

Projet de Physique P6

Utilisation de la CPG pour analyser la composition d'un gel hydroalcoolique

Enseignant-responsable du projet : Isabelle DELAROCHE

CEZERA Jeanne
DUVET Méline
ETOUATI Achraf
PLANTECÔTE Aurélie
STCHEPINSKY Amélie
WITKOWSKI Alice

10/06/2021

Date de remise du rapport : 12 juin 2021

Référence du projet : STPI / P6 / 2021 – 23

Intitulé du projet : Variation de paramètres expérimentaux pour l'analyse des composés chimiques par CPG

Type de projet : Bibliographique et expérimental

Objectifs du projet : Découvrir le domaine de la chromatographie (CPG)

Progresser en chimie dans les compétences pratiques en manipulant (domaine de la chimie analytique en particulier)

Travailler en groupe

Mots-clefs du projet : CPG – chimie analytique – manipulations – gels hydroalcooliques

Remerciements

La réalisation de ce projet dans le cadre de notre quatrième semestre à l'INSA Rouen Normandie a été possible grâce au concours de plusieurs personnes que nous tenons vivement à remercier.

Nous souhaitons tout d'abord remercier les personnes qui se sont occupées de l'attribution des projets en tenant compte de nos vœux, nous permettant ainsi de travailler sur un projet qui nous intéresse.

Nous aimerions également remercier l'ensemble du personnel de laboratoire qui nous a permis d'avoir accès au matériel dont nous avons besoin pour mener à bien notre projet, notamment les diverses machines lors de nos expériences (CPG FID, le chromatographe Shimadzu GC 2030 pour la CPG « masse » ainsi que la machine Karl-Fischer Radiometer Analysis).

Enfin, nous tenons à remercier tout particulièrement Madame Delaroche, enseignante en Chimie à l'INSA Rouen Normandie et enseignante responsable de notre projet pour son encadrement, ses précieux conseils ainsi que ses réponses à nos questions tout au long du projet, que ce soit lors de nos recherches, de nos expériences ou encore lors de la rédaction du rapport et de la préparation de la soutenance orale.

Merci également à l'ensemble des personnes qui prendra le temps de lire ce rapport.



Notre équipe dans le laboratoire, à côté des chromatographes

Table des matières

Remerciements	2
Introduction	4
I – Partie bibliographique	5
La Chromatographie en Phase gazeuse.....	5
Histoire de la chromatographie	5
Les différents types de chromatographie	5
Principe de la chromatographie en phase gazeuse et appareil utilisé.....	7
Gels hydroalcooliques	9
Normes et composition	9
Application au projet : dosage de l'éthanol	10
II – Partie expérimentale	11
Expériences 1, 2, 3 et 6 – CPG FID	11
Expérience 1 : Une première approche de la CPG.....	11
Expérience 2 : Développement de la méthode analytique	12
Expérience 3 : Etalonnage et analyse des gels	14
Expérience 6 : Vérification des résultats précédents.....	14
Expérience 4 – CPG Masse	15
Expérience 5 – Karl-Fischer	16
III – Interprétation des résultats expérimentaux	17
Etalonnage et détermination des teneurs	17
Evaluation des incertitudes	18
Expérience 1 à 3 : CPG FID	18
Expérience 4 : CPG Masse	19
Expérience 5 : Karl-Fischer.....	19
Comparaison et bilan des résultats.....	20
Conclusion	22
<i>Annexe 1 : Compléments bibliographiques</i>	<i>23</i>
<i>Annexe 2 : Compléments expérience 1 (CPG FID)</i>	<i>25</i>
<i>Annexe 3 : Compléments expérience 3 (CPG FID)</i>	<i>26</i>
<i>Annexe 4 : Compléments expérience 6 (CPG FID)</i>	<i>28</i>
<i>Annexe 5 : Compléments expérience 4 (CPG Masse)</i>	<i>29</i>
<i>Annexe 6 : Compléments expérience 5 (Karl-Fischer)</i>	<i>30</i>
Références	31
Sources des illustrations	31

Introduction

En 2020, notre vie a été bousculée par un événement important : une pandémie. En effet, le « Coronavirus » (SARS-CoV-2), apparu en 2019, a fortement modifié notre quotidien, nous forçant à découvrir une nouvelle manière de vivre, entre confinements, masques et gels hydroalcooliques.

Ce virus a fortement inspiré notre sujet de projet du quatrième semestre à l'INSA de Rouen Normandie. En effet, notre objectif a été d'analyser des gels hydroalcooliques grâce à la CPG (Chromatographie en Phase gazeuse) afin d'étudier leur composition, et ainsi leur efficacité. Évidemment, ce projet a engendré d'autres buts comme découvrir une nouvelle méthode expérimentale, travailler en groupe, apprendre à mieux s'organiser, etc.

En ce qui concerne l'organisation, nous nous sommes réparti le travail au fur et à mesure en fonction de nos disponibilités et de nos affinités. A titre d'exemple, nous avons pu réaliser 6 expériences, mais le groupe n'y a été au complet qu'une seule fois. Chaque semaine, notre groupe s'est réparti le travail et a précisé l'organisation des tâches dans le compte-rendu de réunion, après en avoir discuté ensemble lors de celles-ci ou par message.

Ce projet nous a tenu particulièrement à cœur en raison de son lien étroit avec la chimie. En effet, chaque étudiant de notre groupe a continué la chimie ce semestre, et compte en faire son métier, ou du moins poursuivre dans cette voie. Après que la crise sanitaire a fortement altéré nos études et ainsi nos possibilités de manipulation, à cause des confinements et des enseignements en distanciel, ce sujet s'est donc annoncé idéal afin d'acquérir plus d'expérience concrète. Il nous a aussi permis de confirmer notre amour pour la chimie et d'avancer dans nos choix de projet professionnel. Ce projet était donc tout simplement parfait pour nous.

Vous pourrez ainsi retrouver dans ce rapport l'avancement et les résultats de notre projet, avec une première partie bibliographique comprenant toutes les informations nécessaires sur la CPG, les gels hydroalcooliques et les machines utilisées. Puis, dans une seconde partie, vous pourrez découvrir un résumé de nos expériences, qui seront davantage détaillées dans les annexes. Enfin, nous étudierons les incertitudes liées aux expériences ainsi que la cohérence de nos résultats.

I – Partie bibliographique

La Chromatographie en Phase gazeuse

Dans cette partie bibliographique, nous nous intéresserons tout d'abord à la chromatographie en phase gazeuse en nous focalisant dans un premier temps sur l'histoire de la chromatographie, puis sur les différents types de chromatographie qui existent, pour finir sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse en présentant l'appareil utilisé.

Histoire de la chromatographie

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique qui permet non seulement de séparer, mais aussi d'analyser les constituants d'un mélange.

En 1903, le botaniste russe Mikhail Tswett utilisait des colonnes d'absorption pour séparer des pigments de végétaux colorés. Ces derniers étaient entraînés par de l'éther de pétrole à travers une colonne en verre contenant du carbonate de calcium finement pulvérisé. Il a ainsi observé plusieurs bandes de différentes couleurs tout le long de la colonne. Mikhail Tswett utilisa pour la première fois le terme « chromatographie » en 1906. Ce nom vient du grec ancien qui signifie couleur. Il a ainsi donné une définition aux mots « chromatogramme », « élution » et « rétention ». Puis, en 1941, deux chimistes, Martin et Synge développèrent le principe de la chromatographie de partage (en phase gazeuse et liquide), suivi de la création de la première colonne capillaire par golay en 1957 puis de l'avènement de la chromatographie liquide moderne HPLC en 1969. Un peu plus tard, en 1980, a lieu le début de la chromatographie supercritique.

La chromatographie est aujourd'hui utilisée dans de nombreux domaines très variés, allant de la parfumerie et de l'œnologie, à la biochimie par exemple. Elle permet de séparer les solutés au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) et d'une phase fixe (solide ou liquide fixé). Le principe est basé sur les différences d'affinités des composés du mélange avec la phase stationnaire, que l'on appelle également phase fixe ou colonne ; et la phase mobile, aussi appelée éluant ou solvant. Les produits qui ont le moins d'affinité avec la colonne vont être moins retenus et vont donc sortir plus rapidement. Ainsi, les analytes vont se séparer les uns des autres puis sortir de la colonne à tour de rôle. On appelle la durée entre le moment d'injection dans la colonne et celui de sortie d'un analyte le temps de rétention et on le note t_r . L'analyse conduit ensuite à l'obtention d'un chromatogramme qui permet d'étudier non seulement quels produits sont présents, mais aussi en quelles quantités. Ainsi, chaque pic identifiable sur le chromatogramme correspond à un produit, que l'on identifie grâce au temps de rétention. L'aire sous le pic nous donne la quantité de produit présente dans l'échantillon.

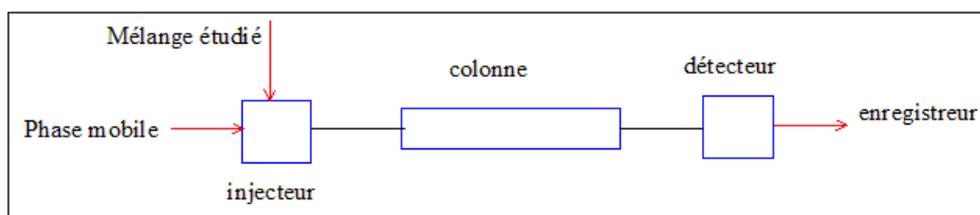


Image 1

Schéma simplifié de la chromatographie

Les différents types de chromatographie

Il existe différentes méthodes de chromatographie :

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) qui consiste à séparer des solutés gazeux, volatils ou vaporisables. La phase mobile est un gaz vecteur ou gaz porteur (souvent de l'hélium).

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE (CPL) comprend la chromatographie en phase liquide en colonne ouverte ou à basse pression, la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie sur papier. Il s'agit de la technique de chromatographie la plus ancienne.

