

CAN 400  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

Date : Vendredi 12 décembre 2014	Local : D3-2039
Heure : 9h00-12h00	
Responsable : Pedro A. Segura	Nom, Prénom :

Consignes :

- Aucune documentation n'est permise.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- Les équations, les tables et des figures supplémentaires sont dans l'annexe aux pages 15-18.

Question #1	/15
Question #2	/10
Question #3	/10
Question #4	/15
Question #5	/10
Question #6	/15
Question #7	/15
Question #8	/10
Total	/100

CAN 400  
**Examen final**  
 Questions

- 1) (15 points) Un collègue fait l'analyse des résultats de la détermination du cadmium dans un sol proche d'une autoroute, obtenus par spectrométrie de masse à torche plasma. Lors de la validation de sa méthode d'analyse, il a obtenu les résultats suivants :

**Tableau 1.** Résultats de l'analyse du matériau de référence certifié

Échantillon	Valeur expérimentale	Valeur de référence
	[Cd] (mg/kg)	[Cd] (mg/kg)
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 1)	0.94	1.51
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 2)	0.90	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 3)	0.66	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 4)	0.89	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 5)	0.99	
Moyenne ± écart-type	0.9 ± 0.1	

- a. Est-ce que la valeur 0.55 mg/kg est une **valeur excentrique** à un degré de confiance de 95%? Quel type d'erreur peut générer ce type de résultat?
  - b. Calculer la **précision** des analyses en pourcentage. Quel type d'erreur peut expliquer les variations observées? Expliquer.
  - c. Est-ce que la moyenne expérimentale est différente de la valeur de référence à un degré de confiance de 95%? Peut-on affirmer qu'il y a une **erreur systématique** dans les résultats? Expliquer.
- 2) (10 points) Une compagnie d'analyse environnementale réalise une étude sur la contamination en nickel des sols proches d'une usine. **Des échantillons de sol ont été prélevés à différentes distances de l'usine** et ensuite analysés par spectrométrie d'absorption atomique. Le chef du service d'analyse a été responsable d'interpréter les résultats obtenus. Les résultats obtenus se trouvent aux Tableau 2 et 3.

**Tableau 2.** Concentration en Nickel dans les échantillons de sol en fonction de la distance entre l'usine et le site de prélèvement

[Ni] mg/kg		
Distance : 8 m	Distance : 16 m	Distance : 32 m
3.8	2.3	1.5
3.2	2.5	1.9
4.3	2.1	2.1
3.5	2.7	1.3
3.7	2.0	1.8

CAN 400  
**Examen final**  
 Questions

Nom, Prénom :

**Tableau 3.** Analyse de variance: un facteur

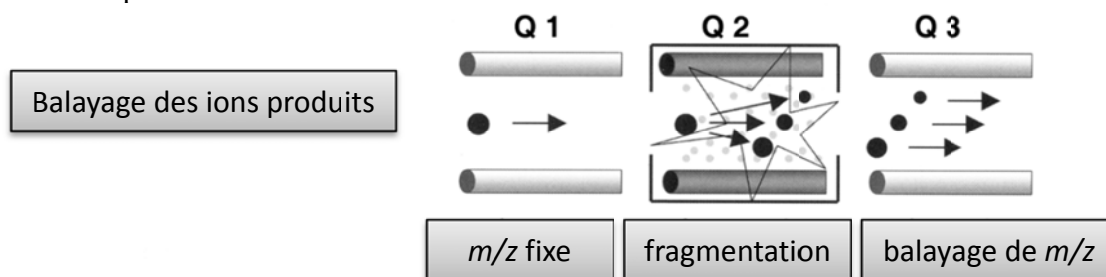
RAPPORT DÉTAILLÉ

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Distance : 8 m	5	18.5	3.7	0.165
Distance : 16 m	5	11.6	2.32	0.082
Distance : 32 m	5	8.6	1.72	0.102

**ANALYSE DE VARIANCE**

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	10.308	2	5.154	44.304	2.9E-06	3.885
À l'intérieur des groupes	1.396	12	0.116			
Total	11.704	14				

- a. Écrire les **hypothèses du test**.
  - b. D'après les résultats du tableau 3, **quelle hypothèse peut-on rejeter?** Expliquer.
  - c. Est-ce que le sol prélevé à 8 m contient plus de Ni que celui prélevé à 16 m? Expliquer.
- 3) (10 points) À l'aide de la Figure 1, expliquer comment un **spectre de masse de balayage des ions produits** (*product ion scan mass spectrum*) est obtenu dans un triple quadripôle. Indiquer dans la réponse le **fonctionnement** et le **rôle** de chaque composante.



**Figure 1.** Schéma d'un triple quadripôle en mode balayage des ions produits.

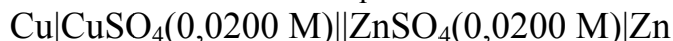
- 4) (15 points) Expliquer le fonctionnement des **détecteurs** suivants :
  - a. Tube photomultiplicateur.
  - b. Photodiode au silicium.
- 5) (10 points) Indiquer deux conditions qui doivent être respectées pour que la **loi de Beer-Lambert** soit valide en spectroscopie d'absorption UV-visible?

