécifique du corps (S/cm).

$A$  : la surface de sa section ( $\text{cm}^2$ ) et  $l$  sa longueur (cm).

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu. Ce type de capteur peut servir, par exemple, à mesurer la salinité de l'eau ainsi que tester la pureté de l'eau



**Figure I.3.** Schéma de principe des mesures conductimétriques

### b. Capteurs potentiométriques :

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur l'équation de Nernst qui relie le potentiel d'équilibre d'une réaction aux activités de ces espèces, de manière logarithmique.

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E_p = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \left( \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y} \right) \quad \text{Eq. I.2.}$$

Avec :

$E_p$ : le potentiel du couple redox ;  $E_{ox/red}^0$ : le potentiel standard de ce couple.

R : la constante des gaz parfaits = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

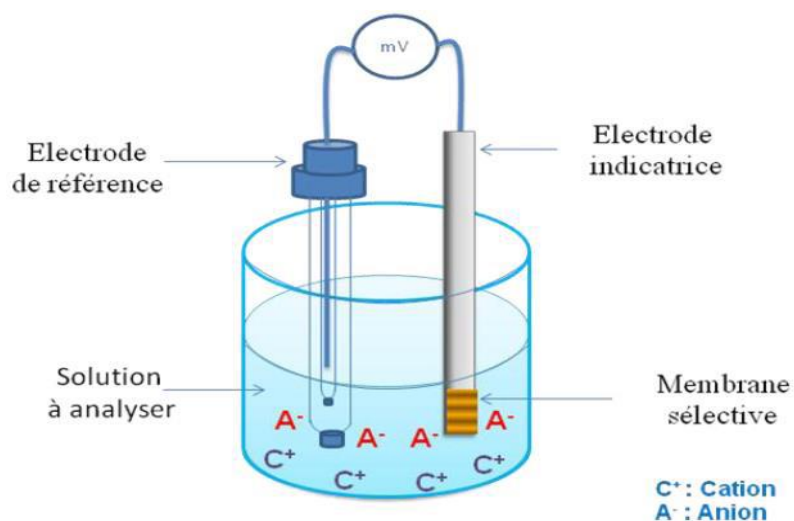
T : la température absolue en Kelvin.

n : le nombre d'électrons transférés.

F : la constante de Faraday = 96500 C mol<sup>-1</sup>.

$a_{ox}/a_{red}$  : activité chimique de l'oxydant et du réducteur respectivement.

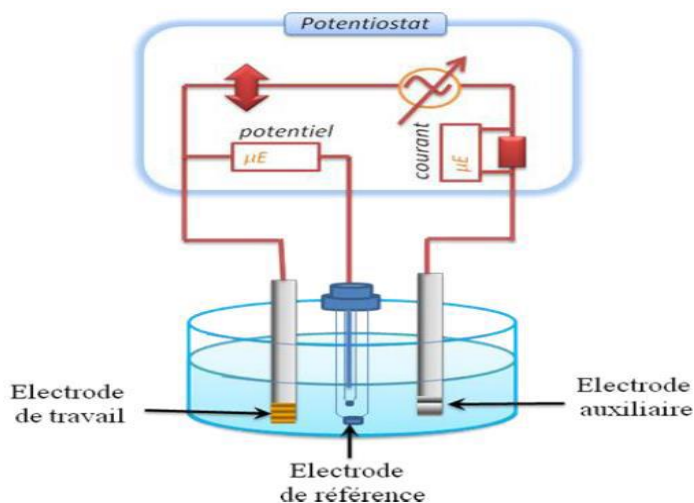
Dans le cas des capteurs potentiométriques, une membrane ou une surface sensible à une espèce est à l'origine d'une différence de potentiel proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce active. Les dispositifs potentiométriques permettent notamment de mesurer les variations de pH ou la concentration d'autres ions. Pour de tels capteurs, il est possible d'utiliser des transistors comme amplificateurs de signaux électriques couplés aux électrodes sélectives d'ions, appelés transistors à effet de champ [3].



**Figure I. 4.** Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice

### c. Capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant produit par la réaction chimique d'une espèce électroactive à un potentiel imposé. L'intensité de courant mesuré dépend de la concentration des espèces oxydées ou réduites sur une électrode inductrice. Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles et précis comparés aux capteurs potentiométriques, il n'est donc pas nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique soit obtenu et la réponse n'est pas obligatoirement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de tels dispositifs n'est régie que par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure les contributions de plusieurs espèces chimiques [3].



**Figure I. 5.** Schéma d'un montage de détection par ampérométrie

## I.2.Modifications chimiques des électrodes

Les électrodes chimiquement modifiées (Chemically modified electrodes (ECMs)) sont apparues dans les années 1970, dans les travaux de Murray et al. [7]. Et le terme électrode chimiquement modifiée a été inventé autour de 1975 avec différents types de matériaux d'électrodes, les premières publications sur des électrodes de graphite explicitement "modifiées" traitent l'électrosynthèse de composés optiquement actifs. Initialement, le terme s'appliquait assez libéralement aux électrodes qui pouvaient être traitées chimiquement d'une manière ou d'une autre. Cependant, dans la compréhension d'aujourd'hui, les électrodes chimiquement modifiées sont des électrodes qui possèdent une certaine réactivité chimique en plus de leur capacité à transférer les électrons vers ou depuis l'analyte, ce qui devient aussi possible en présence de groupes ou de substances chimiquement réactifs à leur surface. Par conséquent, outre les transformations électrochimiques, les analytes peuvent subir certaines réactions chimiques qui élargissent principalement l'applicabilité de ces électrodes. La raison générale de la modification chimique de surface des électrodes est d'améliorer le transport de masse et les limitations de transferts électroniques à la surface des électrodes. Ceci peut être réalisé soit par la génération ou l'immobilisation d'espèces électroactives ou de réactifs sur ou à proximité de l'interface électrode-solution ou des composés améliorant le transfert d'électrons ou des groupes fonctionnels.

La Figure I.6 montre les principaux matériaux qui ont été récemment utilisés pour la modification chimique de la surface des électrodes ainsi que quelques types d'électrodes qui peuvent être modifiées.

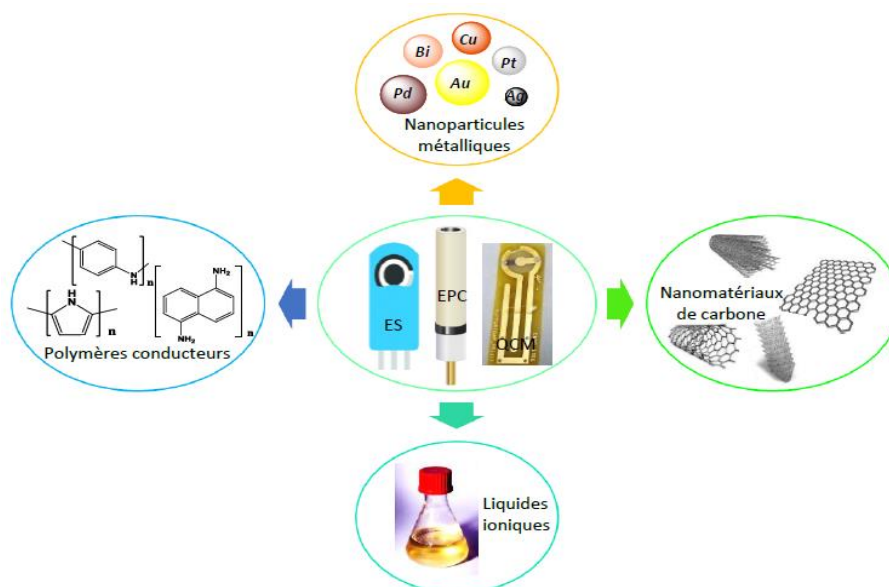


Figure I.6. Différents matériaux utilisés pour la modification chimique des électrodes

La modification chimique des électrodes permet également d'augmenter la protection et la stabilité de la surface de l'électrode, ainsi que de modifier les propriétés physiques ou physico-chimiques de manière favorable afin d'élargir le domaine d'applicabilité et les performances de ces électrodes, ou encore l'exploitation de réactions électrochimiques et catalytiques qui se produisent à la surface des électrodes.

### **I.3. Validation d'une méthode analytique:**

La validation d'une méthode d'analyse est une procédure qui permet d'établir, par des études expérimentales, que les critères de performance de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée [5]. Rappelons que l'objectif principal d'une méthode analytique de dosage est de pouvoir quantifier le plus justement et le plus précisément possible chacune des quantités inconnues que l'analyste aura à évaluer. Tandis que l'objectif de la validation est de donner au laboratoire et aux autorités des garanties suffisantes que chacune des mesures qui seront réalisées en routine avec une méthode donnée seront proches de la vérité. A ce stade, il est important de définir certains termes fréquemment rencontrés en validation :

#### **I.3.1. Limite de détection et de quantification**

##### **a) Limite de détection**

La limite de détection (LOD) est la plus petite concentration ou quantité d'un paramètre ou d'un analyte, qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie et statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions [6]. LOD est calculée selon :

$$LOD = \frac{3\sigma}{P} \quad \text{Eq.I.3.}$$

Où  $\sigma$  est l'écart type résiduel de la droite d'étalonnage et  $p$  est la pente de la droite.

##### **b) Limite de quantification**

C'est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec un coefficient de variation du facteur de réponse acceptable [7]. La limite de quantification LOQ est calculée selon :

$$LOQ = \frac{10\sigma}{P} \quad \text{Eq.I.4}$$

L'écart type résiduel dans le cas d'une corrélation linéaire est donné par l'équation :

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n (m_i - m)^2}{n-1} \quad \text{Eq.I.5}$$

#### **I.3.2. Fidélité (précision)**

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant des multiples prises d'un échantillon homogène dans les conditions prescrites. Elle est généralement exprimée par le coefficient de variation (CV en %) qui est obtenu en effectuant le rapport entre l'écart type ( $\sigma$ ) des résultats d'essais et la moyenne ( $m$ ) des réponses observées [8].

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{m} \times 100 \quad \text{Eq.I.6}$$

Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées.

Peuvent ainsi être distinguées les conditions de :

#### **a) Répétabilité**

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps [8]. Il s'agit en fait de mesurer la variabilité des résultats d'une même série c'est à- dire la mesure de la variabilité intra-groupe.

#### **b) Reproductibilité**

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur les échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents. Il s'agit d'une étude inter-laboratoires [9].

### **I.3.4. Sensibilité**

La sensibilité d'une procédure d'analyse peut être définie comme étant le rapport de la variation de la réponse de la méthode d'analyse à la variation de la quantité d'analyte [9]. Une procédure est dite sensible si une faible variation de la concentration ou de la quantité d'analyte entraîne une variation significative de la réponse.