Dans ce type de chromatographie, les composés sont entraînés par un liquide, qui joue le rôle de phase mobile à travers un solide qui a le rôle de phase stationnaire. Celle-ci peut être placée dans un tube appelé colonne chromatographique, ou fixé sur une surface inerte, qui sont souvent des silices greffées.

- Il existe deux types de CPL différents : la CPL en phase normale et la CPL en phase inverse. La différence se situe au niveau de la polarité de la phase fixe et de la phase mobile. La CPL en phase normale (phénomène d'absorption) contient une phase stationnaire polaire. Le composé le plus retenu est celui qui a le plus d'affinité avec la colonne, c'est-à-dire le composé le plus polaire. La CPL en phase inverse (phénomène de partage) contient au contraire une phase stationnaire apolaire. Le composé le plus retenu dans la colonne est le plus apolaire.
- La chromatographie liquide haute performance (HPLC) possède une phase mobile liquide qui a une pression très élevée.
- La chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie sur papier sont des types de chromatographie qualifiés de planaires possédant une phase mobile liquide. Elles ne demandent aucune machine particulière. Elles sont constituées d'une couche mince absorbante (plaque de silice ou d'alumine ou papier buvard) qui joue le rôle de phase stationnaire, et d'une phase liquide qui joue le rôle de phase mobile ou d'éluant, qui est en général un solvant ou un mélange de solvants. Elles permettent de séparer des molécules qui sont relativement simples et qui possèdent des polarités très différentes. Il existe deux désavantages majeurs : d'une part, modifier la vitesse de la phase mobile n'est pas possible (et elle n'est pas constante) ; d'autre part, il est impossible de quantifier en utilisant cette méthode. Elle s'avère en revanche très pratique en cours de synthèse pour savoir si une réaction est terminée.

LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (CI) permet de déterminer la nature des ions organiques ou minéraux à l'aide de résines échangeuses d'ions. C'est une technique facile à réaliser, elle est donc très utilisée. Les molécules sont séparées les unes des autres selon leurs groupes chargés. Les ions que possède l'analyte ont des interactions avec les charges opposées qui sont fixées sur la phase stationnaire. Cela provoque donc la rétention et la séparation des ions. La phase stationnaire utilisée possède quant à elle une matrice immobile qui contient des groupes fonctionnels chargés.

LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE SUPERCRITIQUE (SFC) a pour phase mobile un fluide supercritique. Cette méthode de chromatographie se différencie des autres par la nécessité de la sortie de la colonne d'être pressurisée, ce qui permet d'accélérer les séparations. On l'utilise principalement pour des molécules possédant des masses molaires élevées.

LA CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC) est un type de chromatographie qui est dite en phase liquide et qui permet de séparer des très grandes molécules suivant leur volume hydrodynamique. Elle est surtout utilisée pour identifier des macromolécules.

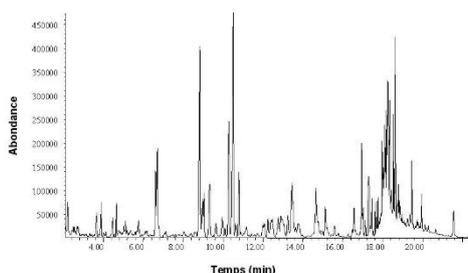
Principe de la chromatographie en phase gazeuse et appareil utilisé

Pour commencer, l'échantillon à analyser est déposé dans l'injecteur à l'aide d'une micro-seringue. L'injecteur est alors porté à haute température de façon à volatiliser la totalité de l'échantillon.

Puis, une fois les composés de l'échantillon devenus volatils, ils sont transportés par le gaz vecteur dans la colonne où ils vont se séparer suivant leur affinité avec la phase stationnaire. Plus la molécule a d'affinité avec la phase stationnaire, moins elle est entraînée par le gaz vecteur, et donc plus elle est retenue dans la colonne. Ainsi, les analytes vont se séparer puis sortir de la colonne à tour de rôle. La durée entre le moment d'injection dans la colonne et la détection en sortie de colonne est appelée temps de rétention.

Image 2

Exemple de chromatogramme



Une fois sortis de la colonne, les composés chimiques vont passer dans le détecteur. Il envoie ensuite un signal à un enregistreur de données auquel il est couplé. Cet enregistreur tracera le chromatogramme.

Un chromatogramme est ainsi obtenu. Il s'agit d'un graphique avec le temps de rétention en abscisse et un paramètre lié à la quantité de molécules présente dans l'échantillon en ordonnée qui contient plusieurs pics plus ou moins grands. Le temps de rétention est caractéristique de chaque molécule retenue et permet d'identifier cette dernière. L'aire du pic étant proportionnelle à la quantité de l'espèce présente dans l'échantillon, elle permet de déterminer la concentration de celle-ci dans la gamme de linéarité du détecteur.

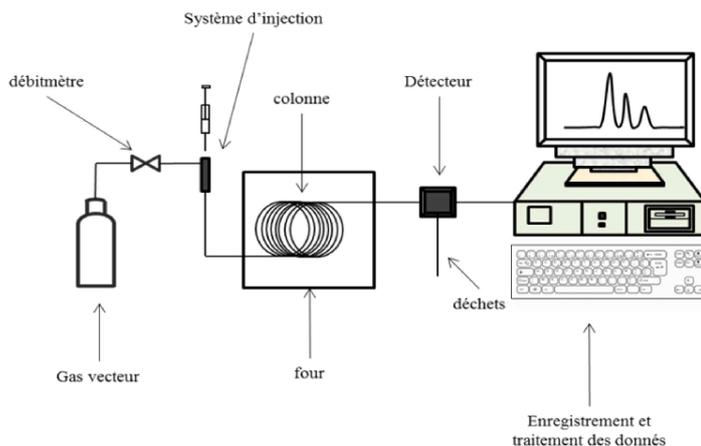


Image 3

Schéma du montage d'un appareil de CPG

L'appareil utilisé pour réaliser une analyse par CPG est appelé un chromatographe. Il est parcouru par un gaz vecteur et est constitué d'un contrôleur de débit, d'un injecteur, d'une colonne, d'un four et d'un détecteur.

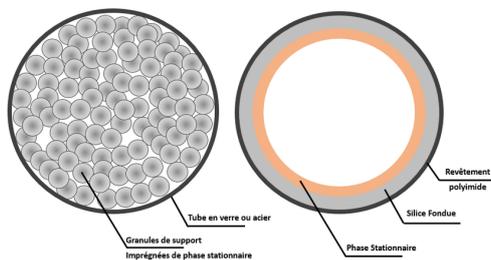
LE GAZ VECTEUR entraîne les analytes à travers la colonne. Le gaz vecteur choisi dépend du type de détecteur utilisé. On peut utiliser de l'hélium, de l'azote, de l'argon ou encore de l'hydrogène. Il a un débit de 30 à 40 mL/min environ pour les colonnes remplies et de 0,2 à 2 mL/min environ pour les colonnes capillaires. Au cours de nos expériences, nous utiliserons l'hélium.

L'INJECTEUR : Il permet d'introduire et de volatiliser l'échantillon à analyser. Sa température est choisie de façon que tous les analytes de l'échantillon puissent être vaporisés. On introduit l'échantillon avec une micro-seringue, à travers un septum pour éviter les fuites.

LA COLONNE : Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies possèdent un diamètre de quelques millimètres et une longueur de quelques mètres. Elles sont remplies de granules de support inerte (en général de la silice) dont la surface est imprégnée ou greffée avec la phase stationnaire. Les colonnes capillaires sont des tubes d'acier inoxydable, de verre ou de silice fondue qui ont un diamètre plus faible (compris entre 0,1 et 0,5 mm), et une longueur de plusieurs dizaines de mètres. On

Image 5

Vue en coupe d'une colonne remplie (gauche) et d'une colonne capillaire (droite)



la séparation des analytes mais plus longue est l'analyse. Il faut donc faire un compromis dans le choix de la température. Il est également équipé d'un système de refroidissement.

LE DETECTEUR : Il est très sensible et souvent couplé à un enregistreur numérique. Les plus utilisés sont ceux utilisés dans les laboratoires de l'INSA, à savoir les détecteurs à ionisation de flamme. Il permet de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de les identifier. Il en existe différents types, par exemple :

- **IONISATION DE FLAMME :** On utilise ici un FID (Flame Ionization Detector). Cela permet de détecter et de quantifier les molécules organiques dans un échantillon. Pour cette technique de détection, on met l'échantillon dans une flamme d'hydrogène brûlant avec un excédent d'oxygène. Au contact de la flamme, les molécules organiques se transforment en ions qui, grâce à un champ électrique, sont captés sur une électrode dite de collecte. On amplifie et mesure alors le courant transmis par l'électrode de collecte. La réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité d'ions sur l'électrode.
- **SPECTROMETRIE DE MASSE :** Ce détecteur est universel ; il permet d'identifier mais aussi de quantifier les molécules grâce à leur spectre de masse. Le spectromètre de masse est composé de trois parties : ionisation, sélection des ions et détection des ions fragmentés. Il faut ioniser les molécules afin de pouvoir analyser leur composition grâce à un champ électrique. C'est durant l'ionisation que les molécules se fragmentent, c'est-à-dire que la partie ionisée de la molécule se sépare de son radical ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$). C'est ce radical M^+ , instable, qui va se fragmenter en ions dont la quantité est caractéristique de l'espèce de départ, ce qui permet de l'identifier. Ainsi, le spectre de masse permet d'identifier les espèces tandis que le courant total, dû aux fragments, permet de les quantifier.

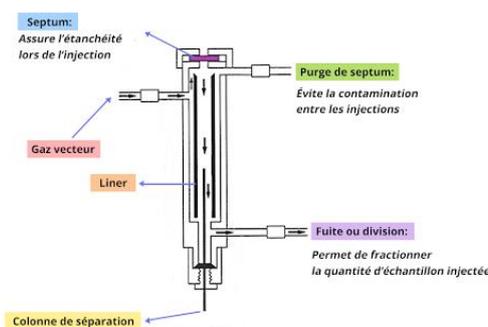


Image 4

Schéma d'un injecteur

choisit la colonne de façon que le temps de rétention des analytes soit élevé. Les analytes vont se séparer sur cette colonne suivant leurs affinités avec la phase stationnaire.

