

**CONCOURS EXTERNE**  
**DE TECHNICIEN PRINCIPAL**  
**DE POLICE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE**  
**DE LA POLICE NATIONALE**

**SESSION 2022**

**CHIMIE ANALYTIQUE**

**Épreuve écrite de connaissances  
se rapportant à la spécialité choisie**

**Durée de l'épreuve : 3 heures – Coefficient : 2**

Il vous appartient de vous assurer que le sujet en votre possession comporte la totalité des pages (8 pages).

**Il vous est demandé de répondre avec clarté à chaque question, sur votre feuille de composition.**

**Matériel autorisé :**

- les calculatrices non alphanumériques, non programmables
- règle graduée

***Le sujet est noté sur 30 points. La notation sera exprimée sur 20 points.***

**Sous peine d'annulation de leur épreuve, les candidats ne devront faire apparaître aucun signe ou mention pouvant permettre l'identification des copies et intercalaires.**

Au sein des laboratoires de police scientifique, une grande partie des affaires traitées par la division Chimie concerne le domaine de la sécurité routière (SR).

Concernant la détermination des alcoolémies, la législation impose certaines contraintes dans ce contexte particulier de la SR :

- l'arrêté du 6 mars 1986 relatif aux techniques de la recherche et du dosage d'alcool dans le sang pour l'application des articles L88 du code des débits de boissons et des mesures contre l'alcoolisme et L1er du code de la route autorise la technique dite « chromatographie en phase gazeuse » pour la réalisation des alcoolémies en plus de la technique chimique par distillation et oxydation dite de « Cordebard » qui n'est plus utilisée en pratique ;
- les articles L234-1 et R234-1 du code de la route fixent les seuils d'alcool dans le sang à partir desquels un conducteur encoure des sanctions : 0,2 g/L (véhicule de transport en commun – décret n°2004-1138 du 25 octobre 2004 / conducteur novice - Décret n° 2015-743 du 24 juin 2015) ; 0,5 g/L (contravention) et 0,8 g/L (délit).

### 1. Détermination du degré alcoolique d'une boisson : (5 points)

On souhaite déterminer le degré alcoolique  $d$  c'est-à-dire le pourcentage volumique d'éthanol dans le vin. Pour cela, on additionne  $V=100\mu\text{L}$  d'un échantillon de vin à une solution contenant de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et un excès de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,10g).

- 1.1. Écrivez la réaction qui se produit entre le dichromate de potassium et l'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  et calculez la constante d'équilibre associée. Que peut-on conclure ?
- 1.2. Quelle est l'inégalité entre les quantités de matière initiales de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (notée  $n_{1,0}$ ) et de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (notée  $n_{2,0}$ ) ?
- 1.3. Établissez la relation liant  $n_{1,0}$ , la quantité de matière restante en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (notée  $n_1$ ) et le degré alcoolique  $d$ .
- 1.4. Après réaction complète de l'éthanol, un volume de 0,1 L d'une solution de iodure de potassium de concentration 1 mol/L est additionné au mélange précédent. Ce volume est tel que les ions iodure sont en excès. Écrivez la réaction qui se produit. Calculez sa constante d'équilibre et concluez.
- 1.5. On note  $n_3$  la quantité de matière de  $\text{I}_2$  formée au cours de cette réaction. On donne  $n_3 = 0,56$  mmol, Calculez le degré alcoolique du vin.

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,035 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,333 \text{ V} ; E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,530 \text{ V}$$

Masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 791 \text{ kg.m}^{-3}$

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  : éthanol :  $M = 46,0$  ; K = 39,1 ; Cr = 52,0 ; O = 16,0

### 2. Recherche et dosage de l'éthanol dans le sang total par Headspace-GC-FID : (8,75 points)

La chromatographie en phase gazeuse avec injection de l'espace de tête (Headspace) et détection par ionisation de flamme est utilisée en routine dans les laboratoires de police pour le dosage de l'éthanol dans le sang total.

#### Préparation et injection des échantillons

- 2.1 - Expliquez le principe de l'injection de l'espace de tête en amont de la chromatographie en phase gazeuse.
- 2.2 - Donnez deux autres modes d'injection pouvant être mis en œuvre en chromatographie gazeuse.
- 2.3 - Pour la préparation de l'échantillon sanguin, une solution d'étalon interne est ajoutée quantitativement à la prise d'essai de la matrice ainsi qu'un aliquot de solution de chlorure de sodium. Quel est le rôle de cette solution saline NaCl ?

Le tertiobutanol a été choisi comme étalon interne.

