

EPREUVE D'EXERCICES D'APPLICATION – Décembre 2015
EXERCICE N° 3
PROPOSITIONS DE REPONSES*

*Important : Les propositions de réponses sont données à titre indicatif. Elles n'ont rien d'impératif pour les jurys des concours d'internat en pharmacie qui restent souverains et libres d'établir les grilles de correction et de cotation comme ils le souhaitent. Les éléments de réponses doivent être considérés pour l'année du concours auxquels ils se rapportent.

REPONSES QUESTION N° 1

Il s'agit d'une chromatographie liquide à polarité de phases inversée : chromatographie sur phase stationnaire apolaire, avec phase mobile polaire.

REPONSES QUESTION N° 2

L'efficacité d'une colonne se définit comme le nombre **N** de plateaux théoriques contenus sur la colonne : $N = \text{longueur de la colonne} / \text{hauteur équivalente à un plateau théorique}$ ($L = NH$)

Longueur de la colonne = 15 cm offrant 15 000 plateaux au mètre, **N = 2250** ;

REPONSES QUESTION N° 3

Le méthanol a pour force éluante $\epsilon_0 = 0,70$, l'acétonitrile $\epsilon_0 = 0,51$.

Le méthanol est plus polaire que l'acétonitrile.

Substituer le méthanol par l'acétonitrile conduit à une phase mobile moins polaire (plus apolaire).

Les interactions entre solutés et phase stationnaire apolaire s'en trouvent diminuées, les temps de rétention diminuent.

REPONSES QUESTION N° 4

La résolution entre deux pics consécutifs est par définition géométrique =

$$R = \frac{(t_{RB} - t_{RA})}{(\omega_A/2 + \omega_B/2)}$$

ω : largeur à la base du pic extrapolée par les tangentes aux points d'inflexion.

les deux pics sont supposés gaussiens $\omega_A/2 = 2 \sigma_A$; $\omega_B/2 = 2 \sigma_B$

or dans les théories chromatographiques $(t_{RA} / \sigma_A)^2 = N$

$$\text{ainsi } (\omega_A/2 + \omega_B/2) = 2 \sigma_A + 2 \sigma_B = 2 (t_{RA} + t_{RB})/\sqrt{N}$$

$$\sqrt{N} = 47.43$$

$$t_{RB} - t_{RA} = 14,8 - 10,5 = 4,3 \text{ min ; } \quad t_{RA} + t_{RB} = 14,8 + 10,5 = 25,3 \text{ min}$$

$$R = \frac{\sqrt{N} (t_{RB} - t_{RA})}{2 (t_{RA} + t_{RB})} = 4,03$$

Les deux pics sont très bien résolus s'ils sont gaussiens et d'égale importance.

Dans ce cas, la résolution est acceptable pour $R > 1.5$ car 99,7 % de la surface d'un pic gaussien est compris entre $\max. \pm 3 \sigma$.

Le chevauchement de 0,15 % de chacun des solutés l'un par l'autre est analogue donc acceptable.

$$R = 3(\sigma_A + \sigma_B) : 2 (\sigma_A + \sigma_B) = 1,5$$

REPONSES QUESTION N° 5

Nouveau débit : ΔP passe de 12.8 MPa à 20 MPa.

Le débit, comme la vitesse de la phase mobile, sont proportionnels à la perte de charge sur la colonne.

$$D = 0,8 \times 20 : 12,8 = 1,25 \text{ mL.min}^{-1}$$

D est multiplié par 1,562 ; le temps mort est divisé par 1,562.

$$t_{RA} \text{ et } t_{RB} \text{ deviennent } \quad t_{RA} = 6,72 \text{ min}$$

$$t_{RB} = 9,47 \text{ min.}$$

$$\sigma_B = t_{RB} / \sqrt{N} \quad \sigma_B = 9,47 / 47,43 = 0,20 \text{ min}$$

$$\text{Durée de l'analyse} = t_{RB} + 4 \sigma_B = 9,47 + 0,8 = 10,27 \text{ min.}$$