LE FOUR : Il s'agit d'un four de type chaleur tournante de température ajustable et programmable. Plus la température du four est importante, plus les analytes se déplacent rapidement dans la colonne, mais moins ils interagissent avec la phase stationnaire, et donc moins les analytes sont séparés. Plus la température du four est basse, meilleure est

Gels hydroalcooliques

Concentrons-nous désormais sur le produit qui nous intéresse : les gels hydroalcooliques. Nous verrons dans un premier temps les normes auxquelles ils doivent répondre ainsi que leur composition, puis nous traiterons rapidement des différentes méthodes qui existent pour doser l'éthanol, principal ingrédient des produits désinfectants pour mains.

Normes et composition

Tout d'abord, si nous espérons analyser la composition des gels hydroalcooliques que nous utilisons au quotidien, il convient de s'interroger sur ce qu'ils sont supposés contenir, afin d'avoir une référence de comparaison. En premier lieu, intéressons-nous à la fonction de ces gels ; si nous les utilisons aujourd'hui plus que jamais, c'est pour lutter contre le coronavirus, on en déduit donc que les gels hydroalcooliques doivent avoir un effet virucide. C'est une supposition logique... mais incomplète. En effet, pour qu'un gel hydroalcoolique soit considéré comme efficace, il doit avoir un pouvoir virucide, fongicide et bactéricide, c'est-à-dire qu'il doit éliminer les virus, champignons et bactéries.

Du côté légal, ces solutions entrent dans la catégorie "frictions hygiéniques" et doivent donc respecter au minimum ces quatre normes de conditions de propreté : NF EN 13727, NF EN 1500, NF EN 13624 et NF EN 14476. Additionnellement, si le gel a également une activité mycobactéricide (ce qui n'est pas une obligation pour les gels grand public), il doit également respecter la norme NF EN 14348. Ces normes sont expliquées en ANNEXE 1.

Qu'est-ce qu'une mycobactérie ? Il s'agit d'une bactérie vivant dans toute matière pouvant entrer en décomposition et particulièrement friande d'eau. Elles sont pour la plupart pathogènes (pouvant provoquer la lèpre ou la tuberculose par exemple) et résistantes aux désinfectants.

Pour respecter ces normes, le gel hydroalcoolique doit contenir un minimum de 60% d'alcool en volume (par exemple : 520mg d'éthanol pour 1g d'eau). La quantité maximale d'alcool recommandée dans la recette du gel hydroalcoolique varie selon les sources et l'utilisation du gel, mais on peut dire que pour une application cutanée quotidienne il ne faut pas qu'il contienne plus de 70% d'alcool en volume (soit, pour l'éthanol, 630mg par g d'eau). Au-delà, la solution risque de provoquer des irritations mais peut toujours être utilisée pour désinfecter du matériel.

En résumé, de quoi les solutions que nous allons étudier peuvent-elles être composées ?

Il doit y avoir de l'alcool (plus probable : éthanol, propan-1-ol ou propan-2-ol), au moins 60% et idéalement moins de 70%.

On peut également y trouver des émoullients (une substance qui empêche ou ralentit le dessèchement de la peau, comme le glycérol), des polymères (pour épaissir le gel et permettre de le répartir de façon homogène sur les mains, tout en préservant ses propriétés antiseptiques) et de l'antiseptique (exemple : chlorhexidine à 0.5%).

Il ne doit pas y avoir de colorants et de parfums, qui provoqueraient un risque d'allergie croissant à mesure des applications.

A titre d'exemple, voici les ingrédients de base du gel hydroalcoolique tels que préconisés par l'OMS (mais il existe de bien nombreuses recettes respectueuses des normes en vigueur) :

- Alcool : éthanol à 96% ou isopropanol à 99,8%
- Eau distillée ou eau bouillie refroidie

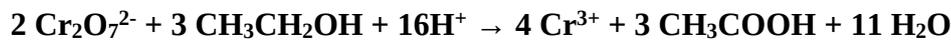
- Peroxyde d'hydrogène 3%
- Glycérol 98%

Il est important de noter que cette "recette" ne comporte pas de proportions ; en effet, il s'agit plutôt d'une recommandation d'ingrédients auxquels se limiter plus que d'une réelle recette à suivre.

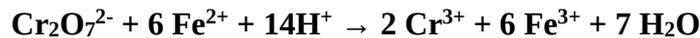
Application au projet : dosage de l'éthanol

Dans ce projet, nous doserons l'éthanol de gels hydroalcooliques pour en connaître la concentration en utilisant la méthode CPG-FID. Nous présentons ici une autre méthode de dosage de l'éthanol, la chromimétrie après distillation.

Cette méthode utilise la technique du dosage en retour sur un échantillon distillé du liquide initial. On s'aidera du dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$, qui, en milieu acide oxyde l'éthanol selon la formule :



En ajoutant le dichromate de potassium en excès, on s'assure de la réaction de l'ensemble de l'éthanol. On peut ensuite calculer la concentration en éthanol de l'échantillon par dosage du dichromate de potassium restant avec du sel de Mohr (Fe^{2+}) :



Cette technique comporte cependant certains inconvénients :

- Elle n'est utilisée de nos jours que pour des échantillons à faible concentration en éthanol (environ 2%). Nous ne pourrions donc pas l'appliquer aux gels hydroalcooliques qui ont un taux d'alcool supérieur à 50%, à moins de les diluer.
- Le dichromate de potassium est un oxydant relativement puissant qui n'oxyde pas que l'éthanol. Pour éviter une erreur systématique, il faut ainsi distiller l'échantillon avant de procéder au dosage. Cette étape peut se révéler fastidieuse.

II – Partie expérimentale

Au cours de cette partie expérimentale, nous utiliserons plusieurs machines afin d'analyser la composition des gels hydroalcooliques. Ainsi, la première sous-partie portera sur la CPG FID, la deuxième sur la CPG Masse et la dernière partie retracera notre expérience avec le Karl-Fischer.

Expériences 1, 2, 3 et 6 – CPG FID

La CPG FID est une excellente méthode de détection et quantification de l'éthanol. En effet, le spectromètre de masse ne permet pas de quantifier l'éthanol car il est utilisé comme solvant de rinçage.

Expérience 1 : Une première approche de la CPG

Une fois la technique comprise, nous avons pu commencer la partie expérimentale de ce projet. Cette première expérience a ainsi pour but de découvrir la chromatographie et « d'apprivoiser » le chromatographe, afin de déterminer les espèces, et spécifiquement les alcools, présentes dans un gel hydroalcoolique. De plus, cette expérience nous permet d'anticiper la prochaine expérience en déterminant les paramètres à y adapter.

Ainsi, nous avons utilisé la machine *Bruker Scion 436-GC FID* ci-contre, avec les paramètres donnés en ANNEXE 2.

Nous avons ainsi analysé 3 solutions :



Image 7

Gel Jeanne (alcool > 60%)

- Un blanc, c'est-à-dire un vial rempli d'eau distillée, destiné à repérer les impuretés pouvant rester dans le chromatographe ;
- La solution témoin, constituée d'éthanol, d'isopropanol et de glycérol : 1 mL de chaque alcool dans une fiole jaugé de 25 mL complétée par de l'eau distillée ;
- La solution test, composée d'environ 2 grammes (précisément 1,9318 g) de gel hydroalcoolique, ici le gel que nous appellerons « gel Jeanne » dans la suite de ce rapport, dilué dans une fiole jaugée de 25 mL avec de l'eau distillée.



Image 6

Machine SCION 436-FID
du laboratoire de l'INSA

Une fois les solutions préparées, nous avons créé la méthode sur le logiciel Compass et lancé le chromatographe pour la nuit afin d'avoir les chromatogrammes le lendemain matin, chaque analyse prenant un total de 17 minutes. Nous avons obtenu 3 pics importants. Comme les produits sortent par température d'ébullition croissante dans une même famille de composés alors nous avons pu associer chaque pic présent sur le chromatogramme de la solution témoin à un alcool : respectivement l'éthanol (79°C, 2.67 min), l'isopropanol (83°C, 2.77 min) et le glycérol (290°C, 10.25 min). Puis, nous avons tâché de repérer si des pics correspondant au même temps de rétention sont présents sur le chromatogramme de la solution test.

Cette première expérience, réalisée le 8 mars 2021, nous a permis de nous familiariser avec la CPG. Nous avons pu mettre en évidence la présence d'au moins deux alcools dans le gel hydroalcoolique, l'éthanol et l'isopropanol, mais également d'autres espèces qui restent encore à déterminer. Une autre expérience est donc inévitablement nécessaire, qui permettra également de modifier la méthode pour diminuer le temps d'analyse.

De plus, en réalisant les différentes dilutions permettant d'obtenir les solutions voulues, nous avons rencontré différents problèmes comme la difficulté pour prélever un volume précis d'un liquide visqueux. Nous avons alors décidé de peser dorénavant les gels, ainsi que le glycérol pour faciliter la manipulation et obtenir une meilleure précision.



Figure 1
Chromatogrammes obtenus lors de cette expérience :
1^{er} blanc, Solution témoin, Solution test, 2^{ème} blanc (de haut en bas)

Expérience 2 : Développement de la méthode analytique

La première expérience ayant été concluante, nous avons pu la réitérer, cette fois-ci en modifiant le programme de température du four afin d'optimiser les résultats, car nous avons constaté lors de la première manipulation qu'il fallait attendre plus de 7 minutes entre l'apparition des deux premiers pics et l'augmentation suffisante de la température pour obtenir le pic associé au glycérol :

- Température du four : constante et égale à 50°C pendant 3 minutes, puis variant de 25°C/min jusqu'à 250°C.

