

Utilisation de la chromatographie
(en phase gazeuse ou liquide haute performance)
à l'épreuve fondamentale de chimie du BTS chimiste

Depuis quelques années, de nombreuses discussions ont lieu chaque fois qu'une analyse chromatographique est demandée à l'épreuve de travaux pratiques à l'examen du BTS chimiste, et les avis sont extrêmement divergents. Il est vrai que "effectuer une analyse chromatographique" est un terme peu explicite ; s'agit-il d'une analyse uniquement qualitative, d'une analyse quantitative basée uniquement sur la valeur des aires, d'une analyse quantitative plus précise avec distribution du chromatogramme d'un mélange étalon et calculs un peu plus poussés ?

Le document qui suit propose une résolution de ce problème récurrent. On propose des solutions raisonnables, intermédiaires entre "analyse qualitative seulement et aucune analyse quantitative" et "analyse quantitative avec formules apprises par cœur par les élèves ou établissement de ces formules lors de l'épreuve".

★ On peut tout d'abord préciser que la mesure d'un indice de réfraction ou d'une température de fusion est, certes, un indicateur de la pureté d'un produit, mais qu'à l'époque actuelle, ces techniques, utilisées seules, sont dépassées.

On peut donc penser que, dès que le produit synthétisé contient des impuretés dont la quantité dépasse quelques pourcents, il est indispensable de calculer le pourcentage de pureté de l'échantillon, ce qui permet de calculer le rendement corrigé de la synthèse.

★ Rappelons ensuite qu'il existe trois méthodes principales d'analyse quantitative en chromatographie :

- la méthode de l'étalonnage externe, qui nécessite de connaître avec précision la quantité d'échantillon injecté, ce qui n'est pas possible lorsqu'on injecte à l'aide d'une seringue ;

- la méthode de l'étalonnage interne, qui peut être utilisée avec des quantités d'échantillons inconnues et qui ne nécessite pas d'avoir identifié tous les pics du chromatogramme ; en revanche, elle nécessite l'introduction d'un composé supplémentaire utilisé comme référence, et donc la préparation par l'élève d'une solution supplémentaire ;

- la méthode de la normalisation interne, qui peut être utilisée avec des quantités d'échantillons inconnues, sans utilisation d'un composé supplémentaire, mais qui nécessite d'avoir identifié tous les pics du chromatogramme.

★ Quels sont les différents cas habituellement rencontrés par les candidats ?

Remarque préalable : dans tout ce qui suit, la notation %_i correspond à la teneur massique du constituant i dans l'échantillon considéré, exprimé en %, la notation A_i correspond à la valeur de l'aire du pic correspondant au constituant i dans le chromatogramme considéré, et la notation K_{ij} correspond au coefficient de réponse relatif du constituant i vis-à-vis du constituant j.

Les grandeurs indicées G^{et} correspondent aux grandeurs caractéristiques de l'étalon et les grandeurs non indicées correspondent aux grandeurs caractéristiques de l'échantillon analysé.

1^{er} cas : le chromatogramme permet de détecter, en plus du produit synthétisé P, une ou plusieurs impuretés inconnues en quantité non négligeable.

Il faut alors utiliser la méthode de l'étalon interne, et donner au candidat le chromatogramme de référence d'un mélange étalon (produit P + étalon interne E) de composition connue, la quantité de E à rajouter à son échantillon, ainsi que les formules donnant les coefficients de réponse et le pourcentage de P dans son échantillon.

Dans ce cas :

$$K_{P/E} = (\%_P^{et} A_E^{et}) / (\%_E^{et} A_P^{et})$$

et donc :

$$\%_P = (\%_E K_{P/E} A_P) / A_E$$

2^{ième} cas : le chromatogramme permet de détecter, en plus du produit synthétisé P, deux impuretés I₁ et I₂ connues en quantité non négligeable.

On utilise la méthode de la normalisation interne. Il faut alors donner au candidat le chromatogramme de référence d'un mélange étalon (produit P + impuretés I₁ et I₂) de composition connue, ainsi que les formules donnant les coefficients de réponse et le pourcentage de P dans son échantillon.

