

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

**Présentée par: - DADDI BABA ZAKARIA
- SAID ALI**

THEME

***Détection électrochimique de substance oxydable
sur une électrode modifiée***

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Monsieur Hamdi Ahmed	MCA	Président
Monsieur Sebiane Sofiane	MAA	Examineur
Madame Ami Yasmine	MAA	Examineur
Monsieur Doulache Merzak	MCB	Rapporteur

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui m'ont toujours

apporté leur

Soutien, et qui m'ont donné la chance

d'étudier, et qui

M'ont aidé et soutenu pendant toute ma vie.

A mes chers frères et toute ma famille.

A tous mes collègues de l'université AMMAR

Thelidji

en particulier les étudiants de la 2^{ème} année

Master chimie inorganique 2017 – 2018

D. Zakaria



DEDICACE

J'ai le grand plaisir de dédier ce travail à:

A mon père que dieu dit son âme et ma cher mère pour tous leurs sacrifices et

leurs encouragements tout au long de ma vie

A mes frères et mes sœurs dévouement

A tout la famille SAID

A tous mes collègues est mes amés

Said Ali

Remerciements

Nos remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour nous avoir donné l'esprit et les moyens pour arriver à ce stade de connaissance, nous prions pour que nous restions fidèles à lui.

Nous exprimons toute notre gratitude à l'encadreur Me : DOULACH. M. pour l'effort fourni, les conseils prodigués, sa patience et sa persévérance dans le suivi.

Nous adressons également nos remerciements, à tous nos enseignants du département de Science de matériaux de l'université d'AMAR THELIDJI, qui nous ont donné les bases de la science.

Nous remercions très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien accepter de juger ce travail.

Nos remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

Liste de figure	I
Liste de tableau	III
Liste des abréviations	IV
Introduction général	01
Partie I : Etude Bibliographique	
I- Capteurs électrochimiques	03
I-1 Les différents types de capteurs électrochimiques	03
I-1-1 Capteurs conductimétriques	03
I-1-2 Capteurs potentiométriques	04
I-1-3 Capteurs ampérométriques	05
I-2 Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) appliquées à la détection électrochimique	06
I-2-1 Intérêt des ECMs	06
I-2-2 Elaboration de couches minces par électrodéposition	07
I-2-3 Fonctionnalisation chimique d'électrodes à base de cobalt	07
I-3 Détection électrochimique de l'acide acétylsalicylique	08
I-3-1 l'acide acétylsalicylique	08
I-3-2 Les rôles physiologiques de l'acide acétylsalicylique	09
I-3-3 Mécanisme d'oxydation de l'acide acétylsalicylique	09
I-3-4 Détection électrochimique de l'acide acétylsalicylique sur les ECMs	10
I-4 Validation d'une méthode analytique	10
I-4-1 Limite de détection et de quantification	11
A) Limite de détection	11
B) Limite de quantification	11
I-4-2 Fidélité (précision)	11
I-4-3 Sensibilité	12
I-4-5 Linéarité	12
I-4-6 Calcul du taux de recouvrement	12
I-5 Techniques électrochimiques de synthèse et de caractérisation des dépôts	13
I-5-1 Voltampérométrie cyclique (VC)	13
I-5-2 La chronoampérométrie	14
I-5-3 Voltamètre à vague carrée (SWV)	15

Partie II : Résultats et discussion

II-1 Produits chimiques et appareillages utilisés	17
II-1-1 Produits chimiques	17
II-1-2 Appareillage et montage électrochimique	17
II-1-2-1 Cellule électrochimique	18
II-1-2-2 Electrodes	18
II-2 Préparation des électrodes modifiées	18
II-2-1 Polissage et rinçage	18
II-2-2 Dépôts électrolytiques de Cobalt	19
II-2-3 Activation des dépôts électrolytiques de Co/Pt	19
II-2-4 Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée	19
II-4 Préparation des électrodes modifiées	20
II-4-1 Polissage et rinçage	20
II-4-2 Dépôts électrolytiques de Cobalt	20
II-4-3 Préparation des échantillons d'aspirine	20
II-5 Etude de comportement électrochimique du Co/Pt	20
II-5-1 Voltampérométrie cyclique de Co^{2+} sur l'électrode de Pt	20
II-5-2 Formation sous contrôle potentiostatique de films métalliques de cobalt	22
II-5-2-1 Caractérisation par chronoampérométrie	22
II-5-2-2 Calcul de e l'épaisseur du dépôt	22
II-6 Activation électrochimique de film de cobalt dans NaOH	23
II-7 Effet de Vitesse de Balayage	24
II-8 Calcul de la concentration surfacique (Γ)	25
II-9 oxydation électro catalytique de l'aspirine sur Co/Pt	25
II-10 Effet de Vitesse de Balayage	26
II-10-1 Effet de Vitesse de Balayage en présence d'ASA de Pt	26
II-10-2 Effet de Vitesse de Balayage en présence d'ASA de Co/Pt	27
II-11 Mécanisme d'oxydation du l'acide acétylsalicylique sur l'électrode modifiée	28
II-12 Etude chrono-ampérométrique de Co/Pt	28
II-12-1 Détermination de coefficient de diffusion (D) de l'aspirine	39
II-12-2 Détermination la constante catalytique (k_{cat})	30
II-12-3 Performances analytiques du capteur	30
II-13 Effet de la Concentration	31
II-14 Dosage de l'aspirine dans les formulations pharmaceutiques	32

Conclusion générale	33
Références	35

Liste des figures

Figure I-1 Schéma de principe des mesures conductimétrique	4
Figure I-2 Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la Surface de l'électrode indicatrice	4
Figure I-3 Schéma d'un montage de détection par ampérométrie	5
Figure I-4 Formule plane de la molécule d'acide acétylsalicylique ou aspirine	9
Figure I-5 Mécanisme d'oxydation de l'aspirine	9
Figure I-6 Voltampérométrie cyclique. (a): forme du potentiel imposé ($E = f(t)$), (b): réponse en courant $I = f(E)$	13
Figure I-7 Réponse en courant au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie	15
Figure I-8 Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée	16
Figure I-9 Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée	16
Figure II.1 photographie de la chaine de mesure électrochimique	17
Figure II-2 Cellule de mesure électrochimique	18
Figure II-3 Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en platine massif L'électrolyte est composé de 2 mM CoSO_4 et de 0,05 M de H_3BO_3 (pH 5.25) à 50 mVs^{-1}	21
Figure II-4 Courbe de chronoampérométrie de platine dans une solution contenant CoSO_4 2mM et H_3BO_3 (0.05M, pH 5.25) à potentiel -1.2V	22
Figure II-5 Voltamogrammes cycliques successifs de Co/Pt lors de l'activation Electrochimique dans Na OH (0.1M) à vitesse de balayage 50 mV/s	23
Figure II-6 Voltamogrammes cyclique de Co/Pt à différents vitesse de balayage ($10\text{-}150 \text{ mVs}^{-1}$) dans Na OH (0.1 M)	24
Figure II-7 variation de I_{pa} en fonction de vitesse de balayage	24
Figure II-8 Voltamogrammes cycliques du Pt et Co/Pt dans NaOH (0.1 M) en absence et en présence de ASA (5 mM) à 50 mVs^{-1}	25
Figure II-9 Voltamogrammes de Pt à différentes vitesse de balayage ($v = 5\text{-}300 \text{ mVs}^{-1}$) Dans Na OH (0.1M) en présence d'Aspirine 0.5mM	26
Figure II-10 (A) variation de I_{pa} en fonction de vitesse de balayage. (B) variation de I_{pa} en fonctionde la racine de vitesse de balayage.	26

Figure II-11 Voltamogrammes de Co/Pt à différentes vitesses de balayage ($v = 5-300 \text{ mVs}^{-1}$) Dans Na OH (0.1M) en présence d'ASA (5 mM)	27
Figure II-12 variation de I_{pa} en fonction de vitesse de balayage. (B) variation de I_{pa} en fonction de la racine de vitesse de balayage.	27
Figure II-13 Mécanisme d'oxydation de l'aspirine sur l'électrode modifiée Co/Pt en milieu NaOH	28
Figure II-14 Chronoampérogrammes de Pt (A) et de Co/Pt (B) en absence et en présence de l'aspirine (0.5 mM)	29
Figure II-15 Courbes de variation de courant en fonction de $t^{-1/2}$ pour (A) l'électrode de Pt et (B) l'électrode de Co/Pt en présence de ASA (0.5mM)	29
Figure II-16 Courbes de variation de rapport I_{cat}/I_L en fonction de $t^{1/2}$ pour l'électrode de Pt (A) et Co/Pt (B) en présence de ASA (0.5 mM)	30
Figure II-17: Voltamogrammes à vague carrée obtenus dans NaOH (0.1 M; pH ~ 12.4) contenant des concentrations croissantes d'aspirine sur l'électrode de Pt (A) et Co/Pt (B)	31
Figure II-18 Courbes d'étalonnage obtenues pour le dosage de l'aspirine sur l'électrode de Pt (A) et Co/Pt(B)	31

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Mise au point des électrodes modifiées pour la détection électrochimique de l'aspirine	10
Tableau I-2 : les voltamogrammes cycliques obtenus dans le cas des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible	14
Tableau II-1 : Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale	17
Tableau II-2 : composition chimique de médicament à base d'ASA analyse	20
Tableau II.3 : répétabilité de la mesure de sensibilité évaluée à partir de cinq essais	32

Liste des abréviations et Symboles

Abréviations

ASA : acide acétylsalicylique.
DRX : diffraction de rayon X.
DPV : Voltampérométrie impulsionnelle différentielle
ECS : Electrode au Calomel Saturé.
ECMs : Les électrodes chimiquement modifiées.
MEB : Microscope Electronique à Balayage.
SWV: Voltamètre à vague carrée.
VC : Voltampérométrie Cyclique.
LOD : limite de détection.
LOQ : limite de quantification.

Symboles

A : surface d'électrode.
D : coefficient de diffusion.
F : la constante de Faraday.
I_p : intensité du pic.
I : intensité de courant.
I₀: courant d'échange.
I_c: courant capacitif.
I_F : courant faradique.
k_{cat} : constante catalytique.
k : constante de vitesse
M : est la masse molaire de l'élément.
n : le nombre d'électrons échangés.
ρ : la masse volumique.
Q : la charge totale.
Q : quantité de charge.
S : la surface de dépôt.
T : Température.
t : Temps.
TR%: taux de recouvrement.
η: surtension.
Γ : concentration surfacique.

Introduction générale

La recherche d'une amélioration des propriétés électrocatalytiques des électrodes vis-à-vis des réactions électrochimiques par immobilisation d'un catalyseur au voisinage de l'électrode se développe au rythme de l'apparition des nouveaux matériaux, conducteurs ioniques, conducteurs électroniques ou semi-conducteurs dont disposent les électrochimistes [1].

La modification de la surface d'électrodes par des couches minces métalliques ou oxydes métalliques possédant des propriétés catalytiques, connaît un intérêt grandissant pour l'électronique moléculaire, les systèmes d'analyse et la catalyse [2].

Les procédés d'élaboration des couches minces par voie électrochimique sont connus depuis plus d'un siècle. L'électrodéposition permet la croissance, à température et atmosphère ambiantes c'est-à-dire sous les conditions douces, de films uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique à quelques millimètres et sur de grandes surfaces (régulières ou non). Leur domaine d'application est très varié; en effet leur utilisation passe du domaine des revêtements métalliques, à leur utilisation dans le monde de la microélectronique [2], de l'électrocatalyse et de nos jours dans les nanotechnologies.

Ce mémoire est consacré à l'étude fondamentale dans le domaine de l'élaboration des films catalytiques, plus précisément des films de cobalt électrodéposés sur une électrode de platine. L'application sera développée dans le domaine de l'électroanalyse pour la détection des molécules organiques à intérêt pharmaceutiques et plus particulièrement l'aspirine.

Ce manuscrit s'articule principalement autour de trois chapitres :

Le Partie I est dédié à la présentation des types de capteurs électrochimiques et leurs principes de fonctionnement. Nous exposerons ensuite les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) et leurs intérêts dans électroanalyse. Nous enchaînerons ensuite par les principes de fonctionnement des capteurs à base de cobalt en vue de leurs utilisations comme capteurs électrochimiques. Une synthèse bibliographique sur la détection électrochimique de cette molécule sur différentes électrodes modifiées et leurs mécanismes d'oxydation clôtureront ce Partie.