Les autres paramètres du chromatographe, détaillés en ANNEXE 2, n'ont pas été modifiés. Chaque analyse a cette fois pris un total de 11 minutes, ce qui nous a permis d'observer directement les résultats. La figure ci-dessous montre l'effet du changement de programme de température : l'éthanol et l'isopropanol sortent de la colonne au même moment que précédemment, mais le glycérol sort plus rapidement (7,57 min au lieu de 10,25 min), ce qui induit un gain de temps.

Nous avons préparé les mêmes solutions que lors de la 1^{ère} expérience, ainsi qu'une nouvelle solution contenant du propylène glycol, puisque cet alcool est inscrit dans les données fournisseur du gel Jeanne.

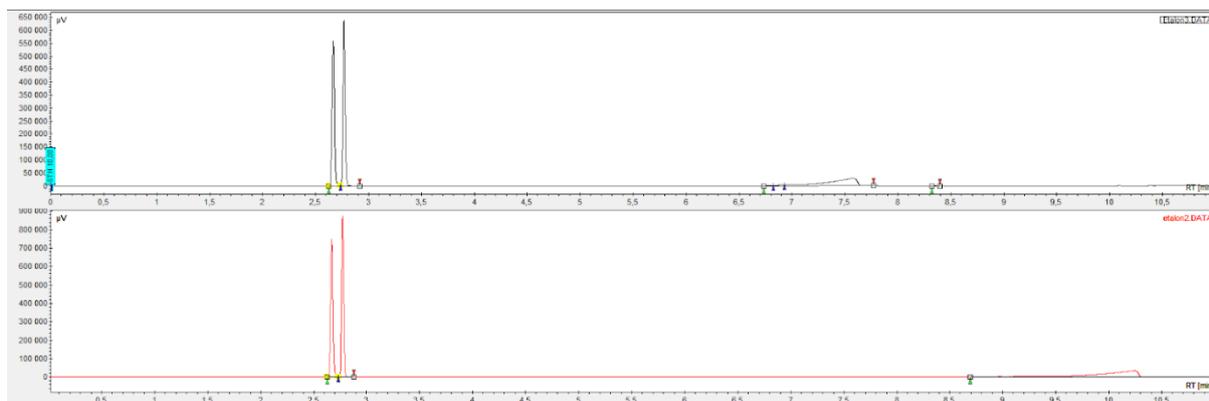


Figure 2
Chromatogrammes montrant l'effet du changement de programme de température entre la 1^{ère} expérience (en bas) et la 2^{ème} (en haut)

Les pics correspondant à l'éthanol et à l'isopropanol étant assez proches sur le chromatogramme, nous avons jugé nécessaire de calculer la résolution entre eux, afin de vérifier la séparation des pics, grâce à la formule :

$$R = 1.18 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{(w_{1/2})_1 + (w_{1/2})_2} = 1.18 \times \frac{2.77 - 2.67}{0.024 + 0.022} \approx 2.57$$

Avec t_r le temps de rétention et $w_{1/2}$ la largeur du pic à mi-hauteur.

La valeur obtenue étant supérieure à 1.5, nous pouvons conclure que la résolution est bonne et que les pics sont correctement séparés.

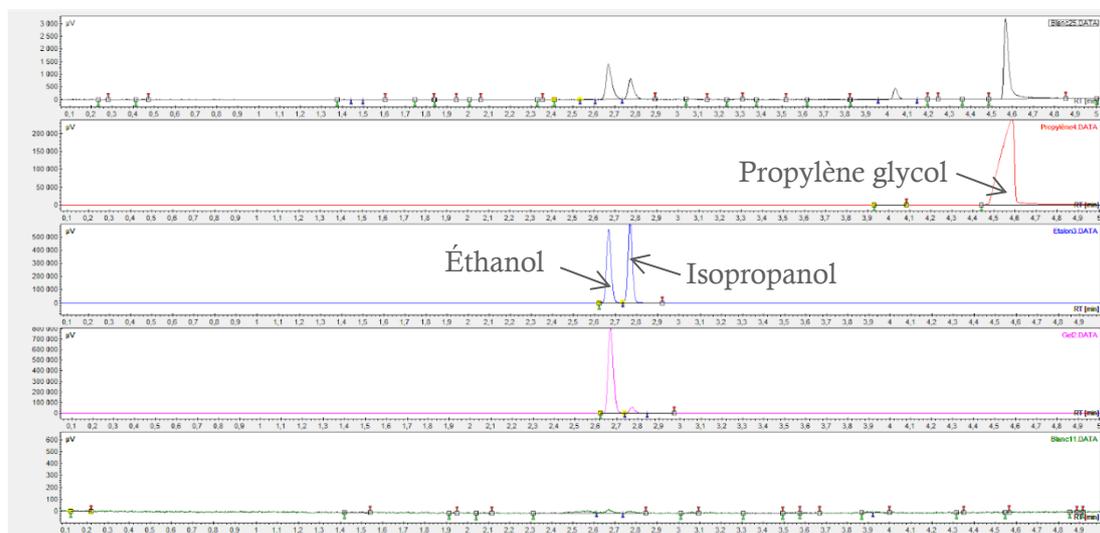


Figure 3
Chromatogrammes obtenus lors de cette expérience :
1^{er} blanc, Solution test, Solution témoin, Solution contenant le propylène glycol, 2^{ème} blanc (de bas en haut)

Cette deuxième expérience, réalisée le 11 mars, nous a permis de confirmer la présence d'éthanol et d'isopropanol dans le gel utilisé, ainsi que d'optimiser notre programme de température. Nous ne trouvons cependant pas de propylène glycol dans le gel, contrairement à ce qui est indiqué sur l'étiquette. Il nous faut désormais essayer de quantifier les alcools, tout en utilisant plusieurs gels hydroalcooliques, que nous pourrions comparer par la suite. On peut aussi noter la pollution du blanc final, mais elle est peu intense (les pics sont environ 1000 fois moins intenses que ceux des autres solutions) et n'a donc pas eu de conséquences.

Expérience 3 : Etalonnage et analyse des gels

Ainsi, le 18 mars, nous préparons des solutions à base de 4 gels hydroalcooliques différents, dont celui proposé par l'INSA. Afin de quantifier les alcools présents dans ces gels, nous avons aussi préparé 6 étalons, les solutions S₀ à S₅.

Ces étalons sont constitués à partir d'une solution mère S₀ composée d'éthanol, d'isopropanol, de glycérol et d'éthylène glycol : environ 4 grammes de chaque alcool, pesés précisément, dilués avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 25 mL. Puis, cette solution a été à nouveau diluée afin d'obtenir 5 solutions filles de concentrations respectives de l'ordre de 32 g/L, 24 g/L, 16 g/L, 8 g/L et 4 g/L. Les détails de préparation des solutions sont donnés en ANNEXE 3.

	?? (bruit)	Ethanol	Isopropanol	?? (bruit)	?? (bruit)	Propylène-glycol	Glycérol
	2,52	2,70	2,80	3,98	4,34	4,57	[6,94 ; 7,66]
Blanc 1			118		585		
Blanc 2	6		18	5,8			
Gel INSA		22446					
GelMed		4328	9503				
Asepso		32265					
Sanytol		32827					
Blanc 3	8	12	7	6			
Solution S0		21120	22450			18030	10622
Solution S1		15703	16642			13592	8050
Solution S2		11708	12533			9819	5327
Solution S3		7573	8168			6348	2916
Solution S4		3582	3859			3213	1038
Solution S5		1688	1822			1493	442
Blanc 4		47	26			94	

	espèce chimique
	temps de rétention (min)
Nom Solution	aire du pic (µV.min)

Tableau 1

Résultats obtenus lors de cette expérience

Les chromatogrammes des solutions étalons obtenus nous ont permis de tracer des droites d'étalonnage de manière à évaluer le pourcentage d'alcool contenu dans les solutions de gel dilué. L'exploitation des résultats sera détaillée dans la 3^{ème} partie de ce rapport.

Expérience 6 : Vérification des résultats précédents

A la suite de cette expérience et de l'étude des incertitudes se trouvant dans la 3^{ème} partie de ce rapport, nous avons réalisé que certains résultats obtenus étaient incohérents. Nous avons donc décidé de reproduire l'expérience plus de 2 mois plus tard, le 28 mai. Pour cela, nous avons réutilisé la solution mère utilisée lors de l'expérience 3, et avons à nouveau effectué des dissolutions avec 3 gels différents : celui de Jeanne, celui de l'INSA et l'Asepso.

Néanmoins, les résultats donnés en ANNEXE 4 se sont montrés tout aussi peu concluants, voire incohérents. Il n'aurait peut-être pas fallu réutiliser la même solution mère qui a pu « mal vieillir ». Nous n'avons donc finalement pas utilisé ces résultats. Cette expérience a cependant permis de vérifier la présence d'éthanol dans tous les gels et d'isopropanol dans celui de Jeanne.

Expérience 4 – CPG Masse

Les trois premières expériences nous ont permis de nous familiariser avec la chromatographie en phase gazeuse. Forts de ces connaissances nouvelles, nous avons ainsi pu expérimenter un nouveau détecteur : le spectromètre de masse. Ce dernier est particulièrement utile puisqu'il permet d'identifier les composants par leur spectre de masse, sans utilisation de solution étalon.



Image 8
Chromatographe Shimadzu GC 2030

Nous avons réalisé cette quatrième expérience le 13 avril, dans le but de découvrir cette machine, de comparer à nouveau différents gels et d'identifier de nouvelles molécules présentes dans ceux-ci grâce à la « bibliothèque de molécules » du chromatographe. L'appareil que nous avons utilisé est le chromatographe *Shimadzu GC 2030*, avec les paramètres détaillés en ANNEXE 5.