### **I.3.5. Linéarité**

L'intervalle de linéarité représente le domaine de concentration exploré lors de la validation des méthodes. Celui-ci doit prendre en considération tous les résultats futurs possibles. En effet, si lors de l'utilisation en routine de la méthode, les quantités inconnues que le laboratoire aura à doser se trouvent en dehors de l'intervalle de dosage, les résultats fournis ne pourront être considérés comme fiables. La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle de dosage, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration en analyte dans l'échantillon [9].

## **I.4. Techniques électrochimiques**

### I.4.1. Volta métrie cyclique

La volta métrie cyclique (CV) est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique.

Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites. Le voltamogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres. Il donne un certain nombre d'informations sur le système étudié, par exemple le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  nous renseigne sur la nature de l'espèce électroactive, et le courant de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés. Dans le cas d'un système réversible, les courants de pic  $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  sont identiques, proportionnels à la concentration en espèce électroactive. le potentiel initial  $E_i$  et le potentiel final  $E_f$ , par un balayage aller-retour schématisé sur la Figure I.7 :

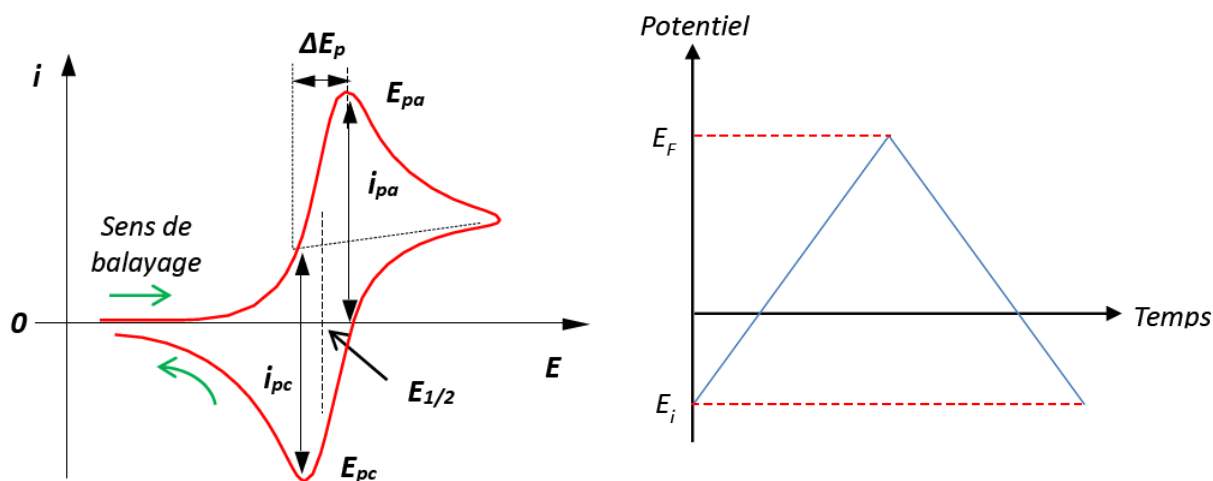


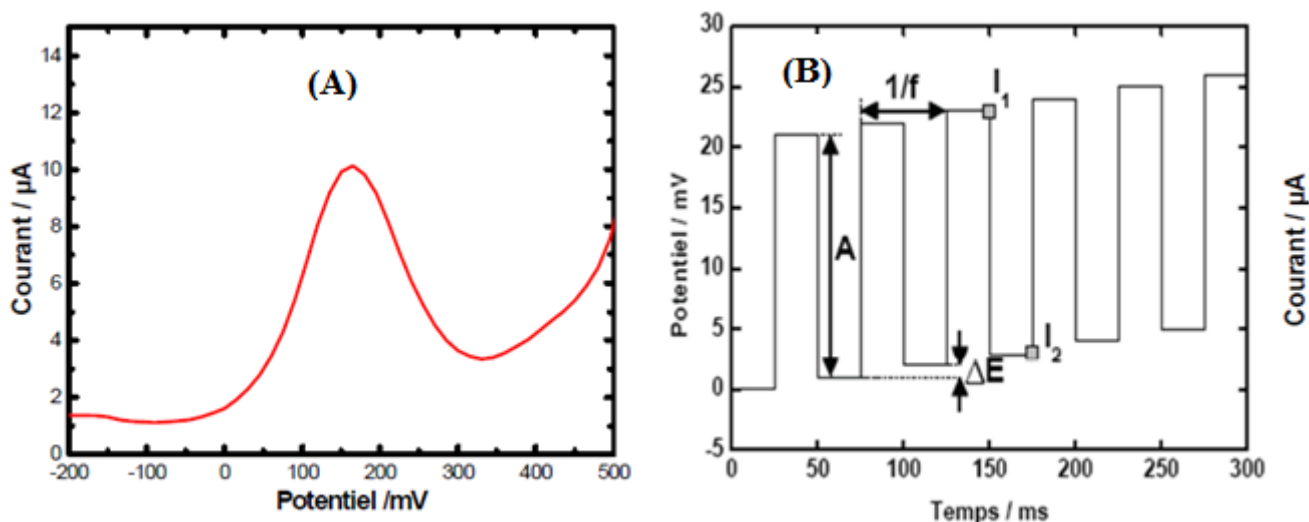
Figure I. 7. Voltampérométrie cyclique. (a): Forme du potentiel imposé ( $E = f(t)$ ),

(b): Réponse en courant  $I = f(E)$ .

### I.4.2. Volta métrie à vague carrée (SWV)

La volta métrie à vague carré (ou SWV pour l'anglais : **S**quare **W**ave**V**oltammetry), est communément employée pour la détection d'ultra traces. La volta métrie à vague carré est très attrayante. En effet, elle est plus rapide comparée aux méthodes conventionnelles à impulsion différentielle, elle permet de réduire les durées d'analyse [10]. Cette technique utilise des impulsions rectangulaires de potentiel d'amplitude constante et de durée égale à la moitié de la période de la vague. La hauteur de l'impulsion de la vague ou amplitude est notée «  $A$  ». La hauteur du pas de potentiel qui correspond à la différence de hauteur entre deux impulsions consécutives s'écrit «  $\Delta E$  ». Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion «  $I_1$  » et avant l'impulsion suivante «  $I_2$  »

La figure I.8 représente respectivement la réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une volta métrie à vague carrée. et la variation du potentiel au cours du temps lors d'une volta métrie à vague carrée.



**Figure I.8.** (A). Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une volta métrie à vague carrée. (B) Variation du potentiel au cours du temps lors d'une volta métrie à vague carrée.

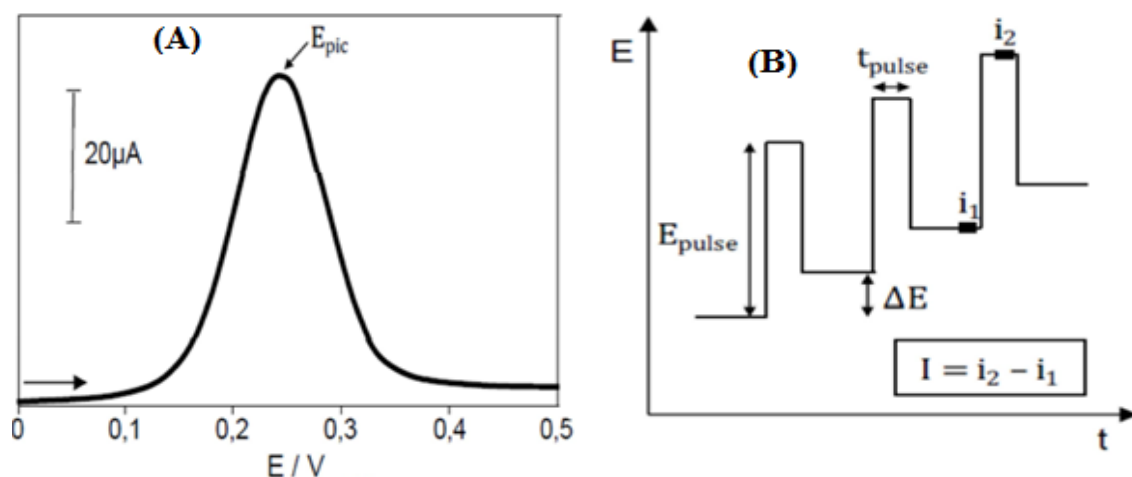
Il est possible de faire varier plusieurs paramètres pour une mesure de volta métrie à vague carrée. Au préalable, il faut fixer les potentiels de bornes comme pour la volta métrie cyclique. Ensuite, il faut optimiser les paramètres de vague, l'amplitude  $A$ , le pas de potentiel  $\Delta E$  et la fréquence de la vague  $f$ . Les paramètres d'échantillonnage lors de la volta métrie à vague carrée sont d'une amplitude de 20 mV, un pas de potentiel de 5 mV et une fréquence de 25 Hz. Pour la volta métrie à vague carrée, c'est la différence entre  $I_1$  et  $I_2$  qui est tracée en fonction du potentiel afin de s'affranchir du courant capacitif dû à la double couche électrode-solution.

De plus, la volta métrie à vague carrée est une technique électrochimique qui peut être utilisée dans le cas où des espèces chimiques possèdent des potentiels d'oxydation proches.

Les pics d'oxydation peuvent être séparés et il est alors possible de mesurer les concentrations de chaque espèce. Cette méthode possède donc l'avantage de séparer les pics d'oxydation et d'être relativement rapide par rapport à la volta métrie cyclique classique mais il peut être assez long et difficile d'optimiser les paramètres de mesure pour l'obtention d'un bon signal.

### I.4.3. Voltampérométrie différentielle à impulsions (DPV)

La volta métrie différentielle à impulsions (notée DPV pour Différentiel Pulse Voltammetry) consiste à appliquer des échelons de potentiel à intervalles réguliers au niveau de l'électrode de travail et de mesurer le courant à deux instants précis : avant le début de l'impulsion et avant la fin de chaque impulsion. C'est la différence entre ces deux courants qui est ensuite reportée sur la courbe intensité-potential d'où le nom de Voltampèremètre différentielle. La courbe obtenue est sous forme d'un pic.



**Figure I.9.** (A) Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une volta métrie impulsionnelle différentielle. (B) Variation du potentiel au cours du temps lors d'une volta métrie impulsionnelle différentielle.

La variation du potentiel au cours du temps lors d'une volta métrie impulsionnelle différentielle et la réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une volta métrie impulsionnelle différentielle sont illustrées respectivement par la figure I.9.