La deuxième partie a été consacrée essentiellement aux conditions et différentes techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration de films catalyseurs et leurs applications en électroanalyse .ensuite l'interface modifiée sera d'abord appliqué à l'oxydation de l'aspirine dans des solutions modèles, afin de déterminer les performances analytiques du capteur (seuil de détection, domaine de linéarité, sensibilité etc...). A la fin de cette partie, nous présenterons les performances du capteur appliqué à l'analyse de l'aspirine dans les formulations pharmaceutiques (médicaments).

Partie I étude bibliographique

I- Capteurs électrochimiques

Plusieurs méthodes de détection électrochimique existent, et leurs caractéristiques sont étudiées pour pouvoir en distinguer leurs atouts. La diminution du seuil de détection offre un intérêt dans la détection des plus faibles concentrations de molécules cibles. La médecine et l'environnement sont des domaines qui cherchent à repousser cette frontière et améliorer au mieux les performances des capteurs pour répondre à leurs différents besoins dans l'analyse des échantillons. La sensibilité des capteurs est un autre paramètre important dans les applications analytiques et correspond à une variation du signal significative correspondant à la modification de concentration d'une espèce détectée. La sélectivité trouve son importance dans la détection d'une espèce cible en présence d'un groupe d'espèces. Il est essentiel en matière de détection de s'assurer que le signal observé est uniquement dû à la présence de l'espèce visée. Un capteur électrochimique se doit d'être reproductible. Il doit offrir une même réponse en détection pour des mesures répétées. Ce paramètre est à mettre en lien avec l'exactitude, qui correspond à l'accord du signal observé et la concentration réelle de l'espèce en solution.

I-1 Les différents types de capteurs électrochimiques

I-1-1 Capteurs conductimétriques

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

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

Où G est la conductance (S ou Ω^{-1}), K la conductance spécifique du corps (S/cm), A la surface de sa section (cm^2) et l sa longueur (cm).

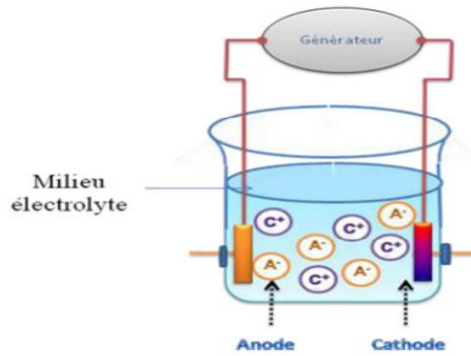


Figure I-1 Schéma de principe des mesures conductimétriques

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 [3].

I-1-2 Capteurs potentiométriques

Ces capteurs mesurent la différence de potentiel à courant nul, présente entre deux électrodes plongées dans une solution : l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence.

la réponse du capteur suit la loi de Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \frac{A(ox)}{A(red)} \quad \text{Eq. I.2}$$

Avec E la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de travail et la solution (en V), E₀ le potentiel standard de l'espèce dosée (en V), R la constante des gaz parfaits (en J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température en solution (en K), n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday (en C/mol) et A l'activité de l'espèce.

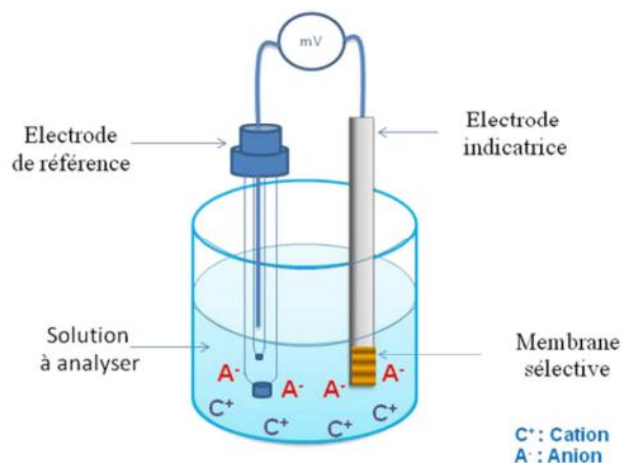


Figure I-2 Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la Surface de l'électrode indicatrice.

Ces électrodes peuvent être utilisées pour un dosage de CO_2 , pH, ions (nécessite une membrane). L'électrode de référence la plus utilisée est en verre, saturée en calomel. Des exemples d'élaboration d'électrodes de Pb(II) [4], et de Cu(II) [5] ont déjà été proposés par fonctionnalisation de dispositifs potentiométriques par des films organiques permettant la complexation sélective du micropolluant considéré à la surface de l'électrode.

Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse, simple d'utilisation et rapide, cependant elle est peu sensible et manque de reproductibilité.

I-1-3 Capteurs ampérométriques

Un capteur ampérométrique fonctionne par oxydation ou réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. On applique à cette dernière une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence. Le courant d'oxydation ou de réduction mesuré sur une troisième électrode, l'électrode auxiliaire, est directement proportionnel à la concentration de l'espèce étudiée [6]. Ce capteur est grandement répandu dans le domaine de l'électroanalyse.

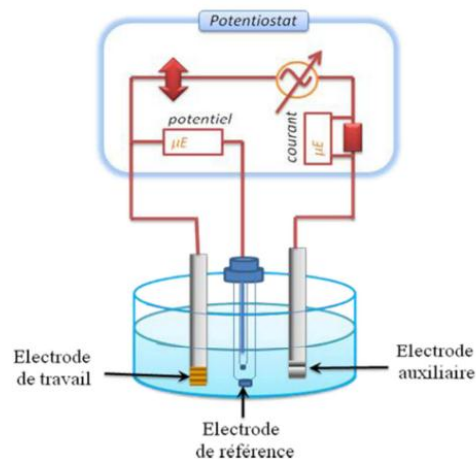


Figure I-3 Schéma d'un montage de détection par ampérométrie

Nous avons orienté notre thèse vers ce type de capteurs. En effet, ceux-ci présentent les deux caractéristiques essentielles que l'on attend d'un capteur dans le domaine de l'électroanalyse. Ils sont sélectifs en termes d'espèces puisque le niveau de surtension permet de discerner une espèce caractérisée par ce potentiel. Ils permettent également de quantifier les espèces cibles avec une assez bonne précision et pour des seuils de détection assez bas. L'utilisation de ces capteurs est associée à un protocole analytique reposant sur une technique électrochimique ampérométrique pour laquelle le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que le manipulateur pourra choisir.

I-2 Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) appliquées à la détection électrochimique

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique-inorganique, etc.).

Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [7] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe rédox, catalyseur, photo-sensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [8] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques. Ces travaux ont permis de mettre en évidence cette modification sur la réponse électrochimique des ECMs fabriquées.

I-2-1 Intérêt des ECMs

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Ces derniers temps, différentes stratégies ont été employées pour la modification de l'électrode. Pour autant, les motivations sont communes : (i) l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité de la mesure électrochimique, (ii) la réduction des problèmes d'adsorption des produits d'oxydation à la surface de l'électrode (iii) la prévention de réactions indésirables rivalisant cinétiquement avec les réactions ciblées. Sans oublier les motivations d'ordre économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques. Pour ces raisons, les électrodes chimiquement modifiées sont largement décrites comme des outils analytiques sensibles et sélectifs et sont adoptées dans différents domaines d'application : analyse en biologie clinique, suivi des procédés agroalimentaires, contrôle de l'environnement...

I-2-2 Elaboration de couches minces par électrodéposition

L'électrodéposition de couches minces est une alternative au procédé de dépôt sous vide, comme la pulvérisation cathodique, dépôt par plasma, ou par dépôt chimique en phase vapeur. Ses principaux avantages sont, la déposition peut avoir lieu à température ambiante et à pression d'atmosphère et des propriétés de couches minces peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres d'électrodéposition.

Cette méthode de croissance de couches minces par électrodépôt, découverte par Faraday en 1833, est une technique actuellement utilisée dans de nombreux procédés de revêtement de surface. Ses applications s'étendent de la déposition d'une couche de protection contre la corrosion sur de grandes surfaces, à la déposition de couches minces pour l'industrie de la microélectronique. Actuellement, cette technique a de nombreuses applications dans divers domaines : stockage et conversion de l'énergie (piles et accumulateurs) , Composants électroniques (condensateurs, écrans, stockage d'informations), Synthèse électrochimique et réacteurs (électrosynthèse), électrochimie environnementale (électro dégradation), catalyse (photocatalyse et électrocatalyse) et dans le domaine de l'analyse électrochimique (capteur et biocapteur électrochimique)

I-2-3 Fonctionnalisation chimique d'électrodes à base de cobalt

Le cobalt est un catalyseur électrochimique puissant qui permet de diminuer le potentiel d'oxydation d'électrolyse d'espèces en solution.

Les matériaux à base de cobalt ont été amplement étudiée dans divers champs d'applications : pour les dispositifs magnétorésistifs [9], les films électrochromes [10], le stockage et conversion de l'énergie [11], la catalyse hétérogène [12] et l'électroanalyse [13]. Elle est également considérée dans la détection électrochimique des petites molécules organiques et inorganiques, en tant que médiateur d'électrons dans les capteurs ou biocapteurs électrochimiques [14]. Dans ce dernier domaine, plusieurs électrodes modifiées par un film de Co et oxydes de cobalt ($\text{Co}_x \text{O}_y$) pour la détection biologique et environnementale ont été élaborées [15]. Ils ont constaté que le processus électrocatalytique sur ces électrodes implique la formation des couples redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et ou $\text{Co}^{\text{VI}}/\text{Co}^{\text{III}}$, agissant comme des médiateurs de transfert d'électrons entre la surface d'électrode et la molécule ciblée (analyte). par exemple, le biocapteur électrochimique à insuline de Habibi et al a recours à une électrode de céramique de carbone modifiée par film d'hydroxyde de cobalt, ce qui permet la réalisation d'un capteur présentant une excellente sélectivité et sensibilité sachant que le dispositif peut

détecter l'insuline dans des gammes de concentration allant de 0.5 à 15 nM avec un seuil de détection de 0.11 nM [16].

De plus, l'augmentation du nombre de sites électroactifs tels que les joints de grain ou les défauts cristallins permettent de diminuer le potentiel d'oxydation de la surface de l'électrode modifiée et donc l'électro-oxydation de l'analyte pourrait se faire à plus faible potentiel. Une étude a également été réalisée sur l'oxydation de l'acide ascorbique en fonction des morphologies du cobalt formé sur le carbone vitreux [17]. Cette étude révèle que le cobalt dispersé sur le substrat sous forme des particules est plus actifs pour l'oxydation de l'acide ascorbique. Par contre, La formation d'un film compact et épais mène à bloquer le transfert électronique entre l'acide ascorbique et l'électrode et donne par conséquent une faible activité électrocatalytique.

Par ailleurs, l'augmentation de la sensibilité de l'électrode, qui est très dépendantes de la surface spécifique et de la porosité du matériau [18], nécessite de préparer des particules de très petite taille. De ce fait, les nanoparticules d'oxyde de cobalt sont même apparues comme étant un matériau intéressant dans la détection électrochimique. Plusieurs travaux ont décrit la possibilité de modifier des électrodes avec des nanoparticules de cobalt ou oxyde de cobalt afin de détecter des molécules organiques à des faibles concentrations, tels que le glucose [19], les acides aminés [20], le peroxyde d'hydrogène [21], l'aspirine [22] et le méthanol [23].

I-3 Détection électrochimique de l'acide acétylsalicylique

I-3-1 l'acide acétylsalicylique

L'aspirine est l'un des médicaments les plus connus, les plus courants et les plus populaires. A l'échelle mondiale, cela représente plus de 35 000 tonnes ou 100 milliards de comprimés consommés par an ! Pourtant, on dit souvent que si elle était découverte de nos jours, elle n'obtiendrait pas l'autorisation de mise sur le marché nécessaire à un médicament pour être commercialisé, eu égard à ses effets secondaires.

Aspirine vient du nom commercial qui désignait le premier médicament dont le principe actif était l'acide acétylsalicylique (« Aspirine » en allemand, médicament mis sur le marché en 1899). Le nom chimique de cette molécule est l'acide 2-(acétyloxy) benzoïque (voir structure figure I-4).

