

EMD 2 - CHIMIE ANALYTIQUE

28 Mai 2015

Durée : 01H - Nombre de pages : 04

Question N°1 :

06,25

1. Cocher la ou les réponse (s) inexacte (s) : L'extraction sur phase solide :
 - ☒ Technique analytique permettant la préparation des échantillons
 - ☒ Son principe est analogue à celui de la chromatographie d'adsorption
 - ☐ De découverte fortuite suite à une erreur de manipulation
 - ☒ Non automatisable, mise en œuvre sur des cartouches ou des disques
2. Cocher la ou les réponse (s) exacte (s) : Pour une bonne extraction sur phase solide:
 - ☐ La matrice doit être liquide avec une forte viscosité
 - ☒ La matrice doit être liquide avec une faible viscosité
 - ☒ Les particules solides doivent être éliminées de la matrice
 - ☒ Les échantillons solides peuvent être dissouts dans un solvant
3. Cocher la ou les réponse (s) inexacte (s) : Dans l'extraction sur phase solide:
 - ☐ Le mécanisme de l'extraction est possible par rétention directe de l'analyte
 - ☒ Le mécanisme de l'extraction n'est possible que par rétention directe de l'analyte
 - ☐ Les phases stationnaires échangeuses d'ions sont utilisées
 - ☐ L'éluant le plus adapté est le méthanol
4. Cocher la ou les réponse (s) exacte (s) : Dans l'extraction sur phase solide:
 - ☒ Une étape de conditionnement préalable de la phase stationnaire est nécessaire pour activer les sites de rétention
 - ☒ L'étape de lavage est réalisée avec un solvant de faible force éluante
 - ☐ L'étape de lavage est réalisée avec un solvant de forte force éluante
 - ☐ L'élution est réalisée avec un solvant de force d'élution tel que toutes les molécules retenues sont éluées
5. Cocher la ou les réponse (s) inexacte (s) : Les colonnes et cartouches pour extraction sur phase solide:
 - ☒ Utilisées pour l'extraction des analytes de grandes séries d'échantillons
 - ☐ Utilisées pour l'extraction des analytes de petites séries d'échantillons
 - ☒ Le fluide est appliqué uniquement par pression positive
 - ☐ Le fluide peut être appliqué par pression négative
6. Cocher la ou les réponse (s) inexacte (s) : La chromatographie supercritique est une technique hybride entre :
 - ☒ La chromatographie sur papier et la chromatographie en phase liquide
 - ☒ La chromatographie sur couche mince et la chromatographie en phase gazeuse
 - ☐ La chromatographie en phase liquide et la chromatographie en phase gazeuse
 - ☒ La chromatographie planaire et la chromatographie en phase liquide
7. Cocher la ou les réponse (s) exacte (s) : Un fluide supercritique est :
 - ☐ Un fluide chauffé au-delà de sa température critique et comprimé en deçà de sa pression critique
 - ☐ Un fluide chauffé en deçà de sa température critique et comprimé au-delà de sa pression critique
 - ☐ Un fluide chauffé en deçà de sa température critique et comprimé en deçà de sa pression critique

ResiPharma[®]

- ☐ Un fluide chauffé en deçà de sa température critique et comprimé en deçà de sa pression critique
 0,25 ☒ Un fluide chauffé au-delà de sa température critique et comprimé au-delà de sa pression critique

8. Cocher la ou les réponse(s) exacte(s) : En chromatographie supercritique, un modificateur chimique est :

- 0,25 ☒ Un solvant polaire utilisé uniquement avec les colonnes remplies.
☐ Un solvant polaire ajouté au fluide supercritique pour rendre possible l'utilisation d'un détecteur FID.
 0,25 ☒ Un solvant polaire ajouté au fluide supercritique pour déplacer ses points critiques et améliorer la solubilité du soluté.
☐ Un solvant apolaire ajouté au fluide supercritique pour réduire la rétention et diminuer le temps d'analyse.