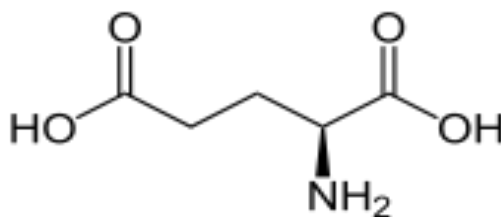
Cette technique, de par son aspect différentiel, a pour avantage de supprimer une partie du courant résiduel ce qui permet d'augmenter le ratio signal / bruit et donc la sensibilité.

De plus, dans le cas de signaux de faible intensité, il est plus facile d'identifier un pic plutôt qu'une vague et également de différencier deux pics successifs plutôt que deux vagues.

## I.5. L'acide glutamique

L'acide glutamique est un acide  $\alpha$ -aminé dont est l'un des 22 acides aminés protéinogènes. L'acide glutamique possède deux groupements fonctionnels, comme tout acide aminé : un groupe carboxyle (COOH) et un groupe amine (NH<sub>2</sub>). Sa chaîne latérale est la suivante :

- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH. La structure chimique de l'acide glutamique est représentée sur la figure I.10. Certaines études sur l'adsorption de l'acide glutamique sur la surface métallique ont été signalées [11]. L'acide glutamique est efficace comme un inhibiteur de corrosion en raison de deux groupes carboxyles dans leur molécule. Notre mémoire présente des exemples examinés d'acide glutamique et de certains acides aminés rapportés dans la littérature [12]. Selon la discussion bibliographique mentionnée dans cette revue, il a été trouvé qu'il est très important de faire encore plus d'études expérimentales sur l'effet de l'acide glutamique sur la corrosion d'autres métaux tels que le bronze, le zinc, l'acier inoxydable,



**Figure I.10.** Structure chimique de l'acide L-glutamique [12].

L'acide glutamique utilisé dans notre étude est sous forme d'une poudre cristallisée

### I.5.1. Utilisation du glutamate

Environ 1,5 million de tonnes d'acide glutamique sont produites annuellement en utilisant les corynébactéries. La forme monosodique du glutamate est principalement utilisée comme additif alimentaire. Le glutamate utilisé aussi comme exhausteur de goût et est considéré par les japonais comme étant à l'origine d'un 5<sup>ème</sup> goût : le goût UMAMI. Au Japon, les aliments préparés contiennent de 0,1 à 0,8% de glutamate monosodique. L'acide glutamique est également utilisé en beaucoup plus faible quantité par les industries pharmaceutiques et cosmétiques .

## I.6. Dodécylsulfate de sodium (SDS)

Les tensioactifs sont des composés chimiques qui, en s'adsorbant aux interfaces, modifient la tension superficielle entre ces surfaces en abaissant l'énergie libre de l'interface. Généralement, ils sont classés selon la nature de leur tête polaire : anionique, cationique, zwitterionique et non ionique. La propriété principale d'un tensioactif est essentiellement liée à sa structure amphiphile. Cette structure, dans laquelle une tête hydrophile (par exemple ionique) est associée à une partie hydrophobe (ou lipophile, par exemple une chaîne alkyle), lui confère une aptitude à la formation d'assemblages moléculaires appelés micelles selon le milieu environnant (eau ou huile). Ainsi, en milieu aqueux, un tensio-actif ionique formera des micelles, lorsque sa concentration dépasse sa concentration micellaire critique (cmc), dans lesquelles les têtes ioniques hydrophiles et les chaînes alkyles hydrophobes seront orientées respectivement vers l'extérieur et l'intérieur des micelles formées. Le Sodium Dodécylsulfate ( $\text{SDS} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) est l'un des tensioactifs anioniques les plus utilisés dans l'industrie (agent solubilisant, flottation, microréacteur de polymérisation, immobilisation de protéines ou d'AD), et très amplement étudié [13].

Le tensioactif SDS est constitué d'une queue hydrophobe comportant une chaîne hydrocarbonée formée de 12 atomes de carbone, et d'une tête hydrophile constituée d'un groupement sulfate.

Le DS- possède une tendance hydrophile très marquée en raison de sa balance hydrophile/lipophile relativement élevée. Il est caractérisé par sa concentration micellaire critique (CMC) ( $7,8 \text{ à } 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), un rayon micellaire de (1,74 à 2,22 nm) et sa température de Kraft dans l'eau est d'environ  $9 \text{ }^\circ\text{C}$  [14].

De par leur structure chimique et leurs propriétés particulières, les tensioactifs jouent un rôle important dans la modification des tensions superficielles des surfaces mises en contact. Dans notre travail l'anion dodécylsulfate (DS) joue le rôle d'anion-dopant volumineux lors du processus d'électropolymérisation du pyrrole, comme cela a déjà été rapporté dans plusieurs travaux.

## I.7. Atorvastatine

L'atorvastatine de formule chimique ( $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{F N}_2\text{O}_5$ ) est un médicament qui appartient au groupe de médicaments appelés inhibiteurs réductase (les statines synthétiques) ou régulateurs du métabolisme lipidique (Hypolipémiant) utilisé pour soigner les personnes qui ont un taux de cholestérol élevé, y compris les personnes qui ont certains troubles de cholestérol d'origine génétique. Son efficacité à réduire le cholestérol LDL est supérieure à celle des autres statines, avec des niveaux de réduction atteignant 60%. Une des particularités de l'atorvastatine, comparée aux statines non synthétiques, est qu'elle est hautement lipophile, ce qui lui permet d'interagir avec

les composants de la membrane cellulaire du réticulum endoplasmique, dans lequel l'enzyme HMG-CoA réductase se situe [15]. Cette lipophilicité fait en sorte qu'elle ne nécessite pas de transport actif pour pénétrer à l'intérieur de la cellule. Cette propriété serait attribuable à sa structure chimique particulière, composée d'un pyrrole lié à de multiples cycles aromatiques [16]. De ce fait, la localisation de l'atorvastatine dans la membrane cellulaire, telle que déterminée par une approche biophysique, est associée à la chaîne hydrophobe des phospholipides.

**Deuxième partie:**  
*expérimentale et calcul entrepris*

## II. 1. Matériels et méthodes

### II.1.1. Réactifs et solutions électrolytiques

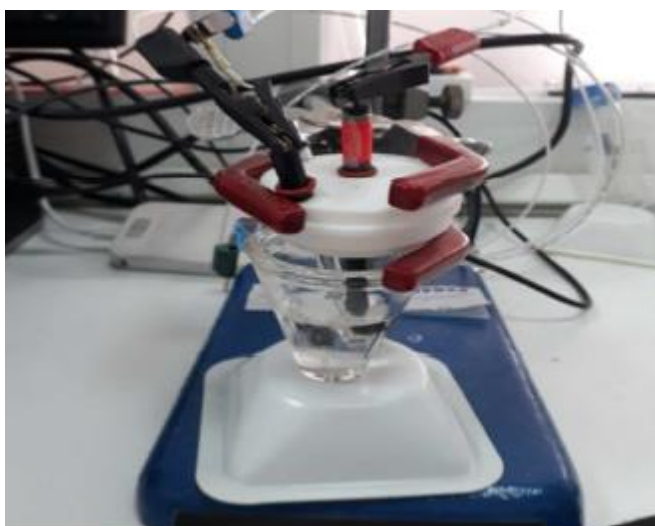
- le dodécylsulfate de sodium  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (99%), L'hexacyanoferrate de potassium  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  sont fournis par Sigma-Aldrich (St Luis MO,USA).

- Les électrolytes support utilisés sont : l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%), l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (99.5%), l'hydrogénophosphate de sodium  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (99%), l'acide Acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99%), l'acide Borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99.5%), l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (99%) sont d'origine Merck, l'acide Glutamique  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$  est d'origine Biochem, Tous les produits sont utilisés sous leur présentation commerciale. Le principe actif de médicament utilisé comme analyte est l'Atorvastatine  $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{FN}_2\text{O}_5$  d'origine SAIDAL (Alger, Algérie).

### II.1.2. Appareillages cellules électrochimiques

#### a. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été faites avec un montage classique. Il est constitué d'une cellule en verre de volume 50 ml, elle comporte trois électrodes qui sont une électrode de travail (ET), une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER) (Figure II.1). Le dispositif est piloté par un potentiostat Biologic (EC-Lab V10.37-VSP-300) couplé à un ordinateur (Figure II.2.).



**Figure II.1.:** Montage et cellule électrochimique à 3 électrodes.



**Figure II.2.** Potentiostat Biologic (EC-Lab V10.37-VSP-300).

### **b. Electrodes utilisés**

**L'électrode de référence (ER)** est une électrode d'argent / chlorure d'argent ( $\text{Ag}/\text{AgCl KCl}_{\text{sat}}$   $E = 0,19 \text{ V/ ENH}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Toutes les valeurs de potentiel ont été mesurées par rapport à cette électrode de référence.

**La contre-électrode (CE)** ou l'électrode auxiliaire est un fil de platine (métal relativement Inerte chimiquement) d'une aire de  $0,52 \text{ cm}^2$  qui est supérieure à celle de l'électrode de travail Pour éviter la limitation du courant traversant le circuit. L'électrode auxiliaire assure le Passage du courant engendré par la réaction étudiée par l'électrode de travail.

**L'électrode de travail** est une électrode de carbone vitreux (**GCE**) d'une surface de  $0,07 \text{ cm}^2$ , Elle sert comme support de dépôt. Cette électrode présente des qualités de transfert d'électrons Élevées. Avant de former le dépôt sur les Électrode de carbone vitreux, celle-ci a été polies avec de la poudre d'alumine de granulométrie moyenne ( $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ ) mélangée à de l'eau distillée afin qu'elles acquièrent une Surface miroir. Ensuite, elles ont été exposées à des ultrasons dans un mélange éthanol/ eau distillée de rapport 1:1 pendant 2 min pour éliminer les particules résiduelles d'alumine. Par la suite, un nettoyage électrochimique a été réalisé dans une solution d'acide sulfurique à  $0,1 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 1,0$ ) en balayant de  $-0,25$  à  $1,8 \text{ V}$  jusqu'à l'obtention d'un voltampérogramme reproductible durant plusieurs cycles. Ce nettoyage permet d'enlever toute trace des dépôts antérieurs. Les électrodes sont ensuite rincées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée puis séchées à température ambiante.