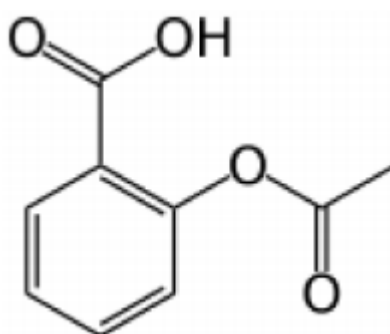


Figure I-4 Formule plane de la molécule d'acide acétylsalicylique ou aspirine

I-3-2 Les rôles physiologiques de l'acide acétylsalicylique

L'acide acétylsalicylique joue plusieurs rôles dans l'organisme, notamment grâce à ses propriétés hydrolysées, l'aspirine intervient dans l'hémostase à plusieurs niveaux, de la thromboxane, de la plaquettaire, il est fortement fixé aux protéines plasmatiques et en particulier à l'albumine.

I-3-3 Mécanisme d'oxydation de l'acide acétylsalicylique

L'aspirine est l'ester salicylé de l'acide salicylique ($Pk_a = 3.5$) son oxydation a été étudiée sur différents électrodes modifiées [24] l'hydrolyse de l'aspirine conduit à la formation de l'acétate et l'acide salicylate. La figure I illustre le mécanisme de cette réaction :

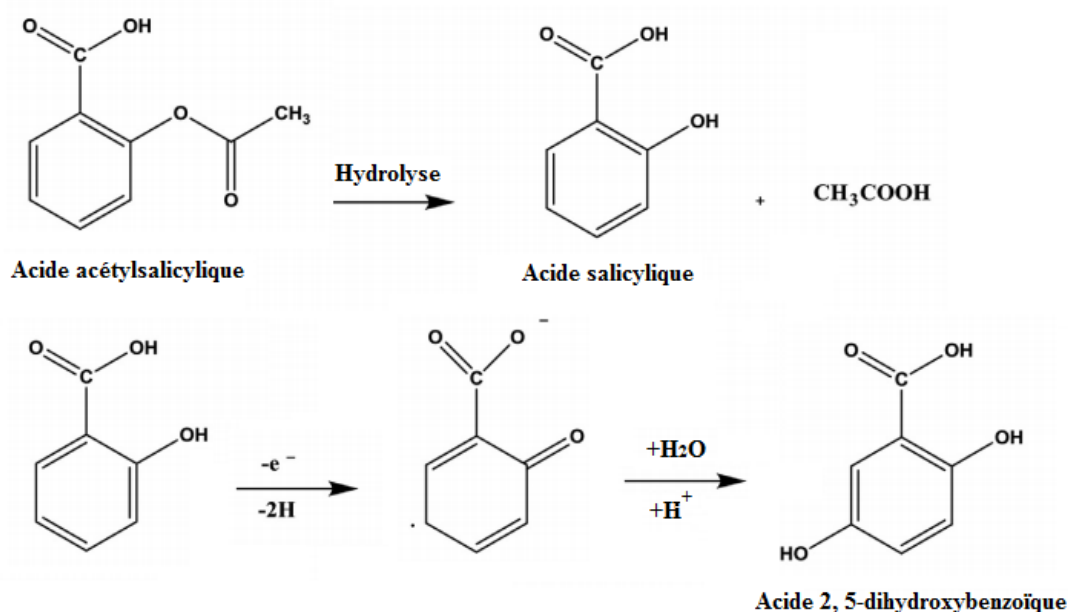


Figure I-5 Mécanisme d'oxydation de l'aspirine

I-3-4 Détection électrochimique de l'acide acétylsalicylique sur les ECMs

Les surdoses de l'aspirine conduit à un maux de têtes, et des vertiges puis des vomissements, mais a haut dose 10-20 comprimé par jour elle est mortelle.

Il est couramment utilisé comme analgésique antipyrétique, agent anticlotting et réducteur d'inflammation, de plus il est largement utilisée pour le traitement du cancer.

Un grand nombre de techniques peut être utilisé pour quantifier l'aspirine spectrofluorimétrique , potentiel métrique , spectrophotométrique , technique fluorescents , analyse d'injection de flux, analyse d'injection par lots,mais les méthodes électro analytique et plus précisément la voltammétrie et l'ampérométrie, se développent et deviennent de plus en plus populaires. Ces méthodes peuvent offrir une analyse simple et rapide avec une sensibilité plus élevée. Plusieurs travaux ont été consacrés au développement des électrodes par modification chimique de surface, pour améliorer la sélectivité et la sensibilité de la détection électrochimique du l'aspirine. Le tableau I. regroupe quelques électrodes modifiées destinées à la détection électrochimique de l'aspirine.

Tableau I-1 Mise au point des électrodes modifiées pour la détection électrochimique de l'aspirine.

Electrode Modifiée	Méthode	Gamme de Lin alité (μM)	LOD (μM)	Sensibilité (μM)	Reference
Ni(OH) ₂ /Ni	CV	200-7000	48	0.336	[25]
Co/Al	SWV	0.1-200	0.2	0.400	[26]
MWCNT-ACS	SWV	40-60	3.77	0.814	[27]
RuO–RuCN	CV	0.01-5000	0.02	-	[28]
BDD	DPV	10-80	1.02	12.86	[29]

I-4 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. 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-4-1 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 .LOD est calculée selon :

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

où σ 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 [30]. 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 :

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

I-4-2 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 (σ) des résultats d'essais et la moyenne (m) des réponses observées [31].

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

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 . 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) Réplicabilité

La réplicabilité est une mesure de la variation des résultats pour des échantillons traités de la même façon à l'intérieur de séquences d'analyse différentes, c'est-à-dire que les échantillons doivent être analysés en variant au moins l'un des paramètres suivants : la journée d'analyse (*pendant un intervalle de temps donné*), l'analyste ou l'instrument .

C) 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 .

I-4-3 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 . 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-4-5 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.

I-4-6 Calcul du taux de recouvrement

L'exactitude doit être indiquée en termes de taux de recouvrement d'une quantité connue de substance ajoutée à l'échantillon, ou en termes de différence entre la moyenne obtenue et la valeur conventionnellement vraie, avec les intervalles de confiance correspondants [32].

Le taux de recouvrement (TR) est calculé par la formule suivante :

$$TR (\%) = \frac{\text{concentration en analyt retrouvée}}{\text{concentration en analyt préparée}} \times 100 \quad \text{EqI. 7}$$

La méthode de dosage de l'analyte sera dite exacte si le taux de recouvrement moyen calculé est compris entre 98 % et 102% [33].

La fidélité de la méthode de dosage sera jugée satisfaisante si pour l'évaluation de la répétabilité, on trouve un CV inférieur ou égale à 2% [32].

I-5 Techniques électrochimiques de synthèse et de caractérisation des dépôts

Pour l'étude de la réponse d'un système électrochimique vis-à-vis d'une perturbation électrique, plusieurs techniques électrochimiques sont disponibles. Dans la suite de cette étude, quatre techniques sont utilisées ; la voltamètre cyclique, la chronoampérométrie, la voltamètre à vague carré et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

I-5-1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est une des techniques électrochimiques les plus largement utilisées. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps courte (cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène ou encore des processus d'adsorption). Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel linéaire aller-retour entre deux bornes de potentiel E_i et E_f de façon cyclique à une vitesse bien définie, comme montré sur la figure I.6.

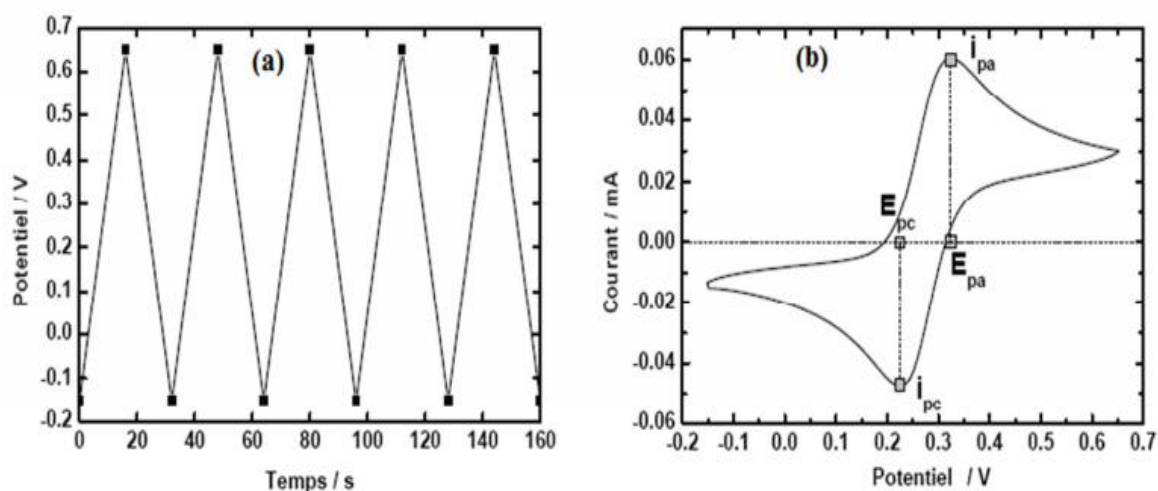


Figure I-6 Voltampérométrie cyclique. (a): forme du potentiel imposé ($E = f(t)$), (b): réponse en courant $I = f(E)$.

L'allure des voltammogrammes cycliques informe sur les caractéristiques des systèmes étudiés. Le tableau I.2 présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans le cas des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible.

Tableau I-2 : les voltammogrammes cycliques obtenus dans le cas des systèmes réversible, quasi-réversible et irréversible.

	le cas d'une espèce en solution	le cas l'espèce adsorbée à la surface	Allures de voltamogramme cyclique
Système réversible	le potentiel $E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{C^*_{ox}}{C^*_{red}}$	le potentiel $E = E_{1/2} + 1.109 \frac{RT}{nF}$	
	le courant $I_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} A n^{3/2} D^{1/2} C^* \nu^{1/2}$	le courant $I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma \nu$	
Système irréversible	le potentiel $E_p = E^\circ - \frac{RT}{anF} \left[0.78 + \ln \left(\frac{D^{1/2}}{K^\circ} \right) + \ln \left(\frac{anFV}{RT} \right)^{1/2} \right]$	le potentiel $E_p = E^\circ + \frac{RT}{anF} \ln \left(\frac{RTK^0}{anFv} \right)$	
	le courant $I_p = 0.4958F \left(\frac{aF}{RT}\right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C^* \nu^{1/2}$	le courant $I_p = \frac{aF^2}{4RT} A \Gamma \nu$	
Système quasi-réversible	Dans le cas où Λ est supérieur à 15, le système réversible. Lorsque Λ est inférieur $10^{-2(1+\alpha)}$, le système irréversible. $\Lambda = K^0 / \left(D_{ox}^{(1-\alpha)} - \frac{F D_{red}^\alpha}{RT} v \right)^{1/2}$		

I-5-2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. La chronoampérométrie est largement utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion des espèces électro-actives. En effet, si le cas d'une réaction d'oxydation dont la cinétique est contrôlé par la diffusion (Figure I.7), il est possible de voir que le courant dû à la réaction atteint sa valeur maximale dès le début de la mesure. Le courant tend ensuite à diminuer de façon exponentielle, cette diminution du courant ralentit peu à peu jusqu'à atteindre une valeur quasi stationnaire.

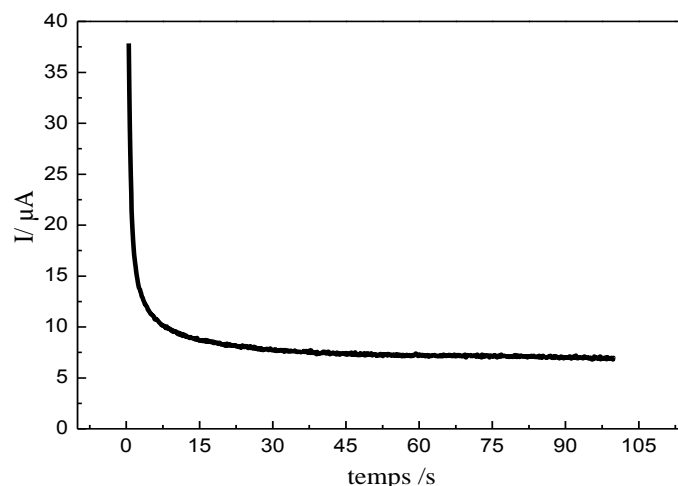


Figure I-7: Réponse en courant au cours du temps lors d'une mesure de chronoampérométrie. La variation de courant en fonction du temps est exprimée selon l'équation de Cottrell suivante (Eq. I.8) [34] :

$$I = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Eq. I. 8}$$

où n est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction.