9. Cocher la ou les réponse(s) inexacte(s) : En chromatographie supercritique :

- ☐ On peut utiliser un gradient de pression, l'équivalent d'un gradient de température en CPG et d'un gradient de concentration en CPL.
☐ On peut utiliser un double gradient de pression et de température, tout en jouant sur la proportion du modificateur chimique.
☐ On peut utiliser des colonnes remplies
 0,25 ☒ On ne peut pas utiliser les colonnes capillaires.

ResiPharmaTM

10. Cocher la ou les réponse(s) inexacte(s) : En chromatographie supercritique :

- ☐ Le fluide supercritique le plus utilisé est le CO₂.
 0,25 ☒ Le fluide supercritique le plus utilisé est l'eau.
☐ Le modificateur chimique le plus commun est le méthanol
 0,25 ☒ Le modificateur chimique le plus commun est l'hexane.

11. Cocher la ou les réponse(s) exacte(s) : La chromatographie supercritique est :

- 0,25 ☒ Une chromatographie unifiée parce que le CO₂ est compatible avec toutes les phases mobiles.
 0,25 ☒ Une chromatographie unifiée parce que le CO₂ est compatible avec toutes les phases stationnaires.
☐ Une chimie verte car le CO₂ à l'état supercritique est de couleur verte.
 0,25 ☒ Une chimie verte car il s'agit d'une technique analytique non polluante.

12. Cocher la ou les réponse(s) inexacte(s) : Propriétés physicochimiques des fluides supercritiques utilisées en chromatographie en phase supercritique :

- ☐ La diffusion des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile est influencée par la masse volumique et la viscosité du fluide supercritique
 0,25 ☒ La diffusion des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile est uniquement influencée par la masse volumique du fluide supercritique
 0,25 ☒ La diffusion des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile est uniquement influencée par la viscosité du fluide supercritique
☐ L'augmentation de la viscosité des fluides supercritiques diminue la diffusion des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile

Question N°2 :

On souhaite doper le menthol (arôme) dans un sirop. On réalise une extraction (rendement de 94%) à partir de 10 ml de sirop, on ajoute 5ml de solvant organique. Après agitation, la phase organique est récupérée puis 5 ml d'une solution organique de citronellol à 10 mg/100ml sont ajoutés.

On réalise l'analyse par couplage CG/SM sur une colonne de 1,8m de long, 4mm de diamètre interne et 7,608 cm³ de phase stationnaire. Les conditions de l'analyse sont les suivantes :

- Température du four : 200°C ; Température de l'injecteur : 250°C
- Débit du gaz vecteur (N₂) : 30ml/min

Les t_R du menthol et du citronellol sont respectivement égaux à 6,5min et 6min. La largeur des pics à la base correspond à l'écoulement de 18ml de gaz vecteur pour le premier pic et 20ml pour le deuxième.

(06,50)

1)- Citer deux modes de fragmentations utilisés en spectroscopie de masse ainsi que la condition de pression à respecter.

→ Impact électronique + ionisation chimique
→ sous vide

2)- Citer deux informations qualitatives permettant l'identification d'une substance par spectroscopie de masse.

→ Spectre de masse : (m/z) à comparer avec le spectre d'un site de réf
→ le fragment de m/z le plus grand $\Rightarrow$ correspond à M^+

3) - Calculer le nombre de plateaux théoriques moyen de la colonne ainsi que la HETP moyenne.

$$D = V/t \Rightarrow t = V/D \quad w_1 = 0,6 \text{ min} ; w_2 = 0,66 \text{ min}$$
$$N = 16 (t_r/w)^2 \Rightarrow N_1 = 1600 \text{ Pt} ; N_2 = 1552 \text{ Pt} \quad N_m = 1576 \text{ Pt}$$
$$HETP = L/N = 1,8/1576 = 1,14 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

4) - Calculer la sélectivité de la colonne et la résolution entre les deux pics.

$$\rightarrow V_1 = \pi r^2 L = 22608 \text{ cm}^3 \quad V_m = V_1 - V_s = 15 \text{ cm}^3 ; t_m = V_m/D = 0,5 \text{ min}$$
$$\alpha = t_{r2}/t_{r1} = 1,08$$
$$\rightarrow R_s = 2 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{w_1 + w_2} = 0,93$$

ResiPharmaTM

5) - Pourquoi la résolution est-elle insuffisante ?