### **II.1.3 Synthèse de film SDS-Glu sur l'électrode de carbone vitreux**

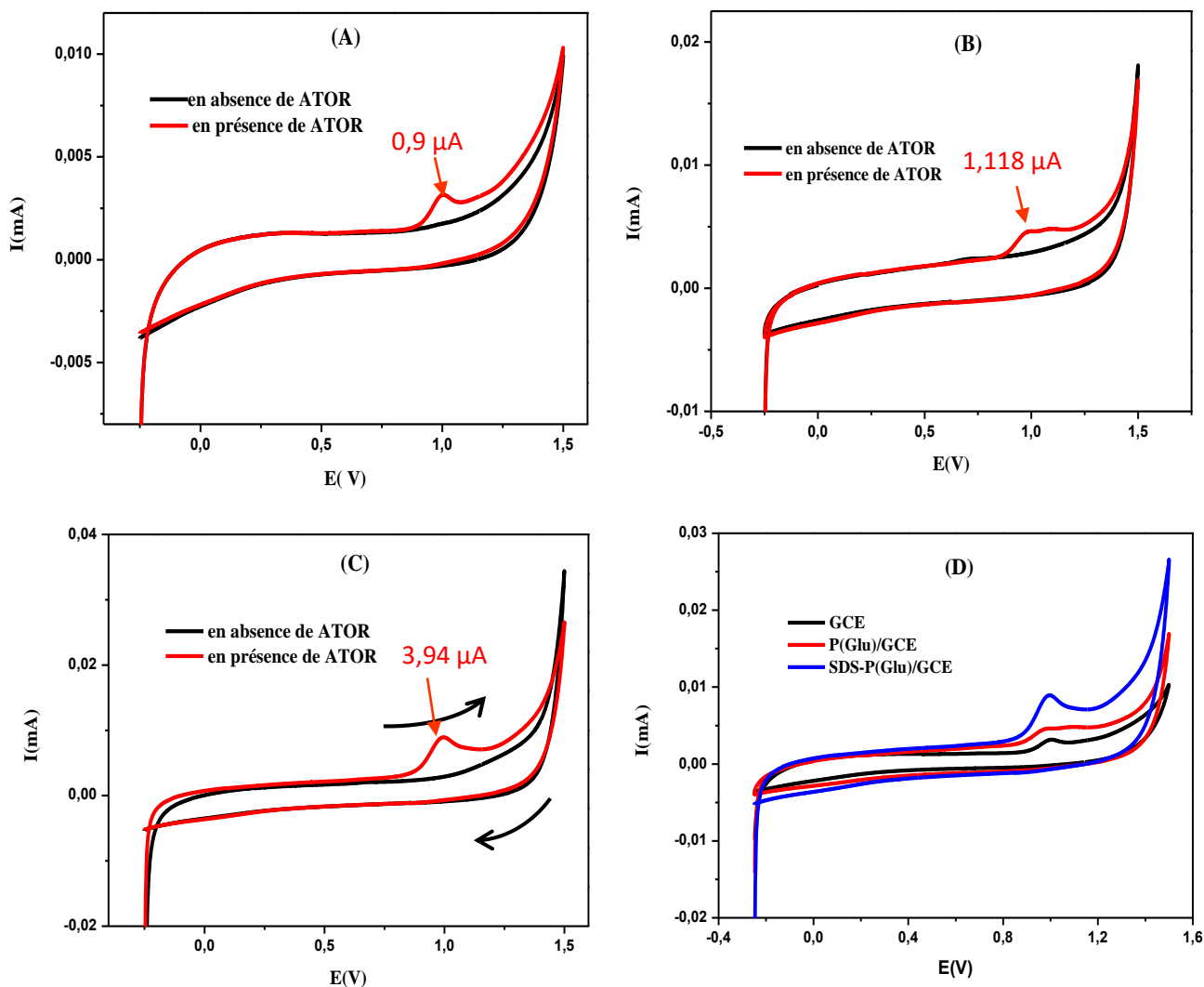
Le dépôt de film SDS-P(Glu) à la surface de carbone vitreux (GCE) a été effectué par des balayages de potentiel répétitifs en utilisant la méthode voltammétrique cyclique (CV) dans une solution de tampon phosphate (PBS) (0,1 M ; pH 7,0) [17], contenant 20 mM de monomère d'acide L-glutamique et 80 mM de SDS sur une gamme de potentiel comprise entre -0,8 V et +2,0 V à une vitesse de balayage de 0,1 Vs<sup>-1</sup> durant 11 cycles. Après cela, l'électrode a été rincée abondamment avec de l'eau distillée.

### **Préparation de la solution mère d'ATOR**

Une quantité appropriée (0.0055 g) de la de l'ATOR pure a été pesée et dissoute dans l'éthanol (10 mL) pour préparer une solution de 10<sup>-3</sup> M.

## **II.2. Activité électrocatalytique de SDS-P(Glu))/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'ATOR**

Une étude électrochimique sur le comportement électrocatalytique de SDS-(Glu)/GCE vis-à-vis de l'oxydation de l'ATOR a été effectuée. La figure (II.3.) représente les voltammogrammes cycliques sur l'électrode de carbone vitreux (GCE) (Figure II.3.A) et les deux électrodes modifiées P(Glu)/GCE (Figure II.3.B) et SDS-P(Glu)/GCE (Figure II.3.C) en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M) en absence et en présence de l'ATOR (0,1 mM). Ces voltammogrammes sont enregistrée à une vitesse de balayage de 50 mV s<sup>-1</sup>. Sur l'électrode non modifiée, une vague anodique correspondant à l'oxydation de l'ATOR est observée à un potentiel de 0.997 V avec une réponse de courant égale à 0.90 μA. Aucun signal n'est observé lors du balayage retour, confirmant que le système est irréversible. En revanche, sur les électrodes modifiées, le pic d'oxydation apparaît à 0.97 V sur l'électrode P(Glu)/GCE avec une réponse de courant (I<sub>p</sub>=1.118 μA) et à 0.98 V sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE avec une réponse de courant 2 fois (I<sub>p</sub>=3.94μA) plus importante par rapport à l'électrode P(Glu)/GCE et 4 fois plus important par rapport à l'électrode non modifiée. Cette amélioration importante sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE témoigne d'un transfert électronique plus rapide et d'une surface active plus importante.



**Figure II.3.** Voltammogrammes cycliques de GCE(A), P(Glu)//GCE (B) et de SDS-P(Glu)/GCE (C) dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) en absence et en présence de l'ATOR (0,1mM) à une vitesse de balayage 50 mV s<sup>-1</sup>. (D) Voltammogrammes cycliques de GCE, P(Glu)//GCE et SDS-P(Glu)/GCE en présence de ATOR.

### II.2.1.Optimisation des paramètres du dépôt SDS-P(Glu)

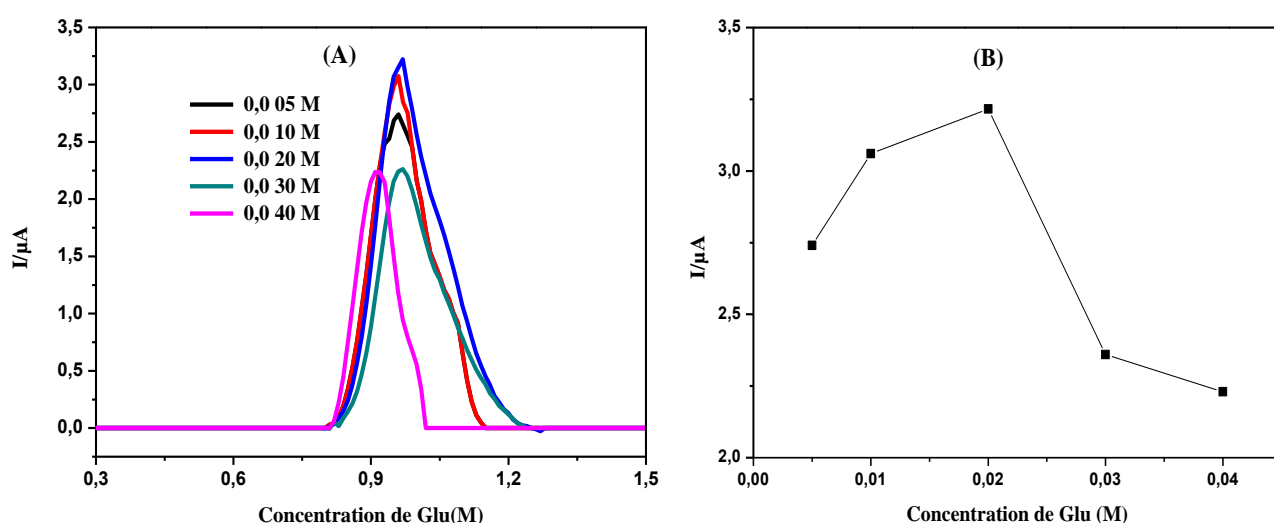
Les paramètres de dépôt peuvent avoir une influence sur les performances analytiques du capteur électrochimique, notamment au niveau de la sélectivité et de la sensibilité. Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'effet de la concentration du Glu, la concentration de SDS et le nombre de cycles.

#### a. Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration de Glu

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les performances du capteur, plusieurs électrodes modifiées ont été élaborées à partir d'une solution tampon phosphate (0,1M ; pH 7,0),

avec des concentrations en monomère comprises entre 5 et 40 mM. L'activité électrocatalytique de ces électrodes modifiées est par la suite testée vis-à-vis de l'oxydation de l'ATOR.

Les courbes de voltammogrammes à vague carrée (SWV) (figure II.4.A) montrent que les réponses voltammétriques les plus élevées sont obtenues avec les films de Glu synthétisés dans les solutions les moins concentrées. En effet, la réponse de courant d'oxydation de l'ATOR augmente lorsque la concentration en monomère est comprise entre 5 et 20 Mm (Figure II.4.B). Ceci peut être expliqué qu'avec des solutions faiblement concentrées en monomère, les films de Polymères présentent une meilleure cohésion et des conductivités électriques plus élevées [18]. Par conséquent, une concentration modérée de Glu de 20 mM a été choisie pour la fabrication de l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE.