Dans ce cas, si P est pris comme substance de normalisation interne, les coefficients de réponse des impuretés I₁ et I₂ s'exprimeront par :

$$K_{I_1/P} = (\%_{I_1}^{et} A_P^{et}) / (\%_P^{et} A_{I_1}^{et}) \text{ et } K_{I_2/P} = (\%_{I_2}^{et} A_P^{et}) / (\%_P^{et} A_{I_2}^{et})$$

et donc :

$$\%_P = 100 A_P / (K_{I_1/P} A_{I_1} + K_{I_2/P} A_{I_2} + A_P)$$

On peut généraliser à un plus grand nombre d'impuretés, mais concrètement, il y a alors peu de chances d'avoir pu les identifier.

3^{ième} cas : si on ne connaît pas la nature des impuretés présentes dans le composé P (ou si les impuretés sont présentes en toutes petites quantités), on peut, en première approximation et forcément d'une manière peu précise, avoir une simple idée du taux de pureté de ce composé en considérant que tous les coefficients de réponse sont identiques, et donc en effectuant une analyse quantitative basée uniquement sur la valeur des aires.

Dans ce cas :

$$\%_P = 100 A_P / \sum A_i$$

★ Une remarque s'impose à la suite de cette analyse. Il s'agit de s'interroger sur la pertinence des manipulations ou calculs exigés le jour de l'examen par rapport à l'évaluation qui en est faite.

En ce qui concerne l'établissement des formules, il n'est pas indispensable d'en demander la démonstration en épreuve expérimentale.

Par ailleurs, les analyses chromatographiques sont traditionnellement faites à la fin d'une synthèse organique. Or l'expérience montre que les rendements non corrigés obtenus par les candidats sont très variables et peuvent être différents de 10 % (ou plus), et la notation tient compte de ce fait. Assez souvent, on constate que les résultats obtenus pour l'analyse chromatographique sont du même ordre de grandeur lorsqu'on fait les calculs uniquement à partir de la valeur des aires, ou lorsqu'on utilise une méthode plus exacte. Il y aura donc peu d'influence sur la valeur des rendements corrigés. On peut ainsi se demander si, le jour de l'examen, il est toujours nécessaire de faire faire des calculs supplémentaires aux candidats. Le problème ne se poserait pas de la même façon s'il s'agissait de faire un dosage à l'aide des méthodes chromatographiques.

Il est bien entendu évident que, lors de leur formation au cours des deux années qui précèdent l'examen, les différentes méthodes d'analyse quantitative chromatographique doivent être étudiées, et les formules démontrées. Il y a d'ailleurs, dans nos programmes, nombre d'autres compétences que nous enseignons à nos élèves et qui ne sont jamais réellement évaluées le jour de l'examen.

★ En conclusion, quelle que soit la solution envisagée, on peut souhaiter que soit indiqué, de manière explicite, par les concepteurs des sujets de synthèse organique, ce qui est demandé aux candidats, afin d'avoir une notation plus homogène entre les différents centres d'examen.

Rappelons que, même si, le jour de l'examen, la manipulation est trop longue pour pouvoir rajouter une analyse chromatographique, on peut demander à ce que cette analyse soit faite par les examinateurs, ce qui permet d'avoir une notation plus juste grâce au calcul du rendement corrigé.

Signalons pour terminer qu'actuellement, les appareils de chromatographie utilisés dans les lycées préparant au BTS chimiste sont, la plupart du temps, des appareils de chromatographie en phase gazeuse, ce qui limite évidemment le nombre de produits analysables. On peut donc regretter que, alors que la chromatographie liquide haute performance figure au programme officiel ¹ (avec la mention "à la fin des deux années, **les étudiants doivent savoir utiliser** les appareils suivants : chromatographies liquide haute performance") depuis de nombreuses années, les appareils de HPLC ne soient pas plus répandus, ce qui permettrait d'analyser la très grande majorité des produits synthétisés.

¹ Arrêté du 3 septembre 1997