Nous avons analysé 2 gels : le *gel Jeanne* et celui de l'INSA. Les vials ont été réalisés avec des solutions contenant 1 g de gel pour 100 mL d'éthanol, car il ne faut pas utiliser d'eau dans cet appareil. Nous obtenons alors de nouveaux résultats avec les composants identifiés, indiqués dans un tableau que la machine nous fournit. Tous les résultats sont disponibles en annexe, mais le plus important à retenir est que le *gel Jeanne* semble contenir de l'alcool benzylique ainsi qu'un arôme qui pourrait être citral/néral, ce qui expliquerait le parfum citronné du gel. Le gel de l'INSA quant à lui contient du glycérol et du linalol, qui a des propriétés antivirales. Le chromatographe *Shimadzu GC 2030* a donc pu détecter la présence de nouveaux composants que la machine *GC-5-18 (SCION 5)* n'avait pas pu déceler.

En somme, cette expérience a été particulièrement bénéfique puisqu'elle a aidé à développer nos compétences pratiques par le biais de la découverte de la spectrométrie de masse. Nous avons également pu détecter la présence d'alcools et d'autres espèces intéressantes.

Expérience 5 – Karl-Fischer

Afin de mieux étudier nos gels hydroalcooliques et leur composition, la dernière expérience programmée a été celle avec l'instrument *Karl-Fischer Radiometer Analysis* permettant d'obtenir les taux en eau dans les échantillons liquides. Celle-ci se sert de la méthode dite « Karl-Fischer » qui est la plus fréquemment utilisée dans le but de déterminer la teneur en eau d'un composé par titrage.

L'objectif principal de cette expérience a été de corroborer les résultats obtenus par CPG, étant donné que les deux ingrédients majoritaires des gels hydroalcooliques sont les alcools et l'eau. Cependant elle est aussi évidemment utile en vue de découvrir cet instrument afin d'élargir nos connaissances en chimie analytique.

Le 22 avril, nous avons donc prélevé quelques gouttes de 3 différents gels, en ayant retenu chaque masse. La machine indique alors la teneur en eau obtenue, sachant que plus elle est grande plus le gel s'avère inefficace. Cette manipulation est à répéter le plus de fois possibles afin d'obtenir des résultats les plus précis. Nous l'avons donc réalisée 3 ou 4 fois pour chaque gel.

Les résultats, détaillés en ANNEXE 6, se sont révélés plus ou moins cohérents en fonction des essais, potentiellement à cause de la défaillance de la balance, une masse introduite trop faible et ne correspondant donc pas à la fourchette recommandée, etc...

Cette expérience nous a donc permis d'étudier plus en profondeur nos gels et de tester leur efficacité. Comme évoqué précédemment, nous avons de plus eu l'occasion de découvrir une nouvelle machine, ce qui reste un aspect important de notre projet : découvrir diverses techniques utilisées en chimie.



Image 9
Karl-Fischer du laboratoire de l'INSA

III – Interprétation des résultats expérimentaux

Étalonnage et détermination des teneurs

Afin de calculer la teneur en éthanol, isopropanol, propylène glycol et glycérol des différents gels hydroalcooliques testés, des droites d'étalonnages associant l'aire mesurée à la concentration ont été faites pour chacun des quatre composants. Pour obtenir les droites d'étalonnages, nous avons passé six étalons avec des concentrations de 40 g/L à 4 g/L dans la machine pour obtenir les aires des signaux correspondants.

Les points obtenus sont reportés dans un diagramme (aire/concentration) et une régression linéaire leur est appliquée.

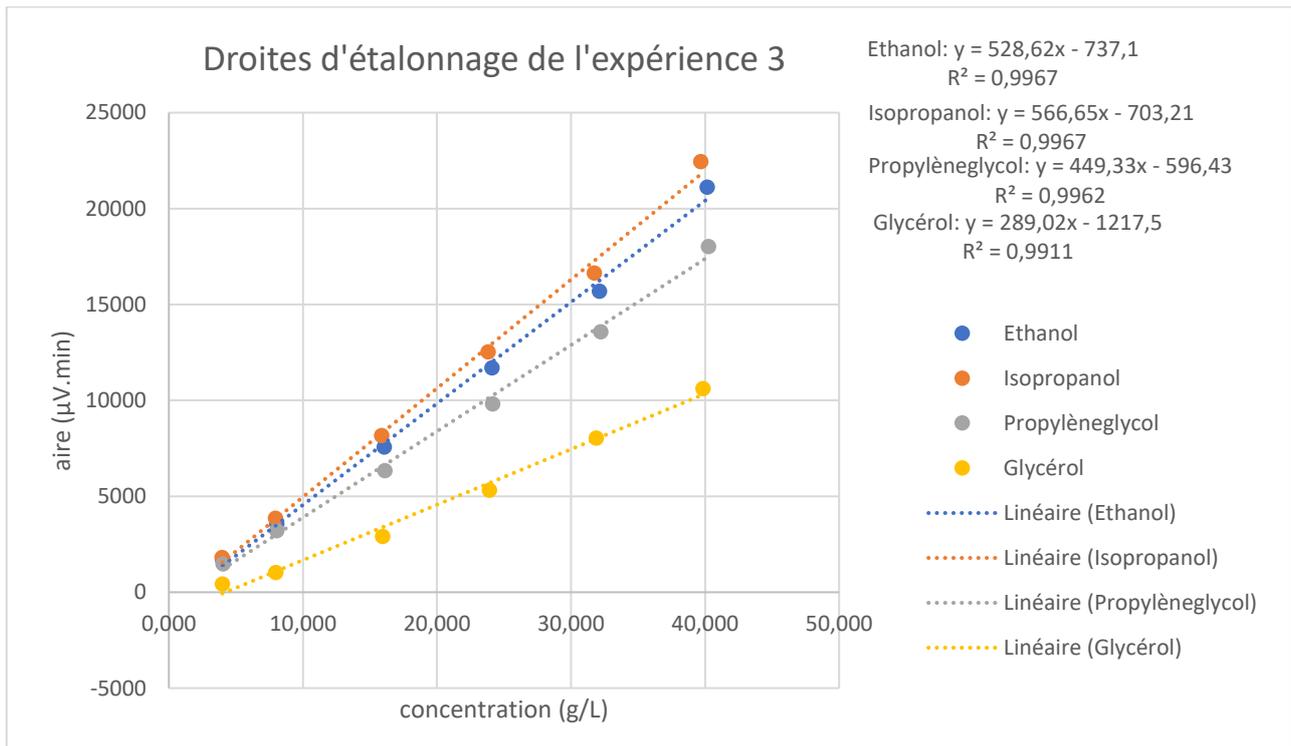


Figure 4

Droites d'étalonnage avec régression linéaire

Les courbes d'étalonnage permettent alors de retrouver les concentrations des échantillons et finalement les teneurs en pourcentage massique des gels en éthanol, isopropanol, propylène glycol et glycérol grâce au calcul :

$$teneur (\%) = \frac{\text{concentration de la solution} \times \text{volume de la solution}}{\text{masse de gel introduite initialement}}$$

La concentration des différents constituants des gels testés est calculée à partir des équations des droites d'étalonnages et des aires trouvées.

Nous trouvons ainsi la concentration en g/L à partir de l'aire en µV.min. Pour certains gels, une partie des constituants n'a pas été détectée. Ceci peut être lié à l'incertitude sur la méthode analytique utilisée. Ce point sera abordé lors du calcul des incertitudes.

La concentration nous donne la teneur en % de chaque constituant testé dans les gels :

Composant / gel	Gel INSA	GelMed	Gel Asepso	Gel Sanytol	Gel Jeanne
Ethanol	54,19	11,95	76,23	78,40	56,43
Isopropanol	1,53	22,47	1,51	1,53	4,77
Propylène glycol	1,64	1,66	1,62	1,64	1,64
Glycérol	5,21	5,26	5,14	5,20	6,0

Tableau 2

Pourcentages d'alcool calculés dans les différents gels hydroalcooliques

Certaines teneurs ne sont pas nulles malgré l'absence de signal initial. Ceci est dû aux incertitudes statistiques sur les droites d'étalonnages. Nous y reviendrons dans la partie "Evaluation des incertitudes".

Evaluation des incertitudes

Expérience 1 à 3 : CPG FID

Afin d'évaluer la fiabilité et la justesse des résultats, les incertitudes sur les droites d'étalonnages sont calculées. Ceci est fait par une approche statistique. On utilise ces résultats pour calculer la plage de confiance sur les teneurs dans les gels. Finalement, on compare les données du constructeur avec la plage de résultats et on conclut.

Pour toutes les régressions, excepté pour le glycérol, on obtient un coefficient de détermination supérieur à 0,996. Les régressions correspondent donc bien à la réalité expérimentale. Pour la courbe du glycérol, $r^2 > 0,991$, ce qui reste acceptable.

L'incertitude sur les concentrations des solutions de gel analysées est calculée grâce à la formule :

$$x_{calculé} \pm \frac{t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{calculé} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Avec

- x : la concentration du gel dilué dans l'eau en g/L
- t : le facteur donné par la Table de Student en fonction de l'intervalle de confiance et le degré de liberté (ici égal à 2,776)
- s, a_1 : donnés par la régression
- k : le nombre de répétitions de l'expérience sur un échantillon (ici égal à 1)
- n : le nombre d'étalons
- \bar{x} : la concentration moyenne

Il faut également prendre en compte les limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ) qui sont uniques pour chaque constituant. La limite de détection indique le seuil de détection du composant. Si la teneur obtenue par analyse est inférieure à la LD, on considère que l'on ne peut confirmer la présence du composant dans la solution.

La limite de quantification indique la teneur minimale requise dans la solution pour que la valeur calculée soit juste. Si la teneur est inférieure à la limite de quantification alors le composant est présent dans la solution mais avec une proportion inconnue.

Le calcul des LD et LQ est : $L = \frac{a_0 + x \times s a_0}{a_1}$.