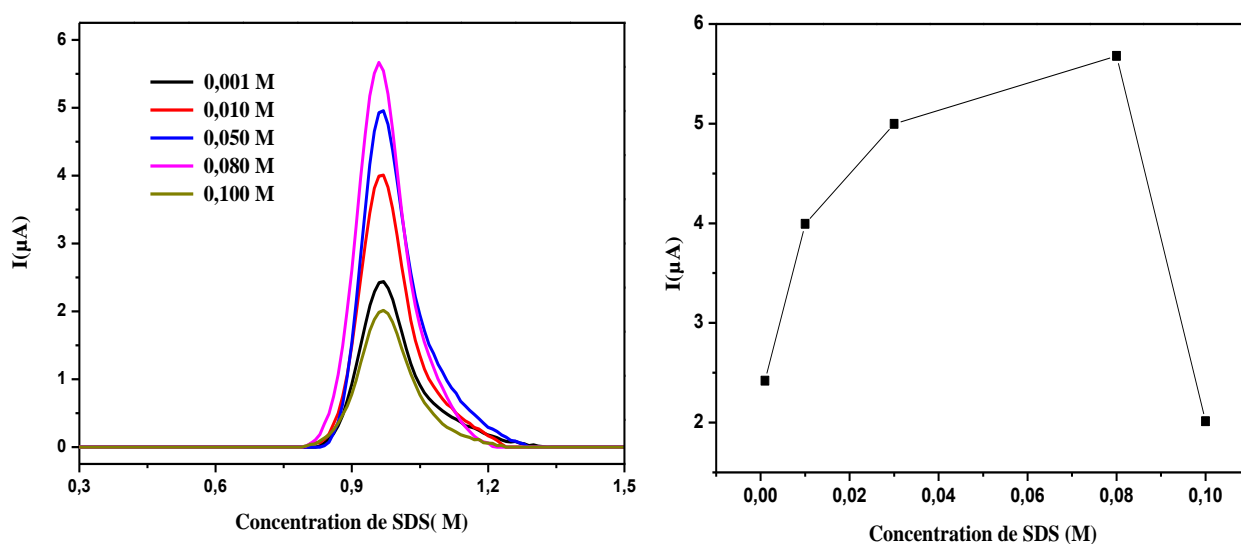


**Figure II.4.** (A) Voltammogrammes à vague carrée en présence d'ATOR (0,1mM) dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M ; pH 1,0) enregistrés sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE élaboré à différentes concentrations en Glu. (B) Evolution du pic d'oxydation(I<sub>p</sub>) de l'ATOR en fonction de la concentration en Glu.

#### b. Optimisation de la réponse de capteur en fonction de la concentration de SDS

La quantité optimale du tensioactif (SDS) dans le film de P(Glu) a été minutieusement étudiée par une série d'expériences où la concentration en Glu a été maintenue constante (20 mM), alors que la concentration de SDS (C<sub>SDS</sub>) variait de 1 à 100 mM. Les voltampérogrammes à vague carrée de l'ATOR (0,1 mM) sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE sont illustrées par la figure (II.5.A)

La figure (II.5.B) montre l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la concentration du dopant (SDS). Comme le montre la courbe, l'intensité du pic d'ATOR atteint une valeur maximale quand la concentration du dopant est de 80 mM puis diminue. L'amélioration de la réponse du capteur pour des concentrations en SDS entre 1 et 80 mM est attribuée à l'augmentation de la conductivité du film ce qui a facilité le transfert de charge lors de l'oxydation de l'ATOR sur la surface de SDS-P(Glu)/GCE. Après cet intervalle, l'intensité du courant diminue. Ceci s'explique par la saturation au niveau de l'électrode de travail, c'est à dire la quantité de dopant sur la surface atteint un maximum qui traduit un recouvrement limité à des concentrations de dopage plus élevées. Une concentration de 80 mM en SDS a donc été choisie comme une concentration optimale pour la suite des expériences.



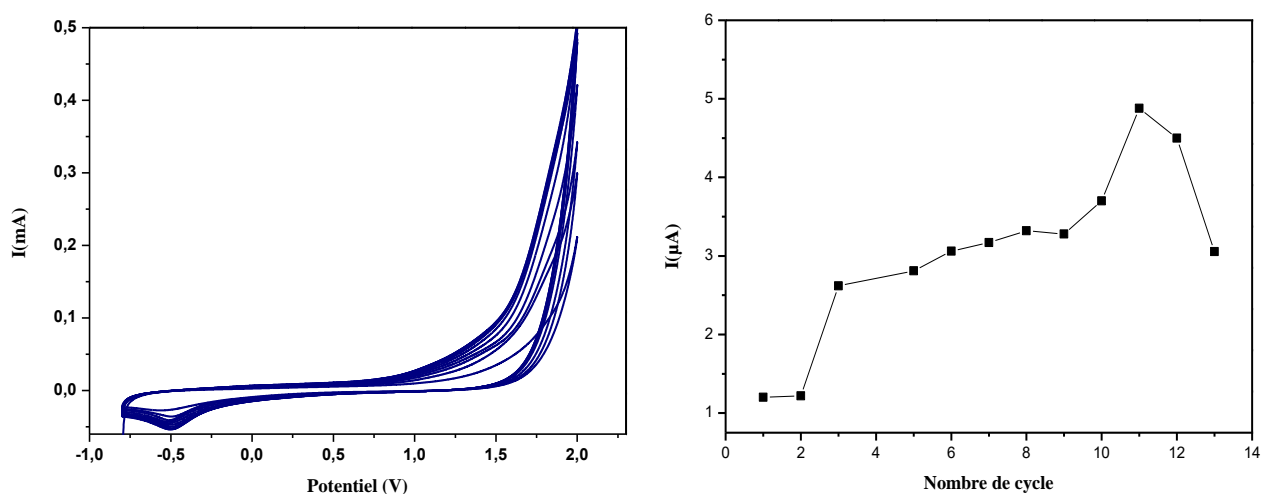
**Figure II.5.** (A) Voltampérogrammes à vague carrée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M) en présence de l'ATOR (0,1 mM) sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE préparée à différentes concentrations en SDS variant de 1 mM à 100 mM et à une concentration constante en monomère (20 mM), (B) Variation de  $I$  en fonction de  $C_{\text{SDS}}$ .

### c. Optimisation de la réponse de capteur en fonction du nombre de cycles

L'épaisseur du film a une influence significative sur la propriété électrocatalytique de l'électrode de carbone de carbone vitreux. L'étendue du niveau d'épaisseur a également été optimisée en faisant varier le nombre de cycles multiples sur l'électrode GCE (de 1 à 11 cycles) et l'activité électrocatalytique correspondante vis-à-vis de l'oxydation de Glu en présence de SDS a été étudiée. La figure (II.6.A) représente l'enregistrement successif des Voltammogrammes cycliques de SDS-P(Glu)/GCE dans les mêmes conditions précédentes avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. En effet le pic d'oxydation de Glu en présence de SDS augmente progressivement avec le nombre de cycles (Figure II.6.B), indiquant la formation et la croissance d'une couche électroactive à la surface du GCE. L'évolution de la charge anodique au cours de la synthèse de

films de P(Glu) en présence d'ions DS<sup>-</sup> en fonction du nombre de cycles est représentée respectivement par la figure II.6 (B).

**Figure II.6.** (A) Voltammogrammes cycliques de SDS-P(Glu)/GCE dans une Solution 1 mM dans de PBS



(0,1 M ; pH 7,0) contenant 20 mM de Glu et 80 mM de SDS durant 11cycles à vitesse de balayage de 0,1 Vs<sup>-1</sup>. (B) Variation de I en fonction de nombre de cycles.

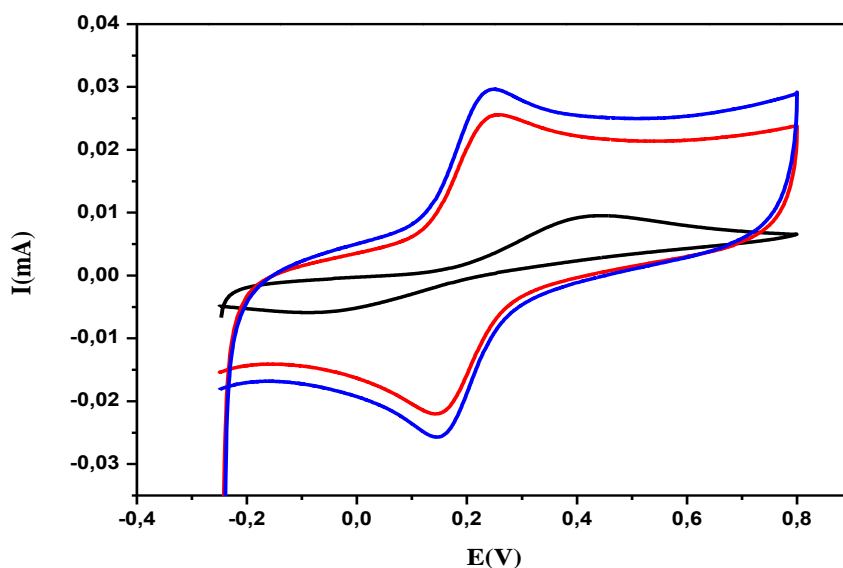
L'analyse des résultats obtenus a révélé que la meilleure intensité du courant de détermination de l'ATOR a été obtenue à 11cycles, en suit la réponse du courant commence à diminuer. Cela était dû à l'augmentation de l'épaisseur du film qui empêcherait le processus de transfert d'électrons. [19] Par conséquent, 11 cycles ont été utilisés pour l'électrodéposition du film de SDS-P(Glu).

## II.3.Résultats et discussion

### II.3.1. Caractérisation de SDS-Glu/GCE par volta métrie cyclique (CV)

La caractérisation par volta métrie cyclique (CV) dans une solution aqueuse de ferrirocyanure Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> (1,0 mM) contenant 0,1 M de KCl a confirmé les propriétés électriques de P(Glu)/GCE et SDS-P(Glu)/GCE. Le choix de ce système redox repose sur la simplicité des propriétés de transfert électronique, et la rapidité de la réaction électrochimique qui le caractérise [20].

La figure II.7 représente les voltammogrammes cycliques enregistrés pour les différentes électrodes étudiées. Le balayage a été effectué entre -0.25et 0.8 V avec une vitesse égale à 100 mV/s.



**Figure II.7.** Voltammogrammes cycliques de GCE nue, P(Glu)/GCE et SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  (1 mM) contenant 0,1 M KCl.