F est la constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$)

A est la surface de l'électrode (cm^2)

C est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm^{-3})

D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

La chronoampérométrie peut être utilisée aussi pour déterminer la constante de taux catalytique (k_{cat}) en utilisant la relation suivante [35] :

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2}(k_{cat}Ct)^{1/2} \quad \text{Eq. I. 9}$$

où : I_L est le courant mesuré en absence de l'analyte (A).

I_{cat} est le courant mesuré en présence de l'analyte (A).

C est la concentration de l'analyte dans la solution (mol cm^{-3}).

k_{cat} est la constante de taux catalytique ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

I-5-3 Voltamètre à vague carrée (SWV)

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 ΔE . Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion (I_1) et avant l'impulsion suivante (I_2).

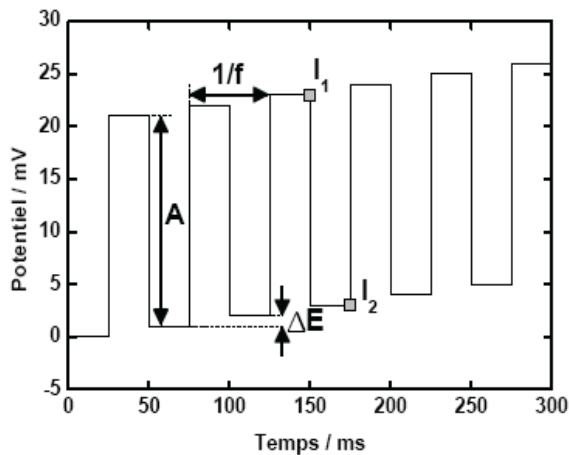


Figure I-8 : Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée

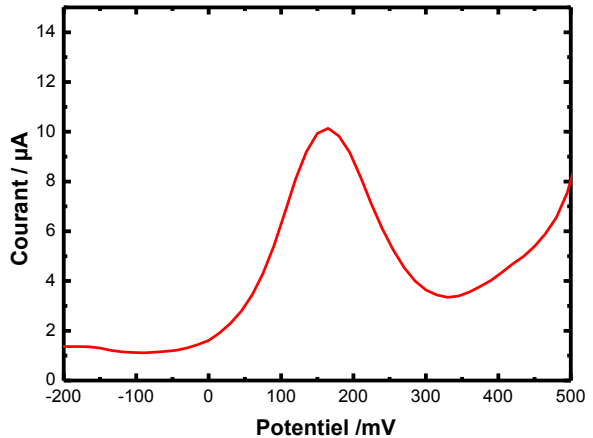


Figure I-9: Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée

Sur la figure I.8, nous pouvons voir comment varie le potentiel en fonction du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée. De manière générale, la différence $\Delta I = I_1 - I_2$ est tracée en fonction de $E + A/2$, où E est le potentiel du début de la vague. Un exemple se trouve sur la figure I.9.

Il est possible de faire varier plusieurs paramètres pour une mesure de voltammétrie à vague carrée. Tout d'abord, il faut fixer les potentiels de bornes comme pour la voltammétrie cyclique. Ensuite, il faut optimiser les paramètres de vague, l'amplitude A , le pas de potentiel ΔE et la fréquence de la vague f . Les paramètres d'échantillonnage lors de la voltammétrie à vague carrée sont une amplitude de 20 mV, un pas de potentiel de 5 mV et une fréquence de 25 Hz.

Pour la voltammétrie 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 voltammétrie 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.

Partie II : Résultats et discussion

II-1 Produits chimiques et appareillages utilisés

II-1-1 Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés dans notre étude sont listés dans le tableau I.4 ci-dessous :

Tableau II-1 Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Type de produit	Nom du produit	Formule brute	Producteur
Sel précurseurs	Cobalt (II) sulfate hexahydraté	CoSO ₄ , 6H ₂ O (99%)	Merck
Électrolyte	Acide Borique	H ₃ BO ₃ (99.5%)	Fluka
Support	Acide hydrochlorique	HCl (99%)	Fluka
	Acide Sulfurique	H ₂ SO ₄ (98.7%)	Merck
	Hydroxyde de Sodium	NaOH (99%)	Fluka
Analytes	Acide acétylsalicylique	C ₉ H ₈ O ₄ (100%)	Cheminova

II-1-2 Appareillage et montage électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques, la voltammétrie cyclique, voltamétrie cyclique à vague carré et la chronoampérométrie sont basées sur le montage expérimental de la figure I.6. Ce dernier est composé d'un potentiostat/Galvanostat (modèle PGZ402 de marque Radiometer Analytical) piloté par le logiciel VoltaMaster 4, et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes.



FigureII-1: Photographie de la chaîne de mesures électrochimiques

II-1-2-1 Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique en verre, de volume 50 ml, à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une contre-électrode (CE). La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée des trois électrodes. Il est important en effet, afin d'assurer une densité de courant homogène à l'électrode de travail et de minimiser le phénomène de la chute ohmique, de maintenir aussi proche que possible l'électrode de travail et l'électrode de référence.

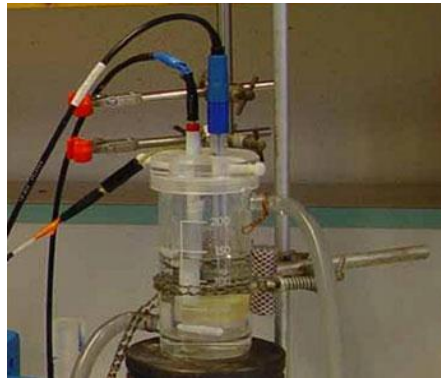


Figure II-2 Cellule de mesures électrochimique

II-1-2-2 Electrodes

- **Electrode de travail (ET):** l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est un disque de platine d'une surface 0.0314 cm^2 , enrobée dans une résine époxy.
- **Electrode de référence (ER) :** les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS; $E = 0.242 \text{ V /ENH}$ à 25°C).
- **Electrode auxiliaire (CE) :** Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un fil de platine de d'une aire de 0.52 cm^2 . La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

II-2 Préparation des électrodes modifiées

Avant toute manipulation électrochimique, les électrodes sont polies, rincées et activées. Trois protocoles de préparation sont décrits.

II-2-1 Polissage et rinçage

La première étape de préparation de l'électrode de platine est un polissage abrasif utilisant du carbure de silicium (Sic) sous filet d'eau, qui permet un renouvellement complet et efficace de

la surface de l'électrode. Cette étape est suivie d'un nettoyage électrochimique par une série de voltamètre cyclique de potentiel de -0.2 à 0.7 V dans 0.1M de H₂SO₄

II-2-2 Dépôts électrolytiques de Cobalt

Après polissage et rinçage, une déposition électrolytique de cobalt sur le disque de platine a été réalisée en mode potentiostatique dans une solution de CoSO₄ et H₃BO₃ (0.05M ; pH 5.25).

II-2-3 Activation des dépôts électrolytiques de Co/Pt

Après électrodéposition, le dépôt métallique est polarisé dans NaOH (0.1M ; pH 12.45) par une série de voltampérométrie cycliques (20 cycles), à une vitesse de 50 mV/s, dans l'intervalle de potentiel allant de -200 mV à 750mV. Cette étape est très importante, d'une part pour former autant que possible d'hydroxyde de cobalt, d'autre part pour atteindre une réponse de courant assez stable.

II-2-4 Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée

La relation entre la masse déposée et le courant est donnée par les lois de Faraday pour l'électrolyse : l'ensemble des transformations chimiques produites par un courant électrique est proportionnel à la charge totale passant à travers l'électrolyte et les masses des différents éléments libérés pendant l'électrolyse sont proportionnelles à leur poids atomique.

Expression de la masse de dépôt :

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \rho \cdot S \cdot e \quad \text{Eq. II. 1}$$

où m est la masse de métal déposé (g), M est le masse molaire de l'élément (g.mol⁻¹), I l'intensité du courant (A), t le temps de déposition (s), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), ρ la masse volumique (g.cm⁻³), S la surface de dépôt (cm²) et e l'épaisseur de dépôt (cm). On peut alors exprimer Q , la charge totale (en Coulombs) en fonction de l'épaisseur e

Comme : $Q = I \cdot t \quad \text{Eq. II. 2}$

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot S \cdot e}{M} \quad \text{Eq. II. 3}$$

Cette relation est très utile pour estimer, à partir de la surface du substrat, la quantité de courant limite à atteindre pour déposer une épaisseur e définie.

II-3 Préparation des électrodes modifiées

Avant toute manipulation électrochimique, les électrodes sont polies, rincées et activées. Trois protocoles de préparation sont décrits.

II-3-1 Polissage et rinçage

La première étape de préparation de l'électrode de platine est un polissage abrasif utilisant du carbure de silicium (SiC) sous filet d'eau, qui permet un renouvellement complet et efficace de la surface de l'électrode. Cette étape est suivie d'un nettoyage électrochimique par une série de voltamètre cyclique de potentiel de -0.2 à 0.7 V dans 0.1M de H₂SO₄

II-3-2 Dépôts électrolytiques de Cobalt

Après polissage et rinçage, une déposition électrolytique de cobalt sur le disque de platine a été réalisée en mode potentiostatique dans une solution de CoSO₄ et H₃BO₃ (0.05M ; pH 5.25).

II-3-3 Préparation des échantillons d'aspirine

Afin d'évaluer l'applicabilité de la méthode voltammétrique à vague carrée pour le dosage de l'aspirine (M= 180.157 ± 0.0021 g/mol) sur l'électrode Co/Pt dans les formulations pharmaceutiques, un médicament à base d'ASA a été analysé (Tableau II-2).

Tableau II-2: Composition chimique de médicament à base d'ASA analysé.

Médicament	ACEPRAL [®]
Composition par comprimé	Acide acétylsalicylique 500mg
Excipient	-
Lab. Fabricant	SAIDAL, Algérie

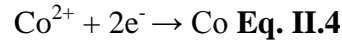
Cinq comprimés de ce médicament a été finement broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon. La solution mère (10⁻³ M) a été préparée en faisant dissoudre une quantité (2.1 mg) de la poudre obtenue dans 100 mL de NaOH (0,1 M; pH 12.48). Ensuite, des solutions d'essais à une concentration 500.0 µM en aspirine ont été préparées en diluant un volume bien défini de solution mère précédemment préparée avec le même solvant (NaOH 0.1 M).

II-4 Etude de comportement électrochimique du Co/Pt

II-4-1 Voltampérométrie cyclique de Co²⁺ sur l'électrode de Pt

Les courbes de voltampérométrie cyclique de la solution électrolytique en présence de Co²⁺, nous ont permis de déterminer les potentiels d'oxydoréduction des différents couples présents en solution et par suite de déterminer la faisabilité de la réaction, ainsi que les plages potentiellement utilisables pour effectuer le dépôt de cobalt.

La solution électrolytique utilisée pour le dépôt contient 2 mM de Co^{2+} et 0.05 M de H_3BO_3 comme électrolyte support, permettant le passage du courant dans la solution à cause de sa conductivité élevée. Dans un premier temps, nous avons déterminé la plage de potentiel de réduction de Co^{2+} en cobalt métallique dans nos conditions expérimentales. La réaction d'oxydo-réduction est :



La relation de Nernst associée à cette réaction est :

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} + \frac{0.06}{n} \times \text{Log}[\text{Co}^{2+}] \quad \text{Eq. II.5}$$

La courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée est présentée sur la Figure II.3.