Avec

- a_0 : l'ordonnée à l'origine
- sa_0 : l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine
- a_1 : la pente de la régression linéaire
- x : facteur de limite ; $x(LD) = 3$ et $x(LQ) = 10$

Composant / gel	Gel INSA	GelMed	Gel Asepso	Gel Sanytol	Gel Jeanne
Ethanol	55 ± 5	12 ± 4	76 ± 4	78 ± 5	56 ± 5
Isopropanol	<LD	22 ± 4	<LD	<LD	<LQ
Propylène glycol	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Glycérol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Tableau 3

Incertitudes liées aux pourcentages d'alcool des différents gels hydroalcooliques

On peut constater que les gels Asepso et Sanytol ont quasiment la même composition, en termes d'alcools. La teneur en éthanol du GelMed semble trop faible, le gel ayant été ouvert depuis un certain temps, l'éthanol s'est probablement évaporé. Cependant, on remarque que les taux d'alcool que nous avons pu calculer pour les gels ne correspondent pas tout à fait aux indications du fournisseur, malgré l'estimation des incertitudes.

Expérience 4 : CPG Masse

L'expérience 4 est une expérience qualitative et non quantitative. Nous voulions identifier les molécules présentes dans les différents gels hydroalcooliques. Par conséquent, aucun calcul d'incertitude n'est possible. La seule source possible d'erreur est l'identification des molécules par la machine grâce à sa "bibliothèque des molécules", cette erreur n'est cependant pas quantifiable.

Expérience 5 : Karl-Fischer

L'objectif est de trouver la teneur en eau des différents gels hydroalcooliques. L'absence de courbe

d'étalonnage nous oblige à passer par l'estimation d'écart type : $s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ avec

- n : le nombre d'essais
- x : le résultat de l'essai i
- \bar{x} : le résultat moyen

Puis, on trouve l'intervalle de confiance : $x = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ avec

- x : le résultat final
- t : le facteur donné par la Table de Student en fonction de l'intervalle de confiance et le degré de liberté (ici : $t(0.975, n - 1 = 1) = 12.706$)

On trouve :

- Gel Jeanne : $x = 37 \pm 3\%$
- Gel INSA : $x = 44 \pm 16\%$
- Gel Asepso : $x = 34 \pm 12\%$

Les pourcentages obtenus semblent corrects vis-à-vis des recommandations quant à la composition des gels hydroalcooliques.

Comparaison et bilan des résultats

En comparant les 3 premières expériences de CPG FID et la dernière de Karl-Fischer, on peut observer la cohérence des résultats entre la teneur en eau obtenue et celle en alcool.

En utilisant les résultats obtenus, on ne remarque rien d'alarmant. En effet, les 3 gels comparables peuvent contenir les pourcentages d'eau et d'alcool obtenus sans dépasser les 100%.

Par exemple, le gel hydroalcoolique de Jeanne contient $37 \pm 3\%$ d'eau contre 45.7% d'éthanol et 3.9% d'isopropanol, soit 49.8% d'alcool. Cela semble possible si aucun autre ingrédient majeur n'est identifié puisque le pourcentage total est 86.8% qui est bien inférieur à 100%. En effet, si la quantité totale d'eau et d'alcool était supérieure à 100%, nos résultats seraient incohérents. On peut cependant noter que la quantité d'alcool notée sur l'étiquette était un pourcentage supérieur à 60% mais qu'ici le pourcentage trouvé est inférieur. Cela est gênant concernant les propriétés virucides. Néanmoins, les résultats restent cohérents, avec une marge correcte pour l'incertitude.

Pour les 2 autres gels comparables, soit celui de l'INSA (en prenant comme hypothèse que nous avons utilisé deux fois le même) et celui Asepso, les résultats semblent aussi cohérents. En effet, le gel de l'INSA a comme pourcentage d'eau $44 \pm 16\%$ contre 54% d'alcool. Nous sommes donc bien parvenus à identifier les ingrédients principaux, et obtenons un gel composé à 98% d'eau et d'alcool, ce qui est cohérent. Enfin, le gel Asepso contient, selon nos expériences, $34 \pm 12\%$ d'eau et $76 \pm 4\%$ d'alcool, soit un total de 100% d'eau et d'alcool. Ce résultat est possible mais peu probable, puisqu'il signifierait qu'aucun autre composant n'est présent dans ce gel. De plus, en prenant en compte les incertitudes liées à ce gel, le résultat est d'autant moins probable puisqu'il pourrait dépasser les 100%.

Ce dépassement des 100% (en tenant compte de la marge des incertitudes) est peut-être dû à une sous-mesure de la masse de gel analysé. Cela serait ainsi dû à une erreur expérimentale.

Les gels possédant une faible teneur en eau étant plus efficaces dans l'élimination de bactéries, nous pouvons grâce à ces expériences classer les gels hydroalcooliques dans l'ordre de qualité croissant suivant : gel INSA, gel Jeanne, puis gel Asepso.

En comparant la 4^{ème} expérience utilisant la CPG Masse et les expériences de CPG FID, nous avons pu confirmer la présence de certains constituants et en découvrir d'autres tels que le glycérol et le linalol pour le gel de l'INSA et de l'alcool benzylique ainsi qu'un arôme pour le gel Jeanne.

Ces expériences se complètent bien puisqu'elles permettent d'apporter mutuellement une information manquante aux résultats fournis par l'autre.

Tableau 4

Récapitulatif des résultats obtenus au cours des expériences

Gel	Expériences 1, 2 et 3 CPG FID	Expérience 4 CPG masse	Expérience 5 Karl-Fischer	Composition attendue
Sanytol	éthanol 78±4%, isopropanol < LQ, propylène-glycol < LQ, glycérol < LQ	<i>expérience non réalisée sur ce gel</i>	<i>expérience non réalisée sur ce gel</i>	72 % d'alcool (éthanol)
GelMed	éthanol 12±5%, isopropanol 22±4%, propylène-glycol < LQ, glycérol < LQ	<i>expérience non réalisée sur ce gel</i>	<i>expérience non réalisée sur ce gel</i>	60 % d'alcool
Asepso	éthanol 76±4%, isopropanol < LQ, propylène-glycol < LQ, glycérol < LQ	<i>expérience non réalisée sur ce gel</i>	eau 34±12%	≈67 % d'alcool (éthanol) ≈35 % d'eau
INSA	éthanol 55±5%, isopropanol < LQ, propylène-glycol < LQ, glycérol < LQ	glycérine, linalol	eau 44±16%	<i>inconnue</i>
Gel Jeanne	éthanol 56±5%, isopropanol < LQ, propylène-glycol < LD, glycérol < LQ	alcool benzylique, citral/neral (parfum)	eau 37±3%	éthanol : au moins 60 %

Remarque : il est possible que le gel INSA ne soit pas le même d'une expérience à une autre

Conclusion

Tout d'abord, nous pouvons dire que ce projet a su répondre à notre goût pour la chimie en nous permettant notamment de développer de nouvelles connaissances et compétences dans ce domaine à travers une approche différente des cours enseignés en STPI.

Ainsi, nous étions maîtres de nos choix d'expériences. En effet, nous avons choisi d'étudier en plus de la méthode de chromatographie en phase gazeuse, deux autres méthodes, la CPG « masse » ainsi que la méthode Karl-Fischer de façon à avoir une analyse plus complète des gels hydroalcooliques. Nous avons ainsi réalisé nos expériences du début à la fin (y compris la rédaction des protocoles) lors desquelles nous avons pu réaliser nos propres choix, que ce soient des choix de solvants ou de verrerie par exemple. Cela est de fait très différent des TP que nous réalisons habituellement durant lesquels les protocoles sont en général déjà rédigés et où nos responsabilités sont limitées. Cela nous a ainsi permis, même si nous étions bien entendu guidés et encadrés, d'acquérir davantage d'autonomie, ce qui est très formateur pour notre futur métier d'ingénieur.

En outre, ce projet nous a également permis de travailler en groupe, à 6 plus précisément, ce qui est un réel avantage dans la mesure nous n'avons pas eu beaucoup l'occasion de travailler sur des projets avec d'aussi grands groupes au cours de notre cursus. Par ailleurs, ces groupes ont été constitués aléatoirement, nous avons donc dû nous adapter, trouver une organisation ainsi qu'une méthode de travail commune et chacun a dû apprendre à trouver sa place dans le groupe. Cela permet ainsi d'évoluer dans une équipe et d'apprendre à s'adapter, ce qui est un aspect très bénéfique pour notre future carrière.

De plus, du fait du contexte sanitaire, l'organisation était d'autant plus importante que nous ne pouvions pas tous nous retrouver en présentiel lors de notre créneau de projet. En pratique, tel que dit précédemment, nous n'avons pu nous trouver tous les six dans la même pièce qu'une seule fois durant les 5 mois du projet. Nous avons par conséquent utilisé d'autres outils pour communiquer tels que Trello, un google Drive ou encore Zoom lors des réunions. Cela constituait ainsi un défi supplémentaire.

Pour finir, nous pouvons affirmer que nous sommes parvenus à mener à bien notre projet, sans trop de problèmes d'organisation, même si cela n'a pas été toujours facile de travailler à distance, mais nous avons réussi à nous adapter. De plus, ce projet nous a permis de progresser non seulement dans le domaine de la Chimie aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental, mais également sur le plan personnel et professionnel, en travaillant en groupe et en s'entraîdant, ce qui nous a permis de développer des compétences relationnelles et de communication, ce qui est un atout pour un ingénieur. Dans cette optique, chacun a pu donner son avis et progresser, ce qui fait de ce projet une expérience bénéfique et particulièrement enrichissante.

Annexe 1 : Compléments bibliographiques

Normes européennes concernant les gels hydroalcooliques :

NF EN 13727 : norme de bactéricidie : on teste le produit à 20°C sur les souches *Enterococcus hirae*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*, et à 70°C sur la souche *Enterococcus faecium*. Dans les deux cas, on doit observer une réduction bactérienne en 5 log, c'est-à-dire que moins de 10⁻⁵ % des bactéries doivent subsister à l'issue du test (soit 99.999% des bactéries éliminées)

NF EN 1500 : norme de bactéricidie : complémentaire au précédent, ce test met le produit à l'épreuve en conditions "réelles", c'est-à-dire qu'on teste le produit sur des mains artificiellement contaminées, et non plus simplement sur du matériel médical.