2.4 - Que signifie le pictogramme ci-contre que l'on trouve sur la FDS du tertiobutanol :



2.5 - Écrivez la formule semi développée du tertiobutanol.

2.6 - Donnez deux autres noms chimiques du tertiobutanol.

### Séparation chromatographique et détection FID

2.7 - Rappelez brièvement le principe de la chromatographie gazeuse.

2.8 - Citez deux avantages à l'utilisation du dihydrogène en tant que gaz vecteur dans une séparation de chromatographie gazeuse.

2.9 - Quel est le critère d'identification de l'éthanol avec une détection par ionisation de flamme ?

2.10 - Expliquez-en quoi consiste la méthode de l'étalonnage interne en précisant notamment ce que représente la courbe d'étalonnage.

2.11 - Citez deux autres méthodes d'étalonnage.

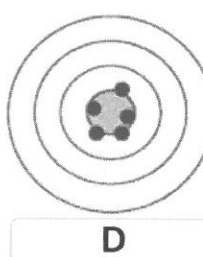
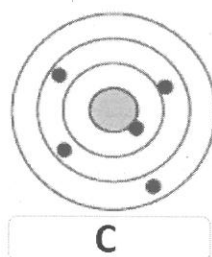
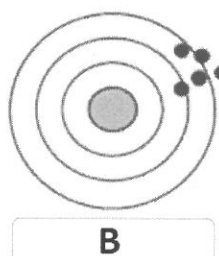
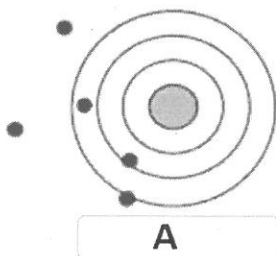
2.12 - Indiquez sur votre copie le terme adapté à chacune des cibles (repérées par les lettres A, B, C et D) :

→ pas juste mais fidèle

→ juste et fidèle

→ juste mais pas fidèle

→ ni juste ni fidèle



### 3. Boire ou conduire (5 points)

Un homme boit 66 cL d'une bière forte. L'objet des parties sera de savoir combien de temps il devra attendre avant de reprendre sa voiture sachant qu'en France il n'est autorisé à conduire que si la teneur en alcool de son sang est inférieure à  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ .

La décomposition de l'alcool se fait en deux phases et peut être modélisée de la façon suivante :

1<sup>ère</sup> phase : passage de l'alcool à travers la paroi stomacale dans le sang.

2<sup>ème</sup> phase : oxydation de l'alcool dans le sang.

Nous allons étudier successivement ces deux phases avant d'en tirer les conclusions quant aux conseils à donner à notre automobiliste.

**Passage de l'alcool à travers la paroi stomacale**

La réaction peut se modéliser de la façon suivante :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{estomac}} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{sang}}$

On adopte les conventions suivantes :

- l'estomac est considéré comme un milieu réactionnel de volume constant  $V_1$  égal pour chaque expérience au volume d'alcool absorbé.
- on note  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{estomac}}] = C_1 = C_0 - x$  ; ( $C_0$  étant la concentration initiale, c'est à dire au moment de l'absorption).

On réalise l'expérience suivante : un homme boit 250 mL d'un apéritif contenant 1 mole d'éthanol. On mesure la concentration  $C_1$  de l'éthanol dans l'estomac en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t en min	0	1,73	2,8	5,5	18	22
$C_1$ en mol.L <sup>-1</sup>	4,0	3,0	2,5	1,6	0,2	0,1

3.1 - Que représente x ? Donnez son nom usuel.

3.2 - Le sang et les autres liquides contenus dans le corps seront considérés comme un milieu réactionnel unique, dénommé « sang », de volume  $V_2 = 40$  L constant pour toutes les expériences.

Calculez la concentration  $C_2$  de l'alcool dans le sang à  $t = 18$  min dans le cas où on admet qu'aucune oxydation de l'alcool ne s'est produite.

**Oxydation de l'alcool dans le sang**

On injecte directement une certaine quantité d'alcool dans le sang et on détermine la concentration en fonction du temps. (On suppose que l'injection est instantanée et que la concentration de l'alcool dans le sang est uniforme).

t en min	0	120	240	360	480	600
$C_2$ en mol.L <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$0,65 \cdot 10^{-2}$

3.3 - Tracez l'évolution de  $C_2$  en fonction du temps.  
(échelle conseillée : 1 cm pour 60 min, 2cm pour  $10^{-2}$  mol/L)

3.4 - Au bout de combien de temps toute trace d'alcool a-t-elle disparu ?

### **Celui qui conduit ...**

Pour déterminer le temps que la personne devra attendre avant de conduire, on est amené à étudier le phénomène absorption-oxydation de l'alcool dans son ensemble. On fait alors l'hypothèse simplificatrice que les lois de vitesse démontrées séparément restent valables.