Comme le montre la figure II.7, le potentiel d'oxydation des espèces  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  redox s'est déplacé vers la direction anodique et le potentiel de réduction des espèces  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  redox s'est déplacé vers la direction cathodique en présence de Glu et SDS comme modificateurs. Les potentiels observés pour le GCE nu ( $E_{pa} = 0,418$  V et  $E_{pc} = -0,06$  V), P(Glu)/GCE ( $E_{pa} = 0,147$  V et  $E_{pc} = 0,241$  V) et pour le SDS-P(Glu)/GCE ( $E_{pa} = 0,154$  V et  $E_{pc} = 0,236$  V), la différence de potentiel est respectivement de - 0,478, 0,094 et 0,082 V, révélant que les films de P(Glu) ont été déposés avec succès sur la surface de l'électrode GCE, et améliorent le transfert électronique. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface active

### II.3.2. Facteur de rugosité des films Glu et SDS-Glu

La rugosité de la surface obtenue pour les électrodes GCE, P(Glu)/GCE et SDS-P(Glu)/GCE est présentée dans le tableau (II.1). Le facteur de rugosité ( $F_R$ ) est calculé en divisant la valeur de la surface réelle déduite des mesures voltamétriques (Figure II.7) par la surface géométrique ( $0,07$  cm<sup>2</sup>). Les valeurs de la surface réelle sont consignées dans le tableau II.1. Elles ont été déterminées selon l'équation (Randles-Sevcik) [21,22]

$$I_p = 2.69 * 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad \text{Eq II.1}$$

S : la surface active de l'électrode (cm<sup>2</sup>).

D : le coefficient de diffusion de l'espèce qui arrive à l'électrode ( $7.6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

C : la concentration de l'espèce considérée (mol cm<sup>-3</sup>).

v : la vitesse de balayage ( $V s^{-1}$ ).

$I_p$ : la valeur du courant au niveau du pic (A)

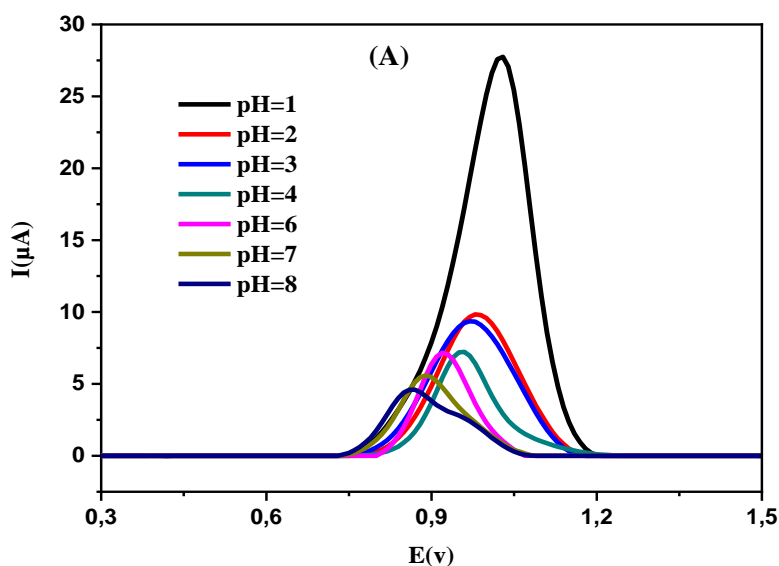
Le tableau (II.1) montre que le changement du facteur de rugosité  $F_R$  est en accord avec la variation de l'activité électrocatalytique des électrodes étudiées par volta métrie cyclique.

**Tableau II.1.** Valeurs de la rugosité de la surface obtenue pour les électrodes modifiées

### II.3.3. Effet de pH

Electrode de travail	Surface réelle/( $cm^2$ )	$F_R$
GCE	0.023	0.32
P(Glu)/GCE	0.058	0.82
SDS-P(Glu)/GCE	0.069	0.98

L'effet du pH sur l'intensité du pic d'oxydation de l'ATR (0,1mM) a été examinée par volta métrie cyclique dans la gamme de 0,3 à 10 avec l'électrode modifiée SDS-P(Glu) /GCE. Comme le montre la figure (II.8), la réponse du capteur vis-à-vis du pic d'oxydation de l'ATR est remarquablement influencée par les valeurs de pH dans la gamme étudiée. En effet, la meilleure réponse est observée à un pH égal à 1,0 qui correspond à 0,1 M d'acide sulfurique, ce pH est choisi pour les études suivantes

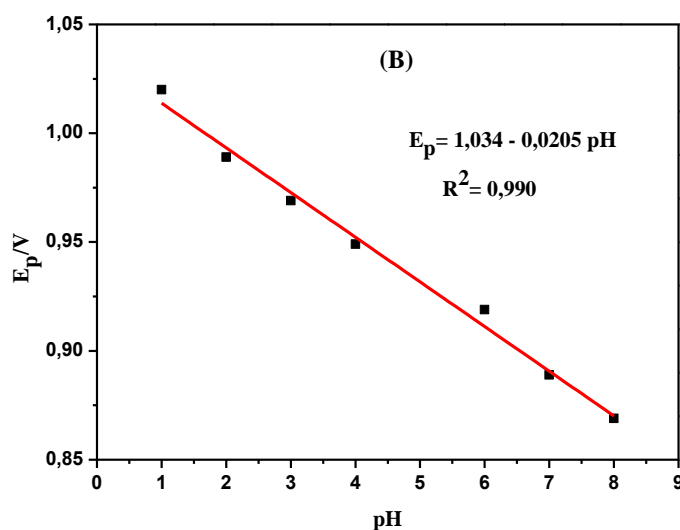


**Figure II.8.** Voltammogrammes à vague carrée de 0,1 mM d'ATR sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans différentes solutions tampons.

Le tracé de la variation du pic de potentiel ( $E_p$ ) en fonction de pH (Figure II.9), nous a permis de déterminer le nombre d'électrons et protons mis en jeu dans la réaction d'oxydation de l'ADV. La relation entre  $E_p$  et pH est donnée par l'équation (II.2) [23] :

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{m}{n} \times 0.059 \text{ pH} \quad \text{Eq II. 2}$$

$E^{\circ}$  est le potentiel standard du couple redox,  $m$  et  $n$  sont respectivement le nombre de protons et d'électrons échangés.

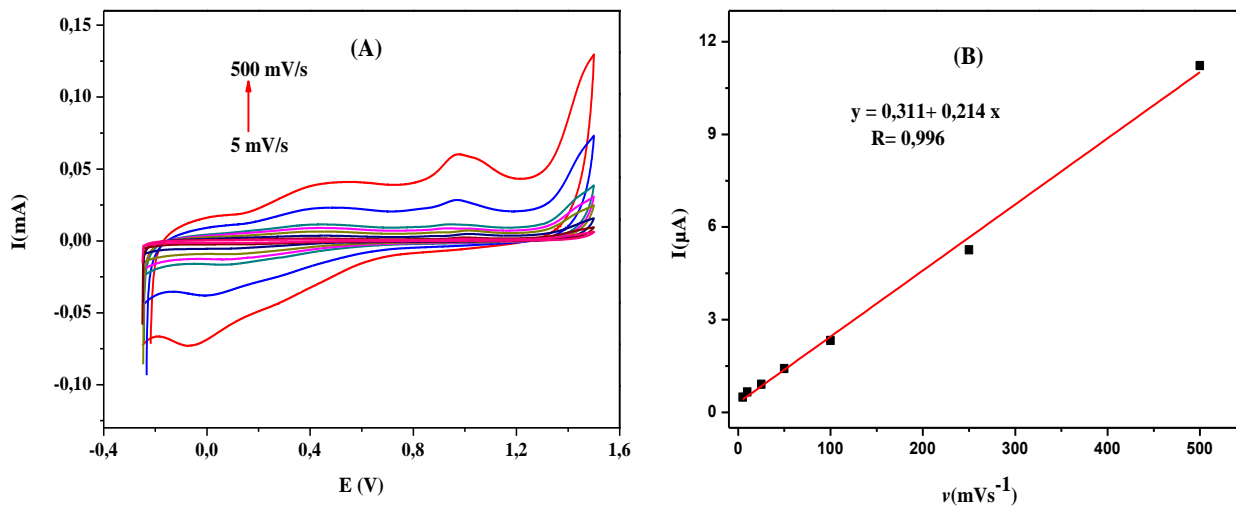


**Figure II.9.** Variation du pic de potentiel ( $E_p$ ) en fonction du pH en présence de 0,1mM d'ATOR dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1M).

Le tracé du potentiel  $E_p$  en fonction du pH, est une droite dont la pente est égale à 20,5 mV/pH. Cette valeur est inférieure à celle théoriquement calculée (59 mV/pH) avec un rapport de 1/2 qui correspond à un proton et deux électrons mise en jeu dans le processus d'oxydation du ATOR sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE.

### II.3.4. Effet de la vitesse de balayage du potentiel.

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels sur le pic du courant d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction produite au niveau de l'électrode. La figure (II.10.) représente les voltammogrammes cycliques obtenus avec l'électrode modifiée (SDS-P(Glu)/GCE) dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M) contenant 0,1 mM d'ATR pour des vitesses de balayage des potentiels comprises entre 5 et 500  $mV s^{-1}$ . La figure (II.10.A) montre que le pic du courant d'oxydation de l'ATR augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage avec un déplacement anodique du pic d'oxydation pour les vitesses comprise entre (5 - 50  $mV s^{-1}$ ) et un déplacement cathodique pour les vitesses comprise entre (100 - 500  $mV s^{-1}$ ).

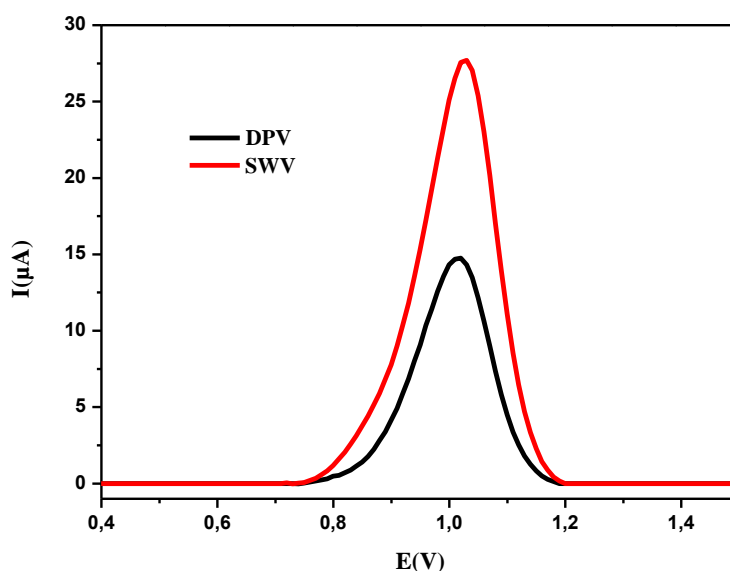


**Figure II.10.** (A) Voltamogrammes cyclique de SDS-P(Glu)/GCE en présence d'ATOR (0,1mM) à différentes vitesses de balayage (5 - 500  $\text{mVs}^{-1}$ ) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1M), (B) Variation de  $I$  en fonction de la vitesse de balayage.