NF EN 13624 : norme de levuricidie : on teste le produit sur les souches *Aspergillus brasiliensis* et *Candida albicans*. On doit observer une réduction fongique en 4 log (soit 99.99% des champignons éliminés).

NF EN 14476 : norme de virucidie : on teste le produit sur les souches *Adénovirus type 5*, *Poliovirus type 1* et *Norovirus murin*. On doit observer une réduction virale en 4 log (soit 99.99% des virus éliminés).

NF EN 14348 : norme de mycobactéricidie : on teste le produit sur les souches *Mycobacterium avium* et *Mycobacterium terrae*. On doit observer une réduction mycobactérienne en 4 log (soit 99.99% des mycobactéries éliminées)

Conditions analytiques :

Afin de mettre en pratique notre projet, nous avons à disposition une diversité de matériel appartenant au département CFI. Toutefois, nous devons faire quelques recherches afin de déterminer quel matériel utiliser, mais aussi (et surtout) dans quelles conditions réaliser nos expériences.

La CPG requiert l'ajustement de différents paramètres afin de fonctionner : le type de colonne, la température de l'injecteur, celle du four, le choix du gaz vecteur et son débit, le volume d'injection, le ratio du split si la machine est en mode diviseur de flux...

Le type de colonne et le gaz vecteur sont choisis en fonction du composé que l'on veut doser. En effet, on ne veut pas que le matériel interfère avec l'expérience. Pour cela, il faut que le gaz vecteur ait peu d'affinité avec l'échantillon, et que la colonne soit chimiquement inerte vis-à-vis de l'échantillon. *Culture SciencesChimie* nous apprend que : "une colonne capillaire de faible diamètre, longue, présentant une phase stationnaire épaisse et ayant des propriétés chimiques similaires aux molécules de l'échantillon permet [...] d'obtenir de meilleures séparations [entre les analytes]". D'après *chimieanalytique.com*, le gaz vecteur doit également avoir une faible viscosité, une grande pureté et être compatible avec le détecteur.

Un rapport d'expérience d'*Agilent Technologies*, une compagnie qui commercialise du matériel de mesure, nous apprend qu'une colonne de silice fondue avec de l'hélium comme gaz vecteur convient parfaitement au dosage de l'éthanol et de l'isopropanol, principaux alcools contenus dans les solutions hydroalcooliques. Bien entendu, il est possible que d'autres gaz et d'autres colonnes remplissent les conditions de notre expérience.

La température dépend elle aussi de la composition de notre échantillon. En effet, si on veut que toutes les molécules qui nous intéressent (les analytes) apparaissent sur le chromatogramme, il est nécessaire qu'elles se soient toutes vaporisées. On doit donc connaître la température d'ébullition des composants auxquels on s'intéresse et régler la température au-dessus de la température d'ébullition la plus élevée. Cependant, une trop grande température aboutira à une mauvaise séparation des analytes ; le chromatogramme risque donc d'être illisible et inutilisable. Autre conséquence néfaste possible, une trop grande température pourrait détruire certaines molécules thermosensibles.

Annexe 2 : Compléments expérience 1 (CPG FID)

Fiche sécurité :

GEL HYDROALCOOLIQUE :

Danger : liquide et vapeurs très inflammables ; provoque une sévère irritation des yeux

Précautions : port EPI, laver à l'eau si contact ; tenir à l'écart de la chaleur, des sources chaudes, des étincelles, des flammes et de toute autre source d'inflammation, éviter le rejet dans l'environnement



ETHANOL :

Formule : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$

Autre nom : alcool éthylique

Danger : liquide et vapeurs très inflammables

Précautions : tenir loin de sources de chaleur et du matériel électrique (risque d'étincelle)



ISOPROPANOL :

Formule : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

Autre nom : propan-2-ol

Danger : liquide et vapeurs très inflammables ; provoque une sévère irritation des yeux ; peut provoquer somnolence ou vertiges

Précautions : tenir loin de sources de chaleur et du matériel électrique (risque d'étincelle) ; porter des lunettes ; ne pas inhaler les vapeurs



GLYCEROL :

Formule : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

Autre nom : glycérine

Danger : provoque une sévère irritation des yeux ; susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus

Précautions : porter des lunettes de protection et des gants



Paramètres machine (SCION 436-FID) :

- Colonne capillaire de 30 m de longueur et 0,32 mm de diamètre intérieur, épaisseur de la phase stationnaire : 0,25 μm ;
- Température du four : constante et égale à 50°C pendant 5 minutes, puis variant de 20°C/min jusqu'à 250°C et enfin constante à 250°C pendant 2 minutes ;
- Température de l'injecteur : 250°C ;
- Température du détecteur : 250°C, détecteur FID (génération d'ions en sortie) ;
- Gaz vecteur : hélium avec un débit constant de 1,2 mL/min ;
- Injection : 0,2 μL , split 1/30 ;
- Solvant de rinçage : acétone.

Annexe 3 : Compléments expérience 3 (CPG FID)

Fiche sécurité (complémentaire à l'annexe 2) :

PROPYLENE-GLYCOL :

Formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

Autre nom : propane-1,2-diol

Danger : /

Précautions : EPI

Protocole expérimental :

MATERIEL

- 5 Fioles jaugées 25 mL + bouchons
- Bécher 10 mL
- Spatule
- Pipette
- Balance de précision

PRODUITS

- Éthanol
- Isopropanol
- Glycérol
- Propylène glycol
- Eau distillée

MODE OPERATOIRE

Masses d'alcool introduites dans la solution mère :

- Propylène glycol : 4.0256 g
- Isopropanol : 3.9675 g
- Glycérol : 3.98449 g
- Ethanol : 4.01509 g

Masses de gel pesées :

- Gel Asepto : 2.0474 g
- GelMed : 2.0039 g
- Gel Sanytol : 2.0246 g
- Gel INSA : 2.0231 g

Préparation des solutions étalons :

- Solution S_1 : 20 mL de S_0 dans 25 mL
- Solution S_2 : 15 mL de S_0 dans 25 mL
- Solution S_3 : 10 mL de S_0 dans 25 mL
- Solution S_4 : 5 mL de S_0 dans 25 mL
- Solution S_5 : 5 mL de S_0 dans 50 mL

Résultats obtenus :

concentration (g/L) de ↓ dans →	S0	S1	S2	S3	S4	S5
Ethanol	40,151	32,121	24,091	16,060	8,030	4,015
Isopropanol	39,675	31,740	23,805	15,870	7,935	3,968
Propylèneglycol	40,256	32,205	24,154	16,102	8,051	4,026
Glycérol	39,845	31,876	23,907	15,938	7,969	3,984
taille de l'aire (μ V.min) de ↓ dans →	S0	S1	S2	S3	S4	S5
Ethanol	21120	15703	11708	7573	3582	1688
Isopropanol	22450	16642	12533	8168	3859	1822
Propylèneglycol	18030	13592	9819	6348	3213	1493
Glycérol	10622	8050	5327	2916	1038	442

Tableau 5

Concentrations des solutions étalons et aires associées

Composant / gel	Gel INSA	GelMed	Gel Asepso	Gel Sanytol	Gel Jeanne
Ethanol	22446 μ V.min	4328 μ V.min	32265 μ V.min	32827 μ V.min	23426 μ V.min
	43,86 g/L	9,58 g/L	62,43 g/L	63,49 g/L	45,71 g/L
Isopropanol	0 μ V.min	9503 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min	1485 μ V.min
	1,24 g/L	18,01 g/L	1,24 g/L	1,24 g/L	3,86 g/L
Propylène glycol	0 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min
	1,33 g/L	1,33 g/L	1,33 g/L	1,33 g/L	1,33 g/L
Glycérol	0 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min	0 μ V.min	185 μ V.min
	4,21 g/L	4,21 g/L	4,21 g/L	4,21 g/L	4,85 g/L

Tableau 6

Récapitulatif des aires et concentrations des différents gels hydroalcooliques

Annexe 4 : Compléments expérience 6 (CPG FID)

MODE OPERATOIRE

Masses d'alcool introduites dans la solution mère (cf. expérience 3) :

- Propylène glycol : 4.0256 g
- Isopropanol : 3.9675 g
- Glycérol : 3.98449 g
- Ethanol : 4.01509 g

Masses de gel pesées :

- Gel INSA : 2.0034 g (dans 25 mL)
- Gel Asepso : 4.0857 g (dans 50 mL)
- Gel Jeanne : 4.0055 g (dans 50 mL)

INCOHERENCE DES RESULTATS OBTENUS : Teneur négative ou dépassant les 100%

Tableau 7

Evaluation des teneurs en éthanol et des incertitudes associées

$(a_0+3s_{a0})/a_1$	LD	5,44	g/L sur solution analysée		6,8
$(a_0+10s_{a0})/a_1$	LQ	19,64			24,6 % sur le gel
\bar{x}	Gel INSA	Gel Asepso	Gel Jeanne		
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	Intervalle de confiance sur l'inconnue avec la méthode de la courbe d'étalonnage				
Valeurs de signal obtenues	22446,200	8132,200	12413,600		
x calculé = (c inconnu)	123,688	45,222	68,691		
\bar{x}	20,745	20,745	20,745		
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	980,691	980,691	980,691		
k : nb de répétitions inconnu	1,000	1,000	1,000		
n : nb d'étalons	6,000	6,000	6,000		
amplitude int de conf INCONNU	25,042	9,649	13,561		
masse de gel pesée (en g)	2,003	4,086	4,006		
teneur (en %)	154,347	55,342	85,746		
incertitude (en %)	31,249	11,809	16,928		

Tableau 8

Evaluation des teneurs en isopropanol et des incertitudes associées

$(a_0+3s_{a0})/a_1$	LD	7,58	g/L sur solution analysée		9,5
$(a_0+10s_{a0})/a_1$	LQ	25,08			31,3 % sur le gel
\bar{x}	Gel INSA	Gel Asepso	Gel Jeanne		
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	Intervalle de confiance sur l'inconnue avec la méthode de la courbe d'étalonnage				
Valeurs de signal obtenues	0,000	0,000	770,900		
x calculé = (c inconnu)	-0,085	-0,085	3,782		
\bar{x}	20,499	20,499	20,499		
$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	957,581	957,581	957,581		
k : nb de répétitions inconnu	1,000	1,000	1,000		
n : nb d'étalons	6,000	6,000	6,000		
amplitude int de conf INCONNU	11,309	11,309	10,767		
masse de gel pesée (en g)	2,003	4,086	4,006		
teneur (en %)	-0,106	-0,104	4,721		
incertitude (en %)	14,113	13,840	14,117		

Annexe 5 : Compléments expérience 4 (CPG Masse)

Paramètres machine (Shimadzu GC 2030) :

- Colonne capillaire ZB5 MS Plus de 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre intérieur, épaisseur de la phase stationnaire : 0,25 µm ;
- Température du four : constante et égale à 50°C pendant 3 minutes, puis variant de 25°C/min jusqu'à 250°C, soit 11 minutes par vial ;
- Température de l'injecteur : 250°C ;
- Température du détecteur : 250°C, spectromètre de masse ;
- Gaz vecteur : hélium avec un débit constant de 1 mL/min ;
- Injection : 1 µL, split 1/30 ;
- Solvant de rinçage : éthanol.