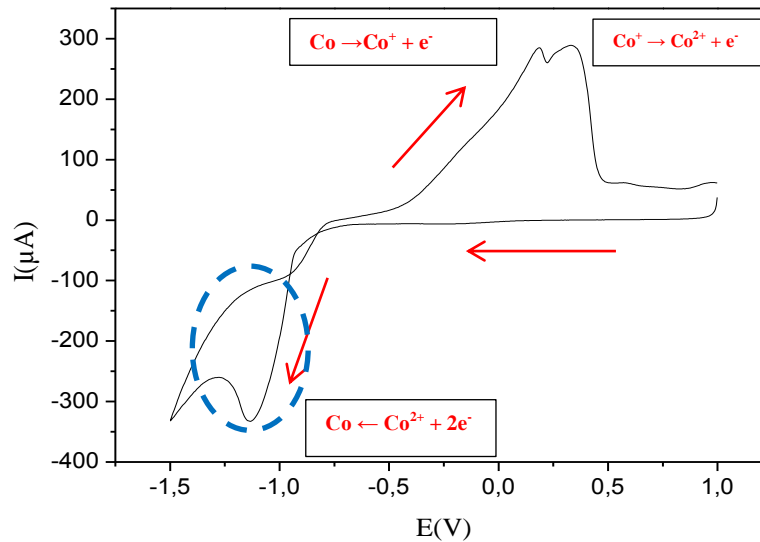


Figure II-3 Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en platine massif L'électrolyte est composé de 2 mM CoSO_4 et de 0,05 M de H_3BO_3 (pH 5.25) à 50 mVs^{-1} .

Lors du balayage des potentiels cathodiques (potentiels décroissants), on observe une vague de réduction aux environs de - 1.0 V/ECS. Cette réduction correspond à la réduction de Co^{2+} en Co° . Lors du balayage inverse des potentiels, deux pics d'oxydation au voisinage de 0.18 V et 0.34 V, correspondant respectivement à l'oxydation de film métallique de cobalt en Co^+ (**Eq. II.6**) alors que le deuxième pic est attribué à l'oxydation de Co^+ en Co^{++} (**Eq. II.7**).



II-4-2 Formation sous contrôle potentiostatique de films métalliques de cobalt

II-4-2-1 Caractérisation par chronoampérométrie

L'étude électrochimique précédente menée par voltammétrie cyclique nous a permis de choisir le potentiel applicable à l'électrode de platine pour l'électrodéposition du cobalt. Pour cela, nous avons choisi un potentiel de -1.2 V.

La durée de dépôt est fixée à 120 secondes et la réponse en courant-temps est représentée dans la figure II.4.

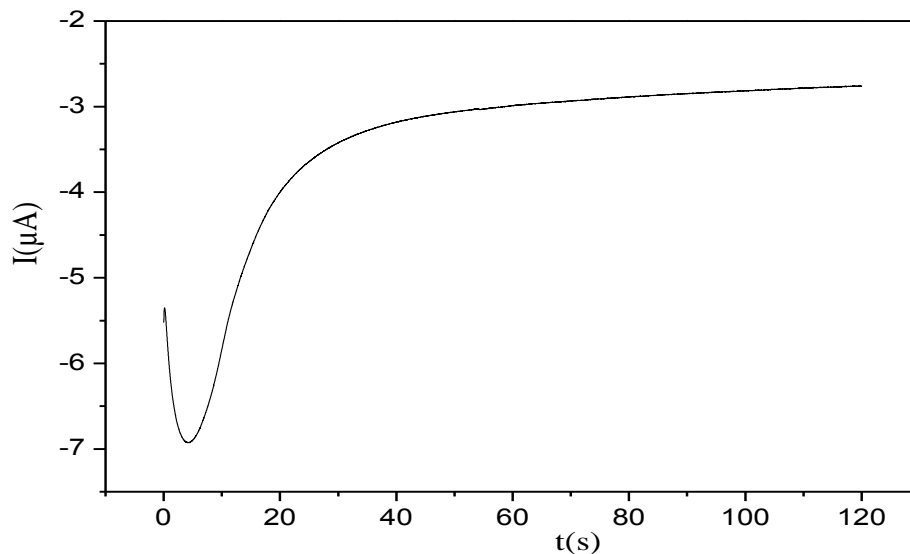


Figure II-4 Courbe de chronoampérométrie de platine dans une solution contenant CoSO_4 2mM et H_3BO_3 (0.05M, pH 5.25) à potentiel -1.2V.

On observe sur la courbe que le courant commence par une décroissance jusqu'à atteindre une valeur cathodique très intense qui correspond à la décharge de la double couche à l'interface, puis croît rapidement pendant quelques secondes. Ceci se traduit par la germination des grains de cobalt sur la surface du platine. On remarque ensuite, un ralentissement de la densité de courant qui se stabilise après une vingtaine de secondes qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film métallique formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell.

II-4-2-2 Calcul de l'épaisseur du dépôt

A partir de la quantité de charge ($Q_{\text{dép}}$), on peut calculer l'épaisseur du film métallique (e) du cobalt formé (Eq.II.1). La quantité de charge totale utilisée lors de l'électrodéposition, est obtenue en intégrant le courant par rapport au temps de la courbe $I = f(t)$ enregistrée sous contrôle potentiostatique à -1.2V et dans 10 mM de CoSO_4 . L'épaisseur du film métallique est égale à 14 μM

II-5 Activation électrochimique de film de cobalt dans NaOH

Après électrodéposition, le dépôt métallique est polarisé dans NaOH (0.1M ; pH 12.45) par une série de voltampérométrie cycliques (10 cycles), à une vitesse de 50 mV/s, dans l'intervalle de potentiel allant de -200 mV à 700mV. Cette étape est très un portante, d'une part pour former autant que possible d'hydroxyde de cobalt, d'autre part pour atteindre une réponse de courant assez stable.

Le voltamogramme obtenu est caractérisé par la présence lors du premier cycle de deux pics anodique intense au voisinage de 0.08 V et 0.13 V, correspondant respectivement à l'oxydation de film métallique de cobalt en hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Eq. II. 8) alors que le deuxième pic (au voisinage de 0.13V) est attribué à l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en oxyhydroxyde de cobalt CoOOH (Eq. II.9).

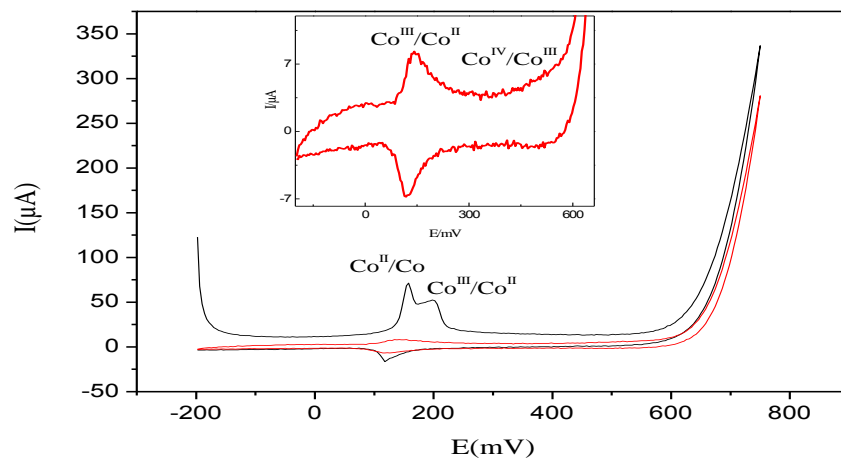
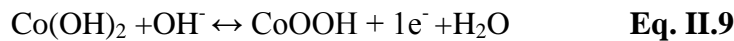
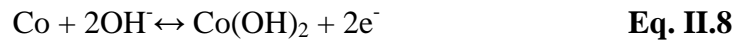
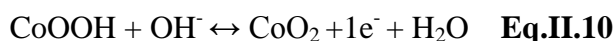


Figure II-5 Voltamogrammes cycliques successifs de Co/Pt lors de l'activation électrochimique dans Na OH (0.1M) à vitesse de balayage 50 mV/s.

Lors des cycles qui suivent, le balayage successif montre clairement la disparition de pic du système redox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}$ ainsi la diminution du pic d'oxydation et de réduction du système $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Ces résultats suggèrent que la surface de l'électrode Co/Pt est passivé par le film d'hydroxyde formé pendant le balayage de premier cycle.

En augmentant le nombre de cycle, les pics de courant anodique et cathodique de système $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ se stabilisent à 0.14 et 0.11V, respectivement après le 10^{ème} cycle. Au voisinage de 0.50 V, nous observons un entre système rédox correspondant à la transformation de CoOOH en CoO_2 selon l'équation suivante [13]:



II-6 Effet de vitesse de balayage

Une étude plus détaillée du transfert d'électron sur Co/Pt a été réalisée. Les courbes de voltammétrie cyclique ont été enregistrées à différentes vitesses de balayage (Figure II-6).

Deux systèmes redox peuvent être aisément observés : $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ et qui sont caractéristiques d'un système rapide car les potentiels ne varient pas avec la vitesse de balayage du potentiel. Le fait que l'intensité des pics des deux systèmes est proportionnelle à la vitesse de balayage, pourrait signifier que ces systèmes sont régis par un phénomène d'adsorption et non de diffusion.

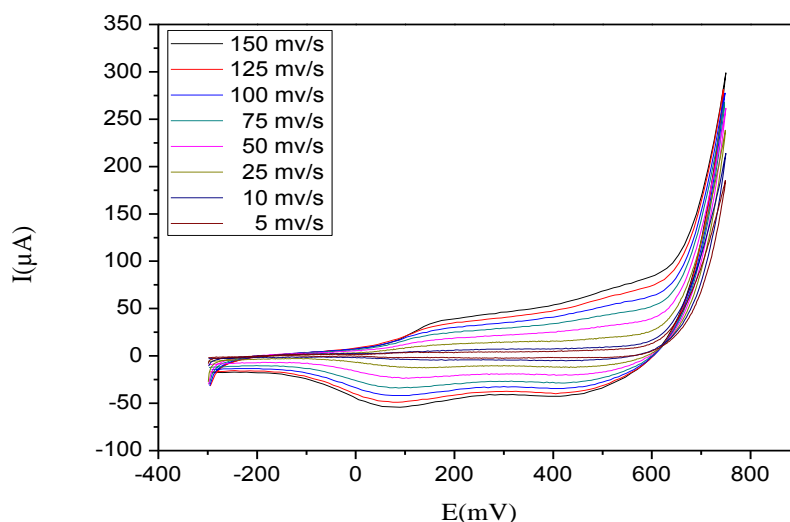


Figure II-6 Voltammogrammes cyclique de Co/Pt à différents vitesses de balayage (10 – 150 mVs⁻¹) dans Na OH (0,1M).

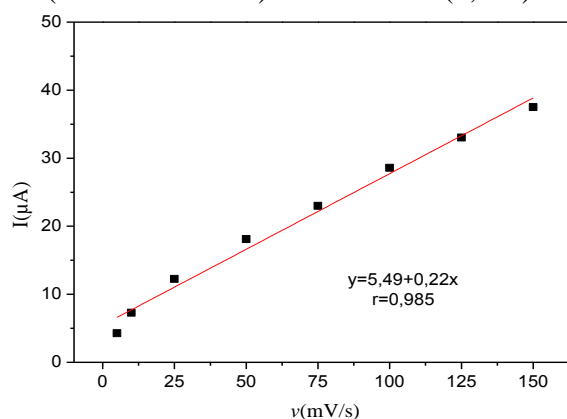


Figure II-7 variation de I_{pa} en fonction de vitesse de balayage

II-7 Calcul de la concentration surfacique (Γ)

A partir de cette étude, nous tentons de déterminer la concentration superficielle ($\Gamma_{\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}}$) qui décrit la quantité de l'espèce électro active ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$) adsorbée sur la surface de l'électrode de Co/Pt. En effet, la détermination de Γ est estimée par la valeur de la pente de la courbe $I_{\text{pa}} = f(v)$. Ainsi, la concentration surfacique de l'espèce rédox ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$) sur l'électrode Co/Pt est égale $7.52 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

II-8 oxydation électro catalytique de l'aspirine sur Co/Pt

La figure II-8 représente les voltammogrammes cycliques de Pt (Fig. II-8 A) et l'électrode modifiée Co/Pt (Fig. II.8 B) dans NaOH (0.1 M) en absence et en présence de l'aspirine (5 mM) enregistrée à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

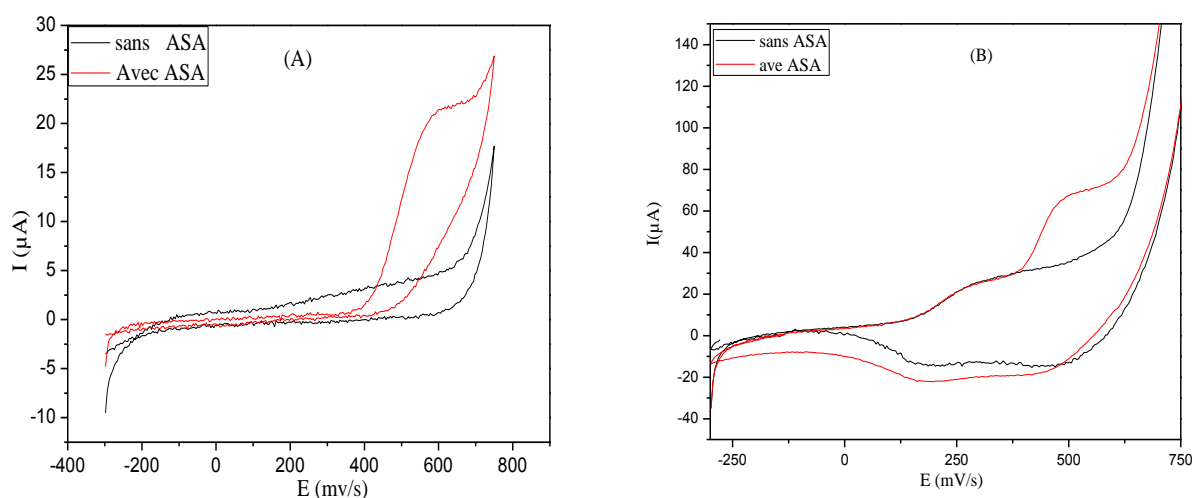


Figure II-8 Voltammogrammes cycliques du Pt et Co/Pt dans NaOH (0.1 M) en absence et en présence d'ASA (5 mM) à 50 mV s^{-1}

Sur l'électrode de Pt, une vague anodique correspondant à l'oxydation de l'aspirine est observée à potentiel de 0.60 V et une réponse de courant égale à $21.69 \mu\text{A}$. Aucun signal n'est observé lors du balayage retour, confirmant que le système est irréversible. Ces résultats sont en accord avec les données bibliographique [36].