→ Pics très larges à la base ($N \downarrow$)
→ Mauvaise séparation des sommets ($\alpha \downarrow$)

Quelles solutions envisagez-vous pour l'améliorer ?

→ $\uparrow$ l'efficacité (N) : $L \uparrow$, w_{opt}
→ $\uparrow$ sélectivité : Phase stationnaire
- T°

L'analyse d'environ 5 μ l par CGL de la solution obtenue donne : Aire citronellol = 21120, aire menthol = 35200. Par ailleurs on prépare une solution étalon en mélangeant 5 ml de la solution organique de citronellol à 5 ml d'une solution organique du menthol (concentration : 5 mg/100 ml). On injecte environ 5 μ l de cette nouvelle solution et on obtient les aires suivantes : Aire citronellol = 21000 et aire menthol = 19200.

6)- En déduire la concentration du menthol dans la solution d'extraction puis dans le sirop (en mg/l).

$$C_e = 25 \text{ mg/l} \quad C_{mg} = C_e \cdot A_{es} \cdot A_x / A_e \cdot A_s = 45,57 \text{ } \mu\text{g/l}$$
$$C_{ext} = 2 \cdot C_{mg} = 91,14 \text{ } \mu\text{g/l}$$
$$C_{sirop} = C_{ex} \times \frac{P}{2} = 42,03 \text{ } \mu\text{g/l}$$

(3,25)

Question N°3:

1) La séparation des composés par EC résulte de deux mécanismes de transport, lesquels ?

- Electromigration
- Electroosmose

2) En électrophorèse capillaire quels sont les facteurs qui influencent l'électro-osmose

- pH
- Température
- solvants organiques
- modification de la paroi interne du capillaire
- potentiel appliqué

3) En électrophorèse capillaire, à l'intérieur du capillaire il y'a de formation d'une double couche

- la couche de Stern
- la couche de Gouy-Chapman

Que représentent ces 2 couches ?

La formation de la double couche résulte de l'ionisation des groupes silanols du capillaire qui se chargent négativement, à partir de pH ≥ 2.5 , et cela en contact avec la solution tampon. Leur respective électro-neutralité, l'attraction de l'électrolyte vont s'accumuler près de la paroi et les anions seront repoussés. $\Rightarrow$ formation d'une double couche

① $\Rightarrow$ couche statique solide et fixe sur la paroi (Stern)

② $\Rightarrow$ couche diffuse (Gouy-Chapman).

Question N°4:

(04,00)

1°) principe de fonctionnement de l'injecteur en CLHP

microsecondes : Injection directe de la 5^{me} échantillon

Principe d'injection : Un volume précis de la solution échantillon est piégé avant d'être entraîné par le phase mobile vers la colonne

2°) principe et intérêt du détecteur à barrette de diodes

Détecteur spectrophotométrique d'absorption UV-vis

Détecteur polychromatique permettant l'enregistrement de spectres 3D $A = f(\lambda, t_R)$ λ : longueur d'onde t_R : temps de rétention

3°) principe et intérêt du système de Head space (espace de la tête) en CPG

Head space statique et head space dynamique

Evaporation de l'analyte avant son injection

Analyse des composés organiques volatils

4°) expliquer le rôle du modificateur chimique en CPS (chromatographie phase supercritique)

Ajouter au fluide supercritique pour déplacer ses points critiques et augmenter la solubilité de l'analyte

ResiPharmaTM