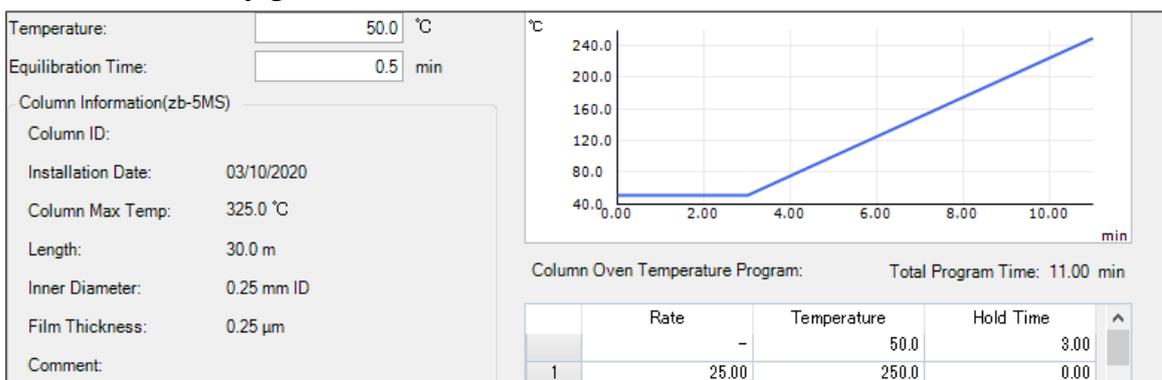
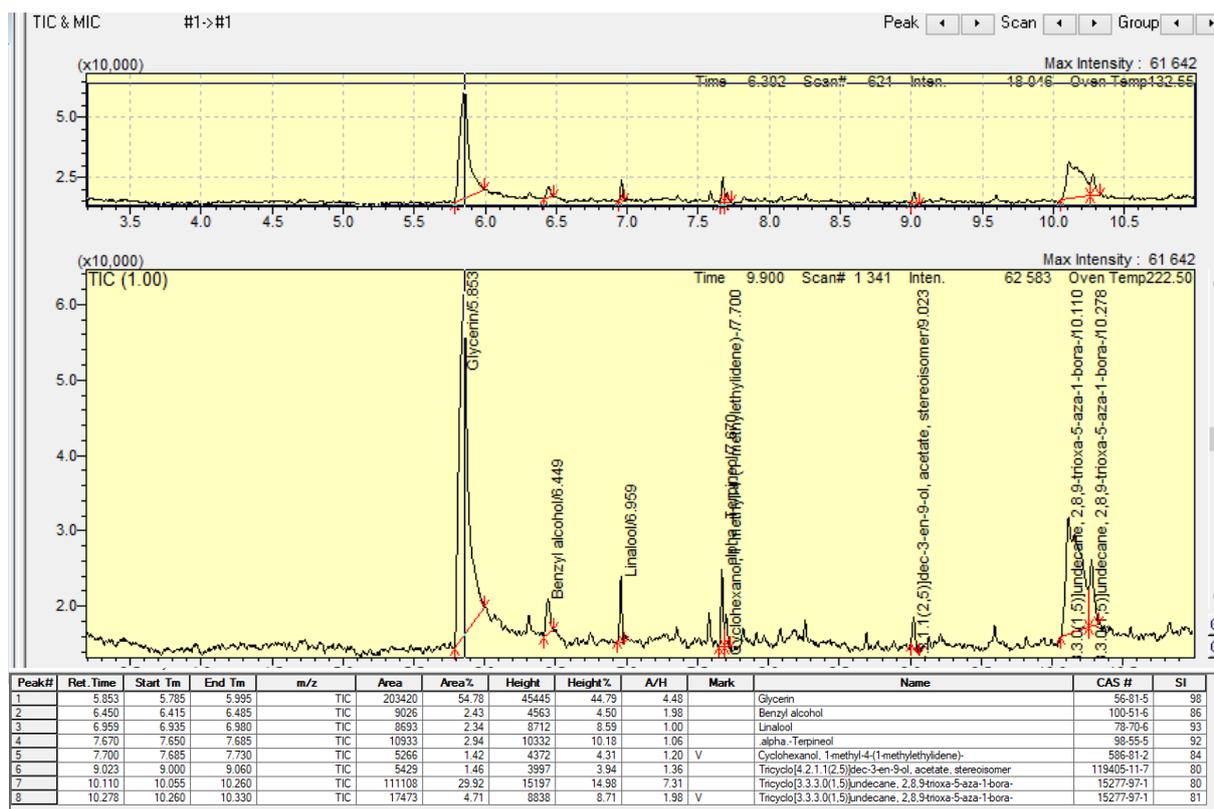


Image 10

Programme de température utilisé sur la machine au cours de cette expérience

Figure 5

Résultats : Chromatogramme obtenu pour le gel INSA, avec identification des pics par la machine



Annexe 6 : Compléments expérience 5 (Karl-Fischer)

Résultats :

Essai n°	Gel Jeanne	Gel INSA	Gel Asepso
1	m = 0,1087 g 37%	m = 0,0995 g 38,73%	m = 0,0975 g 17,02 %
2	m = 0,1790 g 36,6%	m = 0,1247 g 45,31%	m = 0,0708 g 32,84 %
3	m = 0,0225 g 32%	m = 0,0046 g 24,10 %	m = 0,0586 g 34,68 %
4	/	m = 0,0310 g 42,93 %	/

Tableau 9

Masses d'eau obtenues grâce au Karl-Fischer et pourcentages associés

Références

- Karl-Fischer : [Méthode Karl-Fischer - Détermination de la teneur en eau en laboratoire - Analytice](#) consulté le 14/05/2021
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie#:~:text=Le%20botaniste%20russe%20Mikha%C3%AFI%20Tswett,d'autres%20qui%20la%20suivirent> consulté le 27/04/2021
- <https://www.masterchimie1.universite-paris-saclay.fr/Chromatoweb/Generalites%20chromato.html> consulté le 27/04/2021
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie> consulté le 27/04/2021
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_gazeuse consulté le 27/04/2021
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_liquide consulté le 27/04/2021
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_liquide_%C3%A0_haute_performance consulté le 27/04/2021
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_sur_couche_mince consulté le 27/04/2021
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_supercritique consulté le 27/04/2021
- <http://www.technobio.fr/article-27825936.html> consulté le 27/04/2021
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe> consulté le 27/04/2021
- <https://www.analyticaltoxicology.com/chromatographie-phase-gazeuse-cpg/> consulté le 27/04/2021
- <http://iutvesoul70.free.fr/Site%20non%20ADSL/lienssigles/cpg.html> consulté le 27/04/2021
- <https://www.lpc-expert.fr/instrumentation/27-chromatographe-en-phase-gazeuse> consulté le 27/04/2021
- <https://www.ansm.sante.fr/Dossiers/Pandemie-grippale/Les-produits-hydroalcooliques/%28offset%29/8> consulté le 7/02/2021
- <https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-maladies/2598700-solutions-gel-hydroalcoolique-coronavirus-covid-19-achat-composition-precaution-prix-efficacite-norme/> consulté le 7/02/2021
- <https://www.quechoisir.org/actualite-gel-hydroalcoolique-comment-bien-le-choisir-n81411/> consulté le 7/02/2021
- <https://www.jpg.fr/centre-de-connaissances/guides-d-achat/gel-hydroalcoolique-quest-ce-que-la-norme-en-14476.html> consulté le 7/02/2021
- <https://www.exigence.com/blog/articles/composition-normes-tout-savoir-sur-le-gel-hydroalcoolique> consulté le 7/02/2021
- http://www.prodhybase.fr/tableau_numero.html consulté le 20/05/2021

Sources des illustrations

- Image 1 : <https://www.chimix.com/an7/concours/cnrs2.htm>
- Image 2 : <https://lechromatographe.wordpress.com/2015/01/20/la-chromatographie-pour-les-nuls/>
- Image 3 : https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-dun-systeme-CPG-III22-Chromatographie-en-phase-liquide-CPL-La_fig1_275156019
- Image 4 : <http://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/cpg/injecteur>
- Image 5 : https://www.researchgate.net/figure/6-Vue-en-coupe-dune-colonne-remplie-gauche-et-dune-colonne-capillaire-droite_fig71_328380143
- Image 8 : https://GCms.cz/labrulez-bucket-strap-h3hsga3/jpo220044_7418c2d2f8/jpo220044.pdf
- Image 10 : Capture d'écran du logiciel GCMS

Les photos 6, 7 et 9 ont été prises par nos soins dans le laboratoire de l'INSA.