Sur l'électrode modifiée Co/Pt, et en absence de ASA, deux pics anodiques assignés à la transformation électrochimique entre $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ (pic a_1) et $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ (pic a_2) sont respectivement observés à des potentiels de 0.13 V et 0.50 V. En présence de l'aspirine, une forte augmentation du pic a_2 relative à l'oxydation de l'aspirine. Le pic anodique (a_2) est observé vers 0.49 V, soit un déplacement de 0.1 V vers les potentiels cathodiques par rapport à l'électrode non modifiée. Le pic de courant anodique de l'aspirine est environ trois fois plus important ($67.17 \mu\text{A}$). La courbe montre aussi une diminution de l'intensité du pic de réduction

du système rédox $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ (pic c_2), un phénomène caractéristique d'une oxydation catalytique qui peut être relié à la réduction de $\text{Co}(\text{IV})$ par l'aspirine à l'état réduit.

II-9 Effet de vitesse de balayage

II-9-1 Effet de vitesse de balayage en présence d'ASA sur Pt

La figure II.9 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec l'électrode de Pt dans une solution de NaOH (0.1 M) contenant l'acide acétylsalicylique à 5 mM pour des vitesses de balayage comprises entre 5 et 300 mV s^{-1} .

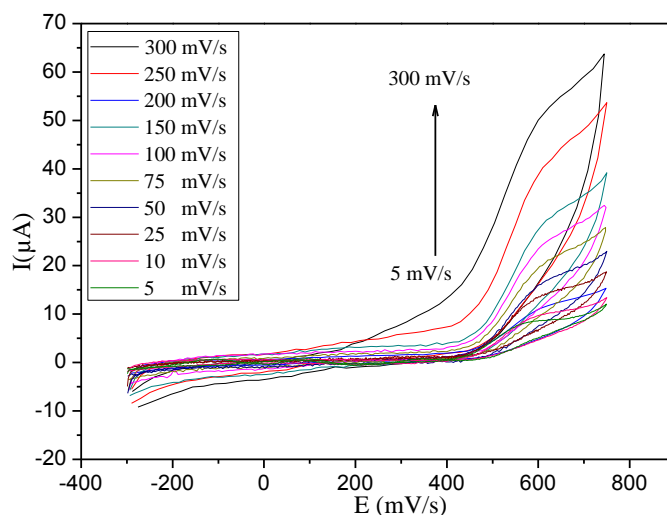


Figure II-9 Voltammogrammes de Pt à différentes vitesses de balayage ($v = 5\text{-}300 \text{ mVs}^{-1}$) Dans Na OH (0.1M) en présence d'Aspirine 0.5mM

La figure II.9 montre que le pic de courant d'oxydation de l'aspirine augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. la figure II-10 donne les évolutions des pics de courant anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel. L'obtention de droit indique clairement que la réaction électrochimique se fait sous contrôle diffusionnel.

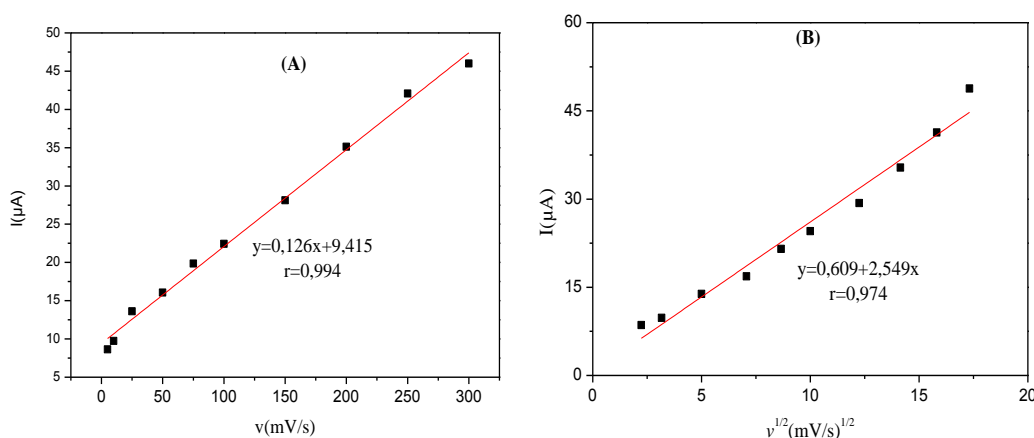


Figure II-10 (A) variation de I_{Pa} en fonction de vitesse de balayage. (B) variation de I_{Pa} en fonction de la racine de vitesse de balayage.

II-9-2 Effet de vitesse de balayage en présence d'ASA sur Co/Pt

Des expériences analogues ont été menées avec l'électrode de Co/Pt dans une solution d'aspirine (5 mM). La figure II.11 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec des vitesses de balayage comprises entre 5 et 300 mV s^{-1} .

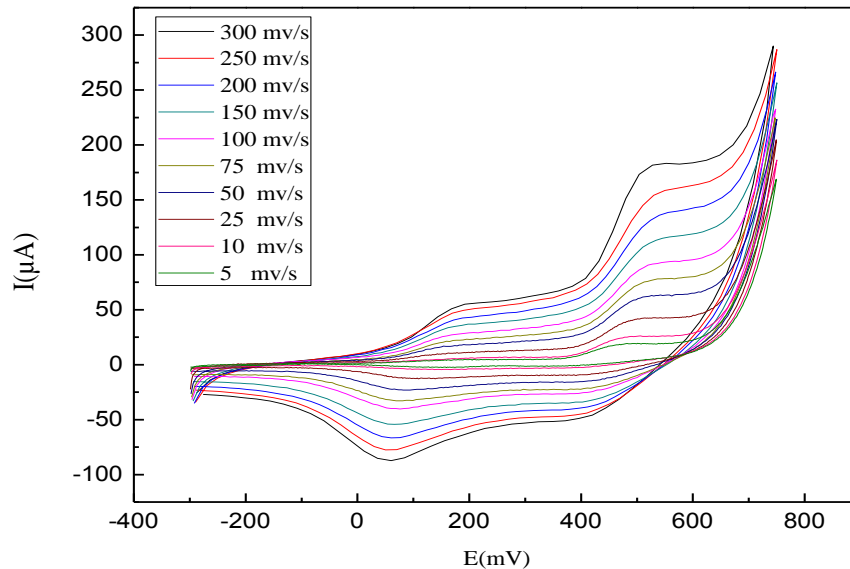


Figure II-11 Voltammogrammes de Co/Pt à différentes vitesses de balayage ($v = 5-300 \text{ mVs}^{-1}$) Dans Na OH (0.1M) en présence d'ASA (5 mM).

L'évolution de l'intensité de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage et de la racine carrée de la vitesse de balayage sont représentées respectivement sur la figure II.12 A et 12 B. Les pics du courant anodique sont parfaitement proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces résultats indiquent que la cinétique d'oxydation de l'aspirine sur Co/Pt est contrôlée par diffusion.

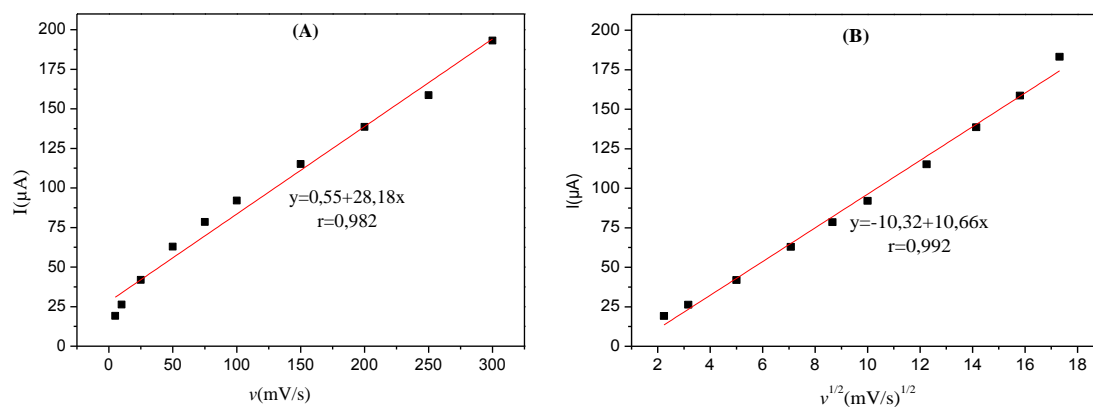


Figure II-12 variation de I_{pa} en fonction de vitesse de balayage. **(B)** variation de I_{pa} en fonction de la racine de vitesse de balayage.

II-10 Mécanisme d'oxydation de l'acide acétylsalicylique sur l'électrode modifiée

D'après nos résultats et ceux rapportés dans la littérature, le mécanisme proposé au cours de l'oxydation électrocatalytique du ASA par le couple redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ est le suivant :

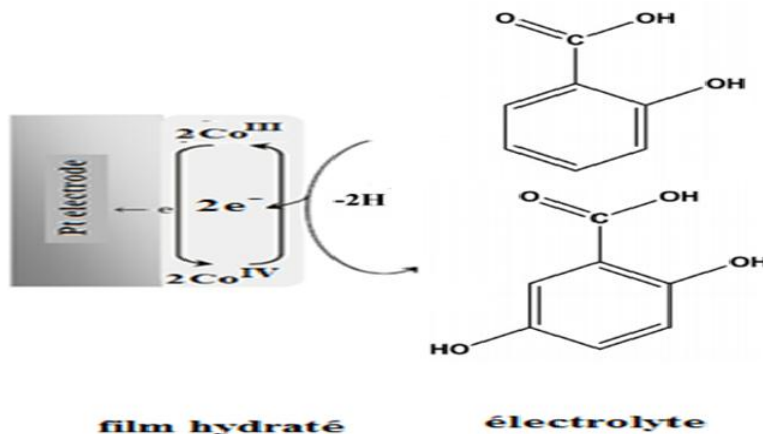


Figure II-13 Mécanisme d'oxydation de l'aspirine sur l'électrode modifiée Co/Pt en milieu NaOH

La figure II-13 schématise le mécanisme envisagé lors de l'oxydation électrocatalytique de l'aspirine sur l'électrode modifiée. Ce mécanisme de régénération du catalyseur (Co^{III}) est constitué d'une étape de transfert électronique, au cours de laquelle la forme oxydée du catalyseur (Co^{IV}) est formée à l'électrode. Celui-ci est ensuite réduit par l'aspirine lors d'une réaction chimique couplée qui régénère le catalyseur sous forme réduite (Co^{III}) au voisinage de l'électrode.

