



CONCOURS D'INGÉNIEUR DE LABORATOIRE DU MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE ET DES FINANCES

DU 25 JANVIER 2016

Concours externe : spécialité chimie analytique

ÉPREUVE N°1

Réponses à quatre questions maximum réparties sur deux parties :

Une 1^{ère} partie portant sur des questions techniques à partir d'un dossier sur la spécialité choisie ;

Une 2^{ème} partie portant sur des questions relatives à des connaissances techniques et scientifiques générales.

Durée : 4 heures - coefficient 3

Les deux parties peuvent être traitées indépendamment l'une de l'autre.

Première partie : questions techniques à partir d'un dossier

La Directive 1999/2/CE du Parlement européen et du Conseil du 22 février 1999 relative au rapprochement des législations des États membres sur les denrées et ingrédients alimentaires traités par ionisation rend obligatoire un contrôle du marché (Document 1, Paragraphe 3, article 7).

Votre laboratoire est chargé de réaliser un plan de surveillance des aliments ionisés destinés à la consommation humaine retrouvés sur le territoire français. Les bureaux techniques de l'administration centrale ont demandé à votre laboratoire d'apporter votre expertise pour mettre en place un plan de contrôle sur les produits ionisés contenant des matières grasses.

Dossier technique à utiliser pour la première partie :

Document N°1 : Directive cadre 1999/2/CE

Document N°2 : Déclaration du Conseil et de la Commission

Document N°3 : Directive d'application 1999/3/CE liste positive d'aliments autorisés au traitement

Document N°4 : Extraits de la norme EN 1785 (F) : 2003 donnant la méthode officielle d'analyse des 2-alkylcyclobutanones
Document N°5 : Application pratique de la Norme

Le directeur de votre laboratoire vous demande ainsi de rédiger une note technique présentant la stratégie de contrôle mise en relation avec les techniques analytiques, dont certains points délicats de mise en pratique en laboratoire seront détaillés.

Vous aborderez en particulier les points suivants :

1. La liste d'aliments susceptibles d'être examinés.
2. Le/les sites de prélèvement en justifiant vos choix.
3. Le mécanisme de radio-formation des 2-alkylcyclobutanones à partir de la matière grasse alimentaire.
4. Les formules développées des molécules de cette famille susceptibles d'être retrouvées dans les produits ionisés fabriqués à partir de matières grasses laitières.
5. La justification du protocole analytique :
 - a) Pertinence du choix de l'étalon interne : dans le protocole proposé, l'étalon interne est la 2-cyclohexylcyclohexanone. Il est ajouté à l'échantillon juste avant l'injection dans le chromatographe en phase gazeuse. Justifiez la pertinence de ce choix.
 - b) Préparation de la phase stationnaire : Dans ce protocole comme dans beaucoup d'autres utilisant une étape de purification par SPE sur Silice ou Florisil® (*L'extrait est alors fractionné par chromatographie d'adsorption...* Document 4), il est demandé de réaliser une préparation de la phase stationnaire par déshydratation thermique (550°C, 5 heures) suivie d'une ré-hydratation (Document 5). Expliquez le rôle de cette importante étape de déshydratation/réhydratation.
 - c) Précisez si la séparation est de bonne qualité :
 - Indiquez le facteur de résolution pour l'étalon interne et la 2-dodécylcyclobutanone et celui des 2-dodécyl- et 2-tétradécyl-cyclobutanones.
 - Indiquez, en vous basant sur le pic de la 2-dodécylcyclobutanone, le nombre de plateaux théoriques de la colonne.
6. La méthode proposée n'a pas pu être appliquée avec succès, la résolution chromatographique n'étant pas suffisante pour séparer les 2-alkylcyclobutanones des impuretés co-éluantes. La norme a alors été appliquée avec quelques modifications (Document 5).

Décrivez les modifications apportées :

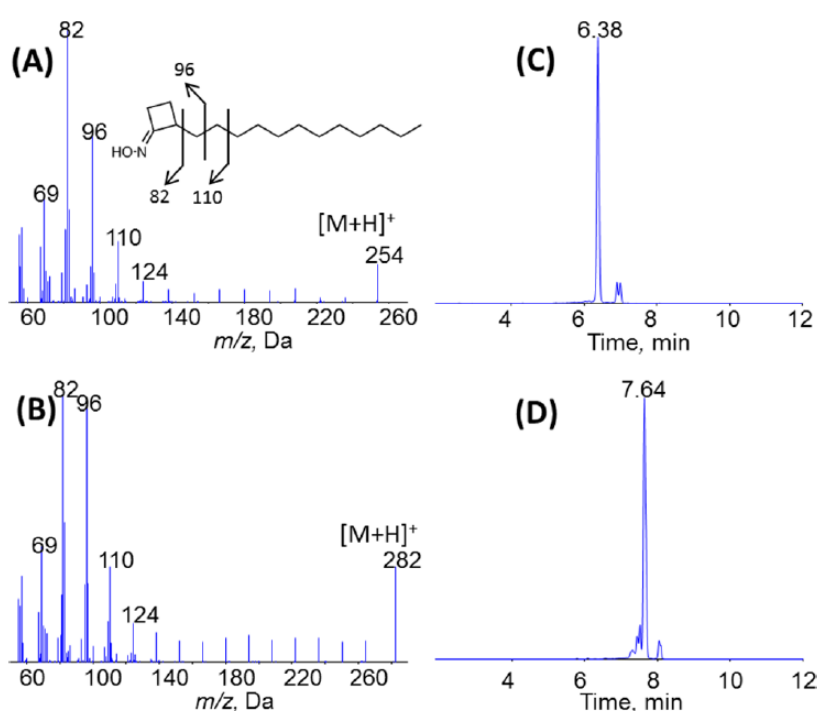
 - Indiquez quel type de chromatographie a été utilisé.
 - Que signifie le terme « ODS » ?
 - Calculez la valeur de la vitesse linéaire en phase mobile dans la colonne.
 - Donnez la valeur du temps mort de la colonne.

Deuxième partie : Questions relatives à des connaissances techniques et scientifiques

Question 1 : comparez les avantages et inconvénients des différentes techniques de spectrométrie de masse (quadripole, triple quadripole, temps de vol, magnétique, orbitrap, etc...) pour l'analyse de traces de contaminants dans les aliments.

Question 2 : Y. Yuran *et al.* ont proposé de réaliser une dérivation des 2-alkylcyclobutanones par de l'hydroxylamine avant de réaliser la séparation par chromatographie en phase liquide.

- Expliquez le principe de cette dérivation en précisant les groupements chimiques impliqués dans la réaction et les conditions chimiques opératoires nécessaires.
- Que pensez-vous de la qualité de la séparation obtenue ?
- Que dire de la sélectivité de l'étape de détection ?



Spectres de masse des 2-dodecylcyclobutanone-HA (A) et 2-tetradecylcyclobutanone-HA (B). Chromatogramme des transitions 254→82 (C) et 282→82 (D).

Les candidats n'emporteront pas le document 4 – extrait de norme