La figure (II.10.B) représente les évolutions des pics du courant anodique en fonction de la vitesse de balayage du potentiel. L'obtention d'une droite indique clairement que la réaction électrochimique est contrôlée par un phénomène d'adsorption [24].

### II.3.5. Choix de la technique électrochimique d'analyse

Deux techniques impulsionnelles ont été testées afin de définir la plus efficace pour la détection de l'ATOR. Les caractéristiques idéales sont un signal intense de l'oxydation de l'ATOR, une meilleure stabilité (répétabilité) et une réponse de mesure rapide (donc une vitesse de balayage élevée). En effet, la SWV et la DPV ont été testées avec l'électrode SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M ; pH 1,0) en présence de 0,1 mM d'ATOR (Figure II.11). La comparaison des méthodes SWV et DPV montre que l'utilisation de la SWV améliore très sensiblement les performances de l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE par rapport à la DPV (avec une intensité de 27,73  $\mu A$  pour la SWV et 14,74  $\mu A$  pour la DPV). Cette méthode a pour avantage d'abaisser la limite de détection et d'obtenir une meilleure précision. Par conséquent, la SWV a été choisie comme méthode électrochimique de détection de l'ATOR pour la suite de l'étude.



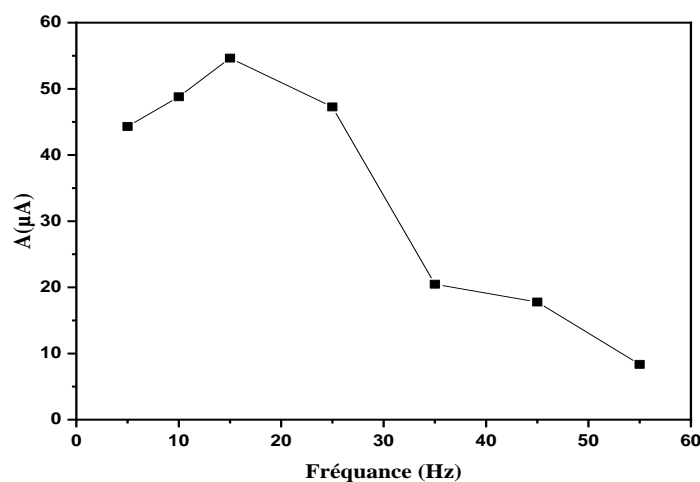
*Figure II.11. Voltammogrammes SWV et DPV obtenus sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1M) en présence de 0,1 mM d'ATOR.*

### II.3.6. Optimisation des paramètres de la technique

L'étude a été étendue à d'autres paramètres ayant une influence sur l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR. Dans technique de la SWV, le pic d'oxydation dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ( $f$ ), le pas de potentiel ( $\Delta E$ ) et l'amplitude d'impulsion ( $Ea$ )

### a) Effet du la fréquence

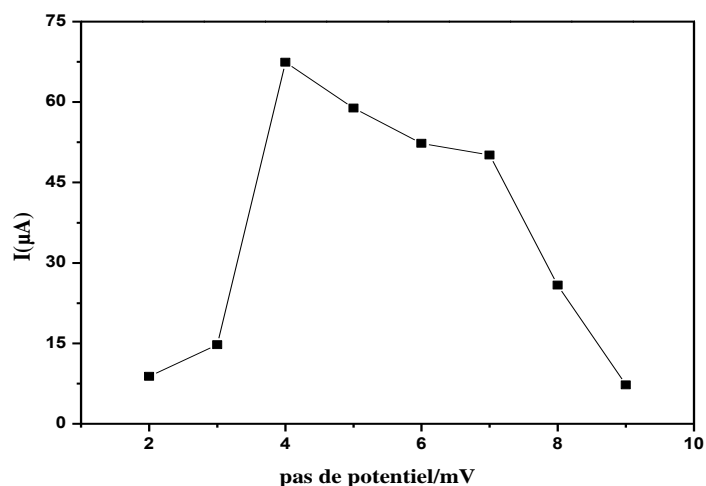
L'effet de la fréquence sur l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR a été étudié dans la gamme de fréquences (5-55 Hz) sur notre électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans une solution 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 1,0 contenant 1 mM de l'ATOR. Cet étude a été réalisée à  $E_a=30$  mV et  $\Delta E = 10$  mV. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (II.12). La réponse de courant croît avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur maximale de 15 Hz, puis elle diminue au-delà de cette valeur. Dans la suite de notre étude, la fréquence de 15 Hz a été prise comme valeur optimale.



*Figure II.12. Variation du courant  $I$  en fonction de la fréquence de SWV.*

### b) Effet de pas de potentiels

L'effet du pas de potentiel, sur l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR (1 mM) avec l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE, a été effectué dans la gamme de potentiel comprise entre 1 et 9 mV dans une solution 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à pH 1,0. Cet optimisation été réalisée à une valeur de  $E_a= 30$  mV et une fréquence optimale de 15 Hz. La figure (II.13) illustre l'effet du pas de potentiel sur le pic d'oxydation de l'ATOR (1 mM).

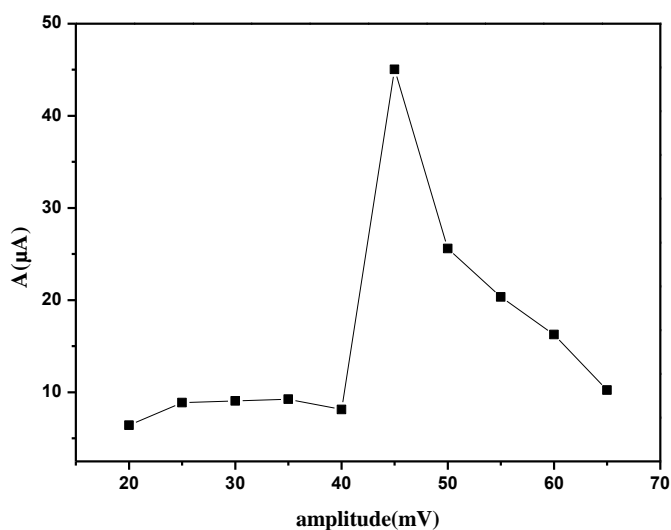


**Figure II.13.** Variation du courant  $I$  en fonction du pas de potentiel.

Les résultats obtenus montrent une augmentation significative de l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR avec l'augmentation du pas de potentiel jusqu'à atteindre une intensité maximale à 4 mV. Au-delà de cette valeur, l'effet du pas de potentiel devient moins sensible. Dans la suite du travail, la valeur de 4 mV a été sélectionnée comme un pas de potentiel optimal.

### c) Effet de l'amplitude d'impulsion

L'effet de l'amplitude d'impulsion sur l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR (1 mM) a été étudié dans la gamme de 20 à 65 mV sur notre l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M et pH 0,3). Cet optimisation été réalisée aux valeurs optimales de fréquence 15Hz, et de pas de potentiel 4 mV. (Figure II.14).



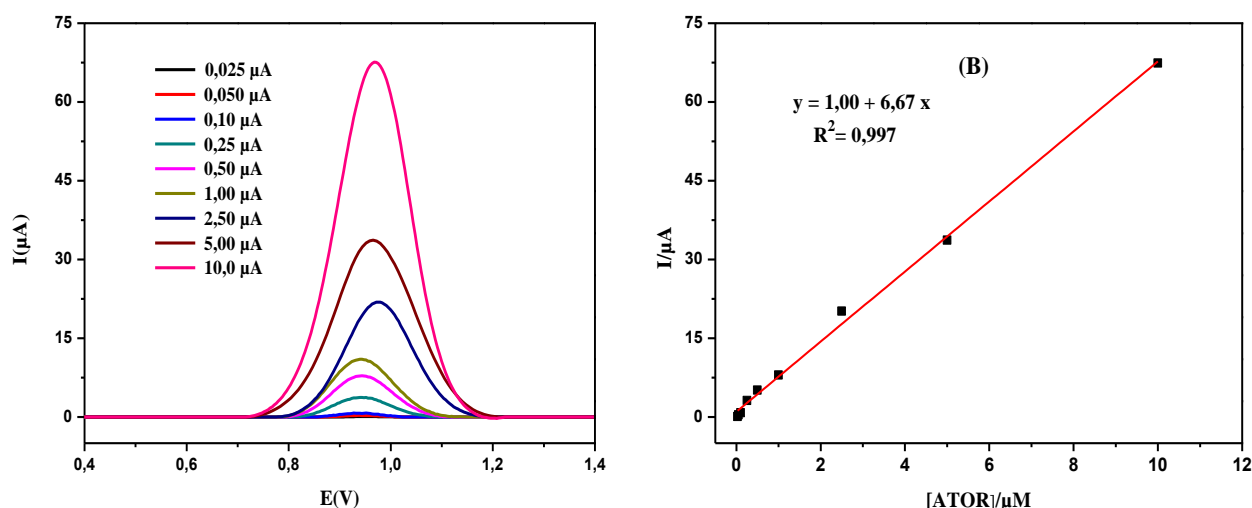
**Figure II.14.** Variation du courant  $I$  en fonction l'amplitude.

Les résultats montrent que l'intensité du pic d'oxydation de l'ATOR la plus importante est enregistrée pour une amplitude égale à 45 mV. Au-delà de cette valeur, l'effet de l'amplitude décroît. Donc la valeur optimale de l'amplitude est 45 mV, nous avons utilisé cette valeur pour la suite de travail.

## II.4. Performance analytique de SDS-Glu/GCE vis-à-vis d'ATOR

### II.4.1. Courbes d'étalonnage et caractéristiques analytiques

Une fois les paramètres d'électropolymérisation optimisés, les performances analytiques (domaine de linéarité, la limite de détection et la limite de quantification) du capteur SDS-P(Glu)/GCE peuvent être déterminées. La figure (II.15.A) représente les voltammogrammes à vague carré enregistrés sur l'électrode SDS-P(Glu)/GCE dans une solution  $H_2SO_4$  (0,1 M) en présence de différentes concentrations d'ATOR variant de 0,025 à 10  $\mu M$ . Nous remarquons que l'intensité du pic d'oxydation augmente graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration de l'ATOR.



**Figure II.15.** (A) Voltammogrammes à vague carrée obtenus sur l'électrode modifiée SDS-P(Glu)/GCE dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M ; pH 1,0) contenant des concentrations d'ATOR variant de 0,025 à 10,0  $\mu M$ , (B) Courbe d'étalonnage de la réponse du capteur (SDS-P(Glu)/GCE).