II-11 Etude chrono-ampérométrique de Co/Pt

D'autres études sur les propriétés électrocatalytiques de l'électrode modifiée de l'acide acétylsalicylique ont été étudiées par la technique chrono-ampérométrique qui consiste à imposer un potentiel fixe à l'électrode et à enregistrer la courbe donnant la valeur de l'intensité en fonction du temps. Ainsi, nous pourrions avoir accès à l'activité du catalyseur à un potentiel donné.

La (figure II-14) présente les courbes chrono-ampérométriques enregistrés en absence et en présence d'aspirine (0.5 mM).

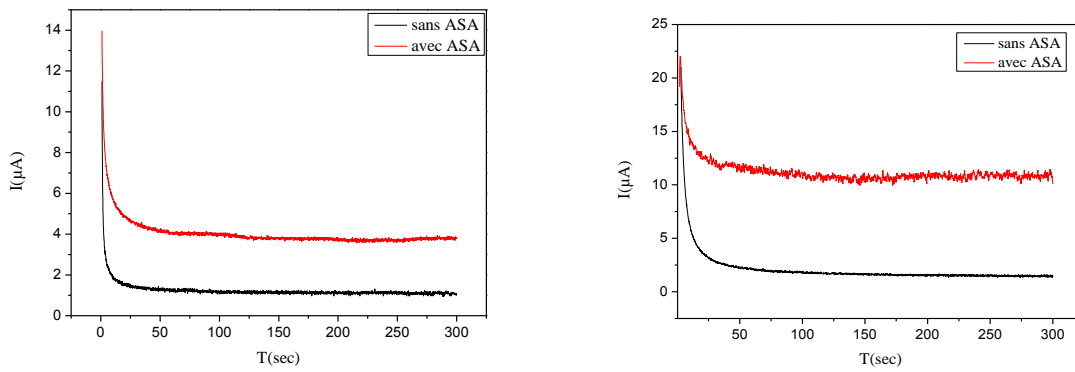


Figure II-14 Chronoampérométries de Pt (A) et de Co/Pt (B) en absence et en présence de l'aspirine (0.5 mM).

D'après ces deux figures, on constate que le courant d'oxydation d'aspirine atteint une valeur maximale dès le début de la mesure et tend ensuite à diminuer de façon exponentielle, cette diminution du courant ralentit peu à peu jusqu'à atteindre une valeur limite. Ce courant limite est gouverné par le phénomène de diffusion. Dans ces conditions, les courants observés sont contrôlés par la quantité d'aspirine diffusée vers la surface de l'électrode. En effet, une augmentation du courant ampérométrique en présence de l'aspirine est observée. De ce fait, la chronoampérométrie est l'un des techniques utilisées pour la détection et la quantification d'espèce électro actives, avec une assez bonne précision et pour un seuil de détection assez bas.

II-11-1 Détermination de coefficient de diffusion (D) de l'aspirine

La chronoampérométrie est une méthode expérimentale qui permet de déterminer les coefficients de diffusion (D) des espèces électro actives lorsque le transport de matière a lieu en régime de diffusion.

La loi est vérifiée et la courbe $I = f(t^{-1/2})$ est une droite dont la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion (Figure II-15).

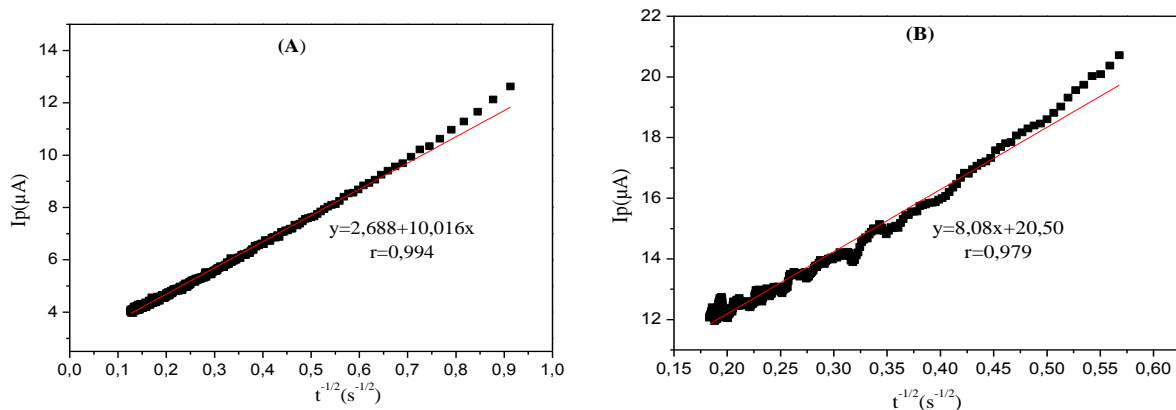


Figure II-15 Courbes de variation de courant en fonction de $t^{-1/2}$ pour (A) l'électrode de Pt et (B) l'électrode de Co/Pt en présence de ASA (0.5mM)

Les coefficients de diffusion d'aspirine sur Pt et Co/Pt ont été déterminés à partir des courbes qui relient l'intensité de courant en fonction de $t^{-1/2}$ et en utilisant l'équation II-15. Ainsi, pour une concentration 1 mM d'aspirine la valeur D de l'aspirine sur l'électrode Pt et Co/Pt est respectivement, $8.57 \cdot 10^{-6}$ et $3.59 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Ce résultat montre le coefficient de diffusion de l'aspirine sur Co/Pt est 6 fois plus important que ce obtenu sur l'électrode non modifiée.

II-11-2 Détermination la constante catalytique (k_{cat})

Par la même technique, le tracé de la variation du rapport (I_{cat}/I_L) en fonction de $t^{1/2}$ (Figure II-16), permet aussi de déterminer la constante catalytique (k_{cat}). Avec I_{cat} et I_L sont respectivement, les courants ampérométrique enregistrés en présence et en absence de l'espèce électro-active. En effet, à partir de la pente de droite $I_{\text{cat}}/I_L=f(t^{1/2})$ et en utilisant l'équation II-5, les valeurs de k_{cat} calculés sur électrode Pt et Co/Pt sont respectivement égale à 1.37×10^3 et $2.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit une augmentation de plus de 100 fois de k_{cat} sur l'électrode Co/Pt par rapport à l'électrode non modifiée.

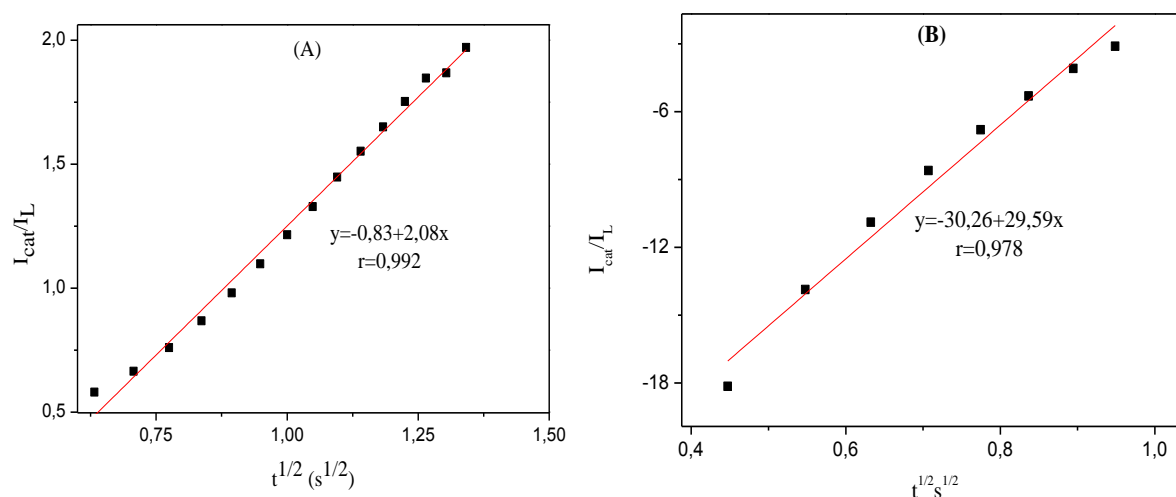


Figure II-16 Courbes de variation de rapport I_{cat}/I_L en fonction de $t^{1/2}$ pour l'électrode de Pt (A) et Co/Pt (B) en présence de ASA (0.5 mM)

II-11-3 Performances analytiques du Co/Pt

Dans le milieu réel, l'acide acétylsalicylique peuvent exister à des teneurs très faibles qui ne peuvent pas être atteintes par des méthodes voltammétriques à balayage linéaire des potentiels. Pour satisfaire les exigences de mesure, des méthodes électrochimiques ampérométriques et voltammétriques à vague carrée (notée SWV pour Voltamètre à vague carrée) sont utilisées, pour abaisser les limites de détection et améliorer la sensibilité des mesures.

II-12 Effet de la Concentration

La figure II.17 montre les voltammogrammes à vague carrée de Pt (Fig. II.17A) et Co/Pt (Fig. II.17B) obtenus dans des gammes de concentrations comprises entre 0 μM et 1200 μM .

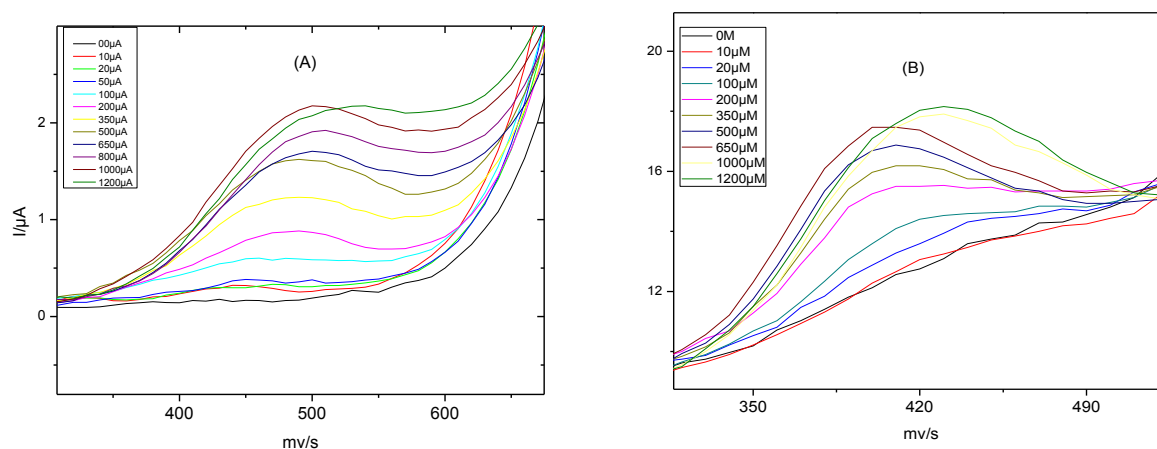


Figure II-17 Voltammogrammes à vague carrée obtenus dans NaOH (0.1 M; pH ~ 12.4)

Contenant des concentrations croissantes d'aspirine sur l'électrode de Pt (A) et Co/Pt (B). Après traitement de l'ensemble des courbes, l'évolution du courant est tracée en fonction de la concentration de l'aspirine. La figure II.18A et II. 18B présente respectivement les courbes d'étalonnage obtenue sur Pt et Co/Pt.

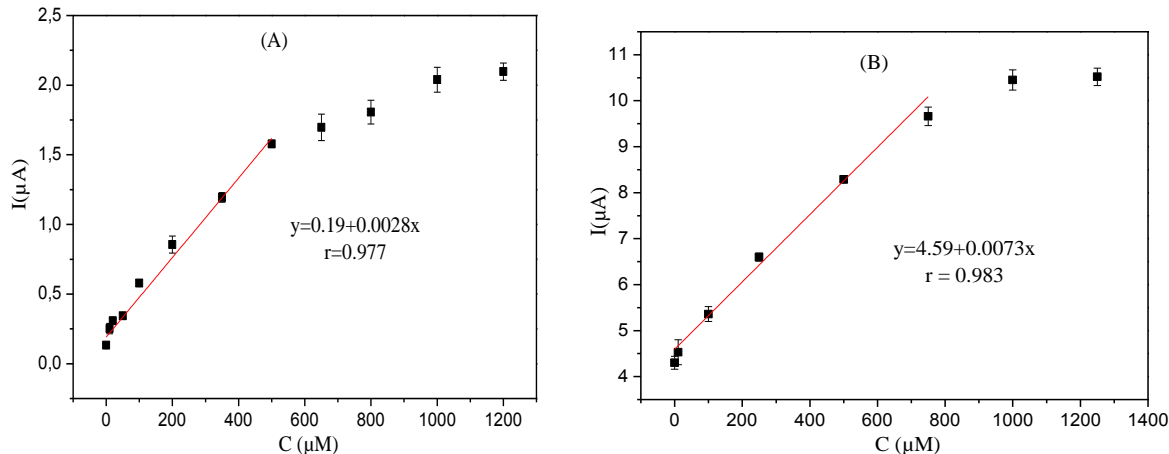


Figure II-18 Courbes d'étalonnage obtenues pour le dosage de l'aspirine sur l'électrode de Pt (A) et Co/Pt(B).