3.5 - Calculez la concentration maximale, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , tolérée en France de l'alcool dans le sang. (La masse molaire de l'éthanol vaut  $46 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

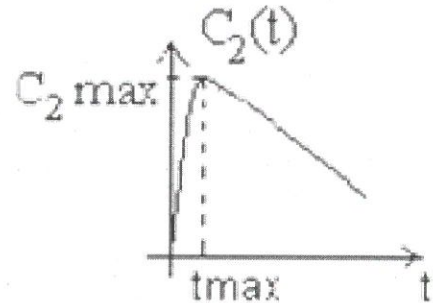
On peut montrer que :  $C_2 = C_0 V_1 / V_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$

En buvant ses 2 bières à 8 % notre homme absorbe 66 cL et 0,9 mole d'alcool.

3.6.a - Déterminez l'instant,  $t_{\text{max}}$ , pour lequel la concentration en éthanol est maximale dans le sang.

3.6.b - Calculez cette concentration. Peut-il conduire ?

3.6.c - Le tracé de la courbe  $C_2(t)$  a l'allure ci-contre :



On remarque qu'au-delà de  $t_{\text{max}}$  la courbe peut s'apparenter à une droite. Expliquez pourquoi.

### **4. Analyse de stupéfiants dans la matrice salivaire par LC-MS/MS : (8,75 points)**

Dans le cadre de la sécurité routière, la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec préparation des échantillons en ligne est mise en œuvre pour la recherche et la confirmation de substances (cocaïniques, opiacés et amphétamines ou encore THC) dans la matrice salivaire (collecteur de salive et de cellules buccales) selon le décret n°2016-1152 du 24 août 2016 et l'arrêté du 13 décembre 2016.

#### **Chromatographie liquide**

Les phases mobiles utilisées en LC-MS/MS peuvent contenir des additifs pour favoriser la formation d'adduits tels que de l'acide formique ou encore de l'acétate d'ammonium voire les 2.

4.1 - Écrivez la formule brute de l'acétate d'ammonium et de l'acide formique (acide méthanoïque)

4.2 - Calculez la masse molaire de ces deux additifs :

Données :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

4.3 - Calculez le volume à prélever d'acide formique et la masse à peser d'acétate d'ammonium pour préparer un demi-litre d'une phase mobile aqueuse composée de 0,1 % d'acide formique et de 5mM d'acétate d'ammonium.

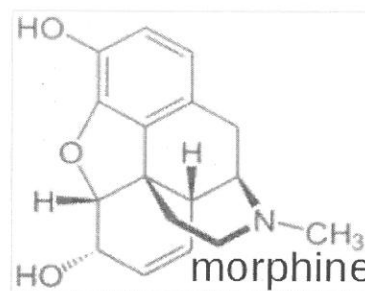
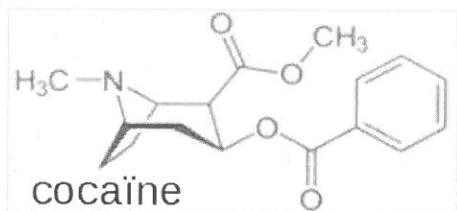
4.4 - Le coefficient de partage,  $\log P$ , encore appelé  $\log K_{ow}$  est une mesure de la solubilité différentielle d'un composé chimique entre deux solvants, coefficient de partage octanol/eau. Il est égal au logarithme du rapport des concentrations du composé entre les 2 phases :  $P = C'/C$  avec  $C'$  = concentration du composé dans l'octanol et  $C$  = concentration du composé dans l'eau.

Si  $C' > C$ , le composé est-il lipophile ou hydrophile ?

Si  $C' < C$ , le composé est-il lipophile ou hydrophile ?

4.5 - Le  $\log P$  expérimental de la morphine ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ ) se situe entre 0,8 et 0,9 et celui de la cocaïne ( $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ ) entre 1,9 et 2,3.

Quel composé sera le plus retenu sur une colonne de chromatographie liquide en phase inverse de type C18 ?



4.6 - Comment peut-on déterminer le temps mort d'une séparation en chromatographie liquide expérimentalement ?

### **Spectrométrie de masse**

4.7 - De façon générale, quelles sont les 3 parties d'un spectromètre de masse ?

4.8 - La source d'ionisation Electrospray est-elle une source d'ionisation dite douce ou dure ?

4.9 - Avec un spectromètre de masse de type triple quadripôle (QqQ), le mode d'acquisition de choix pour la quantification de molécules à l'état de traces dans des matrices complexes comme la salive est le mode MRM. Que signifie cet acronyme ?