La droite d'étalonnage représente l'intensité du courant du pic d'oxydation de l'ATOR en fonction de sa concentration dans le milieu (Figure II.15.B). Le capteur a une réponse linéaire dans la gamme de concentrations en ATOR variant entre 0,025 et 10  $\mu M$  avec une limite de détection (LOD) et quantification (LOQ) de 0,0108  $\mu M$  et 0,036  $\mu M$ , respectivement. La sensibilité de ce capteur est approximativement de 6,67  $\mu A \cdot \mu M^{-1}$ . Enfin, la répétabilité de la proposée en utilisant SDS-P(Glu)/GCE a été évaluée en analysant 5  $\mu M$  de l'ATOR. Après cinq mesures successives, le coefficient de variation calculée pour le pic de courant est de 1.86%.

Le tableau (II.2) montre une comparaison entre les performances analytiques du capteur issues de cette étude avec la technique de SWV et celles précédemment rapportées par d'autres auteurs Kamalzadeh et al. Liting Wei et al [25] et [26] pour le dosage de l'ATOR avec d'autres techniques électrochimiques, ainsi que celles obtenus par la méthode de l'HPLC. Même si les performances analytiques de SDS-(Glu)/GCE sont moins bonnes que celle de Kamalzadeh et al, mais elles sont comparables ou même meilleures que les autres méthodes analytiques publiée. De plus, cette méthode est plus simple à mettre en place par rapport aux autres méthodes qui nécessitent l'utilisation de matériels coûteux et impliquent des protocoles opératoires compliqués avec des phases de prétraitement longues. En effet, notre capteur reste intéressant de point de vue économique, avec une préparation simple et rapide.

**Tableau II.2.** Comparaison des résultats obtenus par chromatographie, et électrochimie.

Electrode	Limite de détection ( $\mu\text{M}$ )	Domaine de linéarité ( $\mu\text{M}$ )	Ref.
HPLC	0.51	33.1-165	[27]
HPLC	0.035	7.16-39.38	[28]
LSV	0.0015	0.005-1	[25]
CV, DPV	1.19	20-200	[26]
SWV	0.0108	0.025-10	Ce travail

## *Conclusion générale*

## ***Conclusion:***

L'objectif de ce travail était d'élaborer de nouvelle électrode à base de P(Glu) et de l'utiliser comme capteur électrochimique sensible et sélectif pour la détection d'une molécule pharmaceutique. A cette fin, deux électrodes modifiées, notées P(Glu)/GCE et SDS-P(GLU)/GCE, obtenues respectivement par électrodéposition films P(Glu) et SDS-P(Glu) par la méthode de balayage de potentiel répétitifs (par cyclage) sur un substrat de carbone vitreux, ont été élaborées et caractérisés. Leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées par la volta métrie cyclique (CV)

Les résultats des analyses ont montré que les films élaborés possèdent d'excellentes propriétés électrochimiques et une grande surface active par rapport à l'électrode de carbone nue. L'optimisation de ces paramètres a permis d'améliorer les performances analytiques des capteurs élaborés. Nous avons utilisé la technique de volta métrie à vague carré (SWV), pour la détection de l'ATOR sur l'électrode modifiée par le film SDS-P(Glu).

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail ont montré que le capteur utilisé pour la détermination de l'ATOR répond bien aux critères d'une analyse performante :

- ❖ limite de détection comparable à celles trouvées dans la littérature.
- ❖ Bonne sélectivité.
- ❖ Repitabilité : le coefficient de variation calculée ne dépasse pas 2%.
- ❖ Appareillage simple et mise en œuvre facile.
- ❖ Coût faible : et une très faible consommation de produits.

En perspective, il serait intéressant de pouvoir compléter les résultats obtenus par une application dans les milieux biologiques. Différentes applications peuvent être envisagées pour ce type d'électrodes comme la détection d'autres molécules organiques.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, 4<sup>th</sup> edition (2006).
- [2] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni, Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 159.
- [3] L. D. Mello et L. T. Kubota, « Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries », *Food Chem.*, vol. 77, no 2, p. 237-256, mai 2002.
- [4] R. W. Murray, « Chemically modified electrodes », *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 135.
- [5] E. Mullins. The Royal Society of Chemistry, U.K Cambridge (2003).
- [6] S. A. Ozkan, *Electroanalytical Methods in Pharmaceutical Analysis and Their Validation*, HNB Pub, New York, (2011) 309.
- [7] E. Ezan, J. M Grognat. *Immuno.Anal.Biol.Spéc*, 9(1994)153.
- [8] M.M.W.B. Hendriks, H.J. Boer, A.K. Smilde, *Data handling in science and technology*, 19 (1996) 1.
- [9] C. Burgess. *Valid Analytical Methods and Procedures*. The Royal Society of chemistry (2000).
- [10] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2<sup>nd</sup> Edition*, John Wiley & Sons, Hoboken NJ (2001).
- [11] Ibrahimi. B.E, A. Jmiai, A. L. Bazzi, S.E. Issami. Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 740.
- [12] Latifa. H, Salah. M, Kafia. O et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. *Egypt. J. Pet.* 27 (2018) 1157-1165.
- [13] M.J .Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 587.
- [14] N.M. Van Os, J.R. Haak, L.A.M. Rupert, *Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants, Chap I.1, Ed Elsevier, p.41, 1993*
- [15] TP. McGee, HH. Cheng, H. Kumagai, S. Omura, RD. Simoni. Degradation of 3- hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase in endoplasmic reticulum membranes is accelerated as a result of increased susceptibility to proteolysis. *J of biological chemistry* 271 (1996) 25630.

- [16] Mason RP, Walter MF, Day CA, Jacob RF. Intermolecular differences of 3- hydroxy-3-methylglutaryl coenzyme a reductase inhibitors contribute to distinct pharmacologic and pleiotropic actions. *The American journal of cardiology* (2005) 9611F.
- [17] P.S. Ganesh, B.E. Kumara Swamy. Simultaneous electroanalysis of norepinephrine, ascorbic acid and uric acid using poly(glutamic acid) modified carbon paste electrode. *J.Electroanalytical Chemistry* 752 (2015) 17.
- [18] A. Yussuf , M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, G. Abraham, Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties. *Int. J. Poly. Sci.* 2018(2018), 4191794
- [19] L. Ozcan, Y. Şahin. Determination of paracetamol based on electro polymerized molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode. *Sens Actuators, B.* 127 (2007) 362.
- [20] C.A. McDermott, K.R. Kneten, and R.L. McCreery, “Electron Transfer Kinetics of Aqueated  $Fe^{+3/+2}$ ,  $Eu^{+3/+2}$  and  $V^{+3/+2}$  at Carbon Electrodes: Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2593.
- [21] J.E.B. Randles, A cathode ray polarograph. Part II.-The current-voltage curves *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 327.
- [22] A. Sevcik, Oscillographic polarography with periodical triangular voltage., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 13(1948) 349.
- [23] K. Asadpour-Zeynali, F. Mollarasouli, *Biosens. Bioelectron.* 92 (2017) 509
- [24] D.K.Gosser, Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. VCH Publishers, New York, 6<sup>nd</sup> edition. (1994).
- [25] Z. Kamalzadeh , S. Shahrokhian, Electrochemical determination of atorvastatin on nano-scaled polypyrrole film, *J of Bioelectrochem.* 98 (2014) 1-10.
- [26] *Litng Wei, Haiying Yang, Jiao Jia.* Electrochemical Sensor for Ultrasensitive Determination of Atorvastatin Based on Polypyrrole Functionalized Graphene Sheets, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 10173.
- [27] S M PAtole; L V Potale; A S Khodke; M C Damle. *Int J Pharm Sci.*, 4 (2010) 40.
- [28] N.Gowda, R.Tekal, R.Thangavelu, *J of food and drug analysis*, 20 (2012) 577.

## ملخص

تم الكشف الكهروكيميائي لدواء الأتورفاستاتين عن طريق قطب كربون زجاجي معدّل بطبقة محفزة من حمض البولي جلوتاميك المشبع بمأثر سطحي من دوديسيل كيرينات الصوديوم (SDS) باستخدام تقنية استقطاب الجهد الحلقي الحركي (CV) وتقنية قياس جهد الموجة المربعة (SWV) في محلول  $H_2SO_4$  (pH 1,0). تم فحص تأثير الحموضة pH، سرعة المسح الكموني وتركيز ATOR. أظهرت جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن القطب المستعمل اثبت نجاعة تحليلية عالية من ناحية الانتقائية والحساسية لجزيئة ATOR مع كشف حدي (LOD) يساوي  $0.018\mu M$  و قياس كمي حدي (LOQ) يساوي  $0.036\mu M$  ، معامل الاختلاف النسبي يساوي 1.86%.

**الكلمات المفتاحية:** أتورفاستاتين ، القطب الكهروكيميائي، حمض البولي جلوتاميك، المؤثر السطحي SDS، قطب معدّل.

## Résumé

La détermination électrochimique de l'atorvastatine (ATOR) sur l'électrode de carbone vitreux modifiée par un film de P(Glu) dopé par un tensioactif anionique (SDS) est décrite par voltamétrie à vague onde carrée (SWV) dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,1 M ; pH 1,0). Une augmentation de la réponse de pic d'oxydation de l'ATOR avec un déplacement cathodique a été observée sur SDS-P(Glu)/GCE par rapport à l'électrode non modifiée. L'effet du pH, l'effet de la vitesse de balayage de potentiel et de la concentration de l'ATOR ont été examinés. Dans les conditions optimales Le capteur a une réponse linéaire dans la gamme de concentrations en ATOR variant entre 0.025 et 10  $\mu M$  avec une limite de détection (LOD) et quantification (LOQ) de 0,0108  $\mu M$  et 0,036  $\mu M$ , respectivement. Le coefficient de variation calculée pour le pic de courant est de 1.86 %.

**Mots clés :** Atorvastatine, Capteur électrochimique, acide poly glutamique, tensioactif (SDS), électrode modifiée.

## Abstract

Electrochemical determination of Atorvastatin (ATOR) using sodium dodecylsulfate-doped poly glutamic acid modified glassy carbon electrode (SDS-P(Glu)/ GCE) is described by using square wave voltamétrie (SWV) at physiological pH 1,0. An increased peak current with a shift of peak potential to less positive value was observed using SDS-P(Glu)/GCE compared to bare electrode. The effect of pH, scan rate and analyte concentration has been examined. Under the optimum conditions the peak current was linear to the concentration of Atorvastatin in the range 0,025 to 10  $\mu M$ , the detection limit was found to be 0,0108  $\mu M$ , the quantification limits was (0,036  $\mu M$ ), and acceptable relative standard deviations of repeatability (1.86 %).

**Keywords:** Atorvastatin, Electrochemical sensor, poly glutamic acid, surfactant (SDS), modified electrode.