Les figures II.18 A, 18 B représentent les courbes d'étalonnages de l'aspirine sur l'électrode Pt et Co/Pt. Ces courbes montrent un domaine de linéarité moins assez large (10 - 450 μM) pour l'électrode de Pt et (10 - 750 μM) pour l'électrode de Co/Pt avec des coefficients de corrélation de 0.977 et 0.983, respectivement. La sensibilité qui correspond à la pente de ces deux courbes est respectivement égale à 2.8 et 7.3 μAmM^{-1} . Les limites de détection d'aspirine sur l'électrode Pt et Co/Pt sont respectivement égales à 28 et 11 μM (signal/bruit =

3). Ces résultats révèlent que les performances analytiques de l'électrode modifiée Co/Pt sont à la hauteur des attentes. La limite de détection de l'aspirine sur Co/Pt est plus faible que celle obtenue sur l'électrode nue, et la sensibilité sur Co/Pt est 2 fois plus importants que ceux enregistrés sur l'électrode de Pt.

II-13 Dosage de l'aspirine dans les formulations pharmaceutiques

Pour la vérification de l'applicabilité du l'électrode Co/Pt, nous avons procédé à son application pour le dosage de l'aspirine dans les formulations pharmaceutiques. En effet, un médicament à base de l'aspirine (Acepral[®] 500mg) a été testé.

Une solution standard est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'annexe A. Pour l'évaluation de l'exactitude de la méthode du dosage, nous avons préparé une solution témoin de 500 μ M en aspirine.

Le tableau II.4 regroupe les valeurs de coefficient de variation (CV%) et la teneur en aspirine calculées à partir de cinq mesures de concentration. La détermination de la concentration se fait en utilisant les équations de la droite de régression d'aspirine (fig.II-16).

Tableau II.3 répétabilité de la mesure de sensibilité évaluée à partir de cinq essais.

Médicament	Conc. préparé (μ M)	Conc. détecté (μ M)	Moy $\pm \sigma$ (%)	CV (%)	TR (%)
Acepral [®]	500	500.01	496.76 \pm 10.91	2.1	99.35
		517.64			
		476.47			
		517.47			
		472.04			

En se référant au tableau II.3, on note que le CV de la répétabilité est presque égale à 2% et que la teneur en principe actif se situe entre 95,0 % et 105,0 %. On peut donc conclure que l'exactitude de la méthode de dosage de l'aspirine dans ce médicament est satisfaisante.

Conclusion générale

Les principaux objectifs poursuivis pendant ce travail étaient les suivants :

- élaboration électrochimique simple et rapide de film catalyseur sur une électrode de platine.
- application de ce film électro-catalyseur à la détection électrochimique et au dosage individuel de l'aspirine dans les formulations pharmaceutiques (Acperal®). Le travail présenté dans ce mémoire a montré une fois de plus les potentialités des interfaces modifiées pour garantir une mesure électrochimique sensible. La surtension d'oxydation de l'espèce étudiée est réduite de plus de 200 mV, et le courant d'oxydation est 3 fois plus important que ce enregistré sur l'électrode non modifiée.

L'utilisation de la voltammétrie à signaux carrés comme méthode de détection électrochimique a permis d'atteindre une sensibilité et un seuil limite de détection parmi les meilleurs rencontrés dans la bibliographie.

Selon les normes de la pharmacopée européenne, la teneur en principe actif des différentes échantillons étudiés est comprise entre 95% et 105%, et le CV des 5 essais est inférieure à 2% donc le produit pharmaceutique analysé est conforme, par conséquent la méthode peut être appliqué facilement au dosage de l'aspirine les formes pharmaceutiques

Références

- [1] X. Zhong, H. Yang, S. Guo, S. Li, G. Gou, Z. Niu, Z. Dong, Y. Lei, J. Jin, R. Li, J. Ma, J. Mater. Chem. 22 (2012) 13925
- [2] M. Tanaka, M. Mukaia, Y. Fujimori, M. Kondoh, Y. Tasaka, H. Baba, S. Usami, Thin Solid Films 453 (1996) 281.
- [3] M. Debliquy, Capteurs Chimiques. Techniques de l'Ingénieur, (2010) 420.
- [4] M.B. Ali, R. Kalfat, H. Sfihi, J.M. Chovelon, H. Ben Ouada, N.J. Renault, Sens. Actuators B62 (2000) 233.
- [5] S. Wakida, N. Sato, K. Saito, Sens. Actuators B 130 (2008) 187.
- [6] F. Bedioui, Voltampérométrie sur électrodes solide. Techniques de l'Ingénieur, (1999) 2125.
- [7] R.A. Durst, A.J. Baumner, R.W. Murray, R.P. Buck, C.P. Andrieux, Pure Appl. Chem. 69 (1997) 1317.
- [8] R.F. Lane, A.T. Hubbard, J. Phys. Chem. 77 (1973) 1401.
- [9] H. Okabe, J. Akimitsu, T. Kubodera, M. Matoba, T. Kyomen, M. Itoh, Phys. B: Condens. Matter. 863 (2006) 378.
- [10] L.D. Kadam, S.H. Pawar, P.S. Patil, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 280.
- [11] V. Srinivasan, J.W. Weidner, J. Power Sources 108 (2002) 15.
- [12] V. Rashkova, S. Kitora, I. Konstantinov, T. Vitahov, Electrochim. Acta 47 (2002) 1555.
- [13] L.G. Shaidarova, S.A. Ziganshina, E.P. Medyantseva, G.K. Budnikov, Rus. J. Appl. Chem. 77 (2004) 241.
- [14] M. Doulache, B. Saidat, M. Trari, Russ. J. Electrochem. 53 (2017) 461.
- [15] E. Villagra, F. Bedioui, T. Nyokong, J.C. Canales, M. Sancy, M.A. Paez, J. Costamagna, J.H. Zagal, Electrochim. Acta 53 (2008) 4883.
- [16] E. Habibi, E. Omidinia, H. Heidari, M. Fazli, Anal. Biochem. 495 (2016) 37.
- [17] L. Tian, J. Bian, B. Wang, Y. Qi, Electrochim. Acta 55 (2010) 3083.
- [18] I.G. Casella, M.R. Guascito, Electrochim. Acta 45 (1999) 1113.
- [19] Y. Ding, Y. Wang, L. Su, Michael Bellagamba, H. Zhang, Y. Lei, Biosens. Bioelectron. 26 (2010) 542.
- [20] Y. Song, Z. He, H. Zhu, H. Hou, L. Wang, Electrochim. Acta 58 (2011) 757.
- [21] A. Salimi, R. Hallaj, S. Soltanian, H. Mamkhezri, Anal. Chim. Acta 594 (2007) 24.
- [22] M. Houshmand, A. Jabbari, H. Heli, M. Hajjizadeh, A. A. Moosavi-Movahedi, J. Solid

State Electrochem.12 (2008) 1117.

[23] M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M.H. Hamed, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3423.

[24] Q. Wang, Q.L. Tang, *Microchim. Acta* 182 (2015) 671.

[25] S. Majdi, A. Jabbari, H. Heli, *J Solid State Electrochem* 11 (2007) 601.

[26] I. Gualandi, E. Scavetta, S. Zappoli, D. Tonelli, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 3200.

[27] T.-L. Lu, Y.-C. Tsai, *Sens. Actuators*, 148 (2010) 590.

[28] L. G. Shaidarova, A. V. Gedmina, I. A. Chelnokova, and G. K. Budnikov, *Russ. J. Appl. Chem.* 84 (2011) 620.

[29] C. Cofan, C. Radovan, *Int. J. Electrochem.* 10 (2011) 9.

[30] E. Ezan, J. M Grognet. Problèmes posés par la validation de l'immunoanalyse de médicaments. *Immunoanal Biol Spéc.*, 9(1994)153.

[31] N. Pal, D.M. Madson, P.G. Halbur, T. Opriessnig, Y.W. Huang, X.J. Meng, C. Kuster, *J. Virological Meth.*, 149 (2008) 217.

[32] Guideline International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for human use ; Q2B «Etape 4»; Validation analytique; Pharmeuropa Guide technique, (1996) 29.

[33] J. Ermer, J.H.McB. Miller. Method validation in pharmaceutical analysis: A guide to best practice. Wiley-VCH; 2005.

[34] P.T. Kissinger, W. R. Heineman. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York. (1984) 9.

[35] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher Inc., New York (1994).

[36] M. Sivakumar, M. Sakthivel, S.-M. Chen, Y.-H. Cheng, K. Pandi *J. Coll. Interf. Sci.* 501 (2017) 350

خلاصة

خصصت هذه الدراسة لتحضير نوع جديد من القطب المعدل بطبقة محفزة من المعدن الكوبالت على قطب من البلاتين حيث تم دراسة استقرارها وكذلك استعمالها في الاكسدة الكهروتحفيزية لبعض المركبات العضوية. تم تحضير هذا النوع من القطب بوضع طبقة من المعدن الكوبالت باستعمال تقنية الترسيب الكهروكيميائي في وسط حمضي. حيث تم تنشيط هذا القطب بتقنية الاستقطاب الحركي للجهد في وسط قاعدي (الصودا 0.1 مول/ل) لتشكيل محفزات من هيدروكسيد و اوكسيد الكوبالت. تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية لهذا القطب باستعمال تقنية الفولتاميتري الحلقي (VC). النجاعة الكهروتحفيزية لهذا القطب المعدل تم دراسته باكسدة جزيئات حمض الاستيل سليسيليك (اسبيرين) في وسط قاعدي. التحليل الكهروكيمي باستعمال قطب البلاتين المعدل بطبقة من الكوبالت اثبت نجاعة تحليلية عالية من ناحية الانتقائية والحساسية لهذه الجزيئة، حيث تم استعمال هذا النوع من الاقطاب كتطبيق في مراقبة نوعية بعض الادوية التي تحتوي على هذا المركب.

الكلمات المفتاحية : الاقطاب المعدلة, الترسيب الكهروكيميائي, طبقة رقيقة, التحفيز الكهروكيميائي

Résumé :

Des préparations électrochimiques de film métallique ont été effectuées par électrodéposition de particules métalliques du cobalt sur une électrode de platine. Le film métallique a été ensuite activé électrochimiquement en milieu NaOH (0.1M), pour former les médiateurs redox $\text{Co(OH)}_2/\text{CoOOH}$ et/ou $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$. Le comportement électrochimique de dépôt a été étudié par voltammètres cyclique (VC), chronoampérométrie (CA), voltammétrie à vague carrée (VVC). L'activité électrocatalytique de Co/Pt vis-à-vis de l'oxydation de l'acide acétylsalicylique (aspirine) a été étudiée en milieu basique. En effet, la fonctionnalisation de l'électrode modifiée a permis d'atteindre une sensibilité et une limite de détection parmi les meilleurs rencontrés dans la bibliographie. Cette électrode peut être facilement adoptée pour l'analyse de routine d'aspirine dans les formes pharmaceutiques.

Mots clés : électrode modifiée, électrodéposition, couche mince, oxydation électrocatalytique.

Abstract

In this study, deposited cobalt film onto the platinum disk electrode (Co/Pt) has been successfully used as a new electrochemical sensor for the determination of acetylsalicylic acid (ASA). The electrocatalytic oxidation of ASA on Co/Pt electrocatalyst was investigated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and square wave voltammetry (SWV) in alkaline solution. The electrocatalytic activities and stabilities of electrocatalysts were discussed. The results showed that in alkaline solution, ASA was oxidized anodically on Co/Pt electrode. This reaction occurred simultaneously with the anodic oxidation of CoOOH into CoO_2 . It seems that Co/Pt is a promising electrocatalyst towards the ASA oxidation in alkaline medium for sensors applications.

Keyword: modified electrode, electrodeposition, thin film, electrocatalysis.