4.10 - Citez deux autres modes d'acquisition possibles avec un QqQ.

4.11 - Que reporte-t-on en abscisses et en ordonnées sur un spectre de masse ?

4.12 - L'adduit formé en source électrospray de la cocaïne (ion parent) est un adduit hydrogène. Que voit-on sur le spectre de masse en mode scan (c'est-à-dire sans fragmentation) ?

4.13 - Citez un autre type d'analyseur en spectrométrie de masse pouvant être utilisé en couplage avec la chromatographie liquide.

### **Démarche Qualité au laboratoire**

Conformément à l'article 13 de l'arrêté du 13 décembre 2016 fixant les modalités du dépistage des substances témoignant de l'usage de stupéfiants, et des analyses et examens prévus par le code de la route et abrogeant l'arrêté du 5 septembre 2001 modifié fixant les modalités du dépistage des substances témoignant de l'usage de stupéfiants, et des analyses et examens prévus par le code de la route, les laboratoires de police scientifique devront faire l'objet d'une accréditation selon la norme NF-EN-ISO n° 17025 avant le 31 octobre 2022.

4.14 - Quelle est la signification de NF dans la norme NF-EN-ISO n° 17025 ?

4.15 - Plus précisément, la norme suivie par les laboratoires de police est la NF-EN-ISO n° 17025 v17. Que signifie v17 ?

4.16 - Est-ce qu'il y a une différence entre accréditation et certification pour un laboratoire ? Répondez sur votre feuille de composition par oui ou non

4.17 - Au sein du laboratoire, l'amélioration continue (démarche consistant à mener des actions afin d'améliorer les processus et la satisfaction des clients) peut se faire par l'utilisation de :

- l'analyse des indicateurs du laboratoire : oui / non
  - les questionnaires de satisfaction envoyés aux clients : oui / non
  - les audits internes et externes : oui / non
- (répondez sur votre feuille de composition)

**5. QCM couplage LC-MS (2,5 points) - Indiquez sur votre copie le numéro des questions ainsi que la ou les réponse(s) choisie(s).**

- 1- Parmi les interactions moléculaires suivantes, laquelle n'intervient pas en chromatographie liquide :
  - ⇒ interaction ionique
  - ⇒ interaction polaire
  - ⇒ liaison covalente
  - ⇒ interaction hydrophobe
- 2- En chromatographie liquide en phase inverse, quelle proposition est correcte :
  - ⇒ la phase stationnaire polaire et la phase éluante apolaire
  - ⇒ la phase stationnaire apolaire et la phase éluante polaire
- 3- Lequel de ces solvants est le plus éluant en chromatographie liquide en phase inverse :
  - ⇒ eau
  - ⇒ acétonitrile
  - ⇒ méthanol
- 4- Un composé acide a un pKa de 4,2. Quel pH sera optimal pour le retenir sur une colonne de chromatographie liquide en silice greffée C18 ?
  - ⇒ <2,2
  - ⇒ 4,2
  - ⇒ >6,2
- 5- Si la longueur de la colonne chromatographique est doublée, quel est l'impact sur la pression en tête de colonne ?
  - ⇒ aucun impact
  - ⇒ la pression est multipliée par 2
  - ⇒ la pression est divisée par 2
- 6- De façon générale, une température de source d'ionisation à pression atmosphérique élevée augmente :
  - ⇒ le signal
  - ⇒ le bruit
- 7- Parmi les propositions suivantes, une seule est exacte, laquelle ? Pour préparer une solution tampon aqueuse en couplage LC-MS, on peut utiliser :
  - ⇒ du chlorure de sodium
  - ⇒ du monohydrogénophosphate de sodium
  - ⇒ de l'acétate d'ammonium
- 8- Lequel de ces tampons est à proscrire pour une analyse en couplage LC-MS en électrospray positif :
  - ⇒ acide formique
  - ⇒ ammoniacque
  - ⇒ acétate de sodium
  - ⇒ acide acétique
- 9- Cinq analyses identiques d'un même échantillon sont réalisées à des jours différents. Cette série permet de déterminer :
  - ⇒ la reproductibilité de la méthode d'analyse
  - ⇒ la répétabilité de la méthode d'analyse
  - ⇒ la précision intermédiaire de la méthode d'analyse

10- Laquelle de ces propositions est juste ?

- ⇒ si une relation est linéaire, alors le coefficient de régression  $R^2$  est proche de 1
- ⇒ si le coefficient de régression  $R^2$  est proche de 1, alors une relation est linéaire

**FIN DU SUJET**