CAN 400  
**Examen final**  
 Questions

---

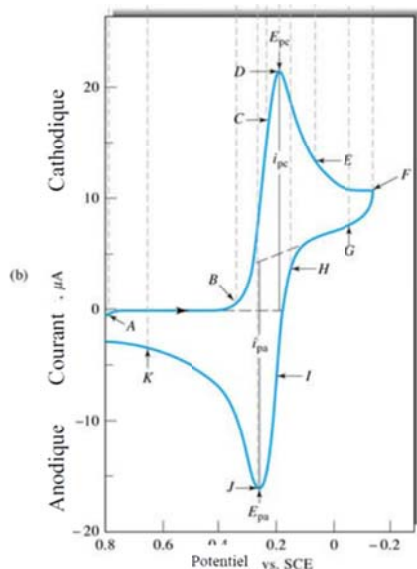
- 6) (15 points) Pour la **spectroscopie d'absorption atomique à la flamme** :
- Décrire le processus de nébulisation et d'atomisation de l'échantillon.
  - Quel type de **source de rayonnement** utilise-t-on? Comment fonctionne-t-elle?
  - Identifier et décrire trois types d'**interférences** possibles.

7) (15 points) Soit la cellule électrochimique suivante :



- Dessinez** graphiquement cette cellule en indiquant les différentes composantes et désignez clairement l'anode et la cathode.
- S'agit-il d'une cellule galvanique (voltaïque) ou d'une cellule électrolytique? **Expliquez** brièvement les applications principales de **ces dernières**.
- Quelle serait la **tension de cette cellule** en se rapportant à l'électrode de **gauche**? (approximation :  $\gamma_X = 1$ )
- Vous travaillez pour une compagnie produisant la solution  $\text{CuSO}_4(0,0200\text{M})$  standard. Quelle serait l'**électrode la plus simple** que possible pour quantifier le cuivre en solution si votre mélange ne contient que ce dernier. **Expliquez** très brièvement.
- En tant que chimiste chevronné ayant suivi le cours CAN407, vous décidez de proposer une instrumentation plus adaptée à votre employeur. Quel serait le type d'**électrode indicatrice** et d'**électrode de référence** à prioriser pour effectuer des quantifications de routine dans des solutions formées d'**autres ions métalliques** en concentrations moindres? **Dessinez** brièvement un montage expérimental.

8) (10 points) Soit le voltampérogramme cyclique suivant:



- Quel **type d'électrode** est normalement employé pour obtenir ce type de résultat? Pourquoi et quel en est l'avantage?
- Quels seraient **LES** méthodes qui vous permettraient de déterminer la **réversibilité** du système si un voltampérogramme cyclique représentant un système de type :  $\text{O}^{2+} + \text{R} \rightleftharpoons \text{O} + \text{R}^{2+}$  ?
- Comment pourriez-vous utiliser la voltampérométrie cyclique pour **déterminer la concentration** d'un analyte réversiblement électroactif? Donnez les **paramètres expérimentaux** que vous utiliseriez et indiquez le **lien mathématique** permettant la quantification et expliquez.

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

Nom, Prénom :

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

Nom, Prénom :

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

---



CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

Nom, Prénom :

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

Nom, Prénom :

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

Nom, Prénom :

---

CAN 400  
**Examen final**  
Réponses

---

CAN 400  
**Examen final**  
 Annexe

Nom, Prénom :

**Test Q**

$$Q = \frac{|x_j - x_k|}{w}$$

Où  $x_j$  est la valeur suspecte,  $x_k$  est la valeur plus proche de  $x_j$  et  $w$  est l'étendue (valeur maximale – valeur minimale) de l'ensemble de données.

**Table I. Critical Values of Dixon's  $r_{10}(Q)$  Parameter As Applied to a Two-Tailed Test at Various Confidence Levels, Including the 95% Confidence Level<sup>a</sup>**

N <sup>b</sup>	confidence level					
	80% ( $\alpha = 0.20$ )	90% ( $\alpha = 0.10$ )	95% ( $\alpha = 0.05$ )	96% ( $\alpha = 0.04$ )	98% ( $\alpha = 0.02$ )	99% ( $\alpha = 0.01$ )
3	0.886	0.941	0.970	0.976	0.988	0.994
4	0.679	0.765	0.829	0.846	0.889	0.926
5	0.557	0.642	0.710	0.729	0.780	0.821
6	0.482	0.560	0.625	0.644	0.698	0.740
7	0.434	0.507	0.568	0.586	0.637	0.680
8	0.399	0.468	0.526	0.543	0.590	0.634
9	0.370	0.437	0.493	0.510	0.555	0.598
10	0.349	0.412	0.466	0.483	0.527	0.568

N : nombre de valeurs

**Valeurs critiques pour le test F unilatéral**

Upper critical values of the F distribution for $\nu_1$ numerator degrees of freedom and $\nu_2$ denominator degrees of freedom										
5% significance level										
$F_{.05}(\nu_1, \nu_2)$										
$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.448	199.500	215.707	224.583	230.162	233.986	236.768	238.882	240.543	241.882
2	18.513	19.000	19.154	19.247	19.296	19.330	19.353	19.371	19.385	19.396
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.056	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.853	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978
11	4.844	3.982	3.537	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854
12	4.747	3.885	3.430	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602
15	4.543	3.682	3.237	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544

**Test t: Comparaison d'une moyenne expérimentale avec une valeur connue**

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_{ref}|}{s/\sqrt{n}}$$

—  
 $\bar{x}$  : moyenne expérimentale,  $\mu_{ref}$  : valeur de référence,  $s$  : écart-type,  $n$  : nombre de mesures.

CAN 400  
Examen final  
Annexe

---

**Test t: comparaison de deux moyennes expérimentales (variances égales)**

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{groupé}} / \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

$$s_{\text{groupé}} = \frac{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

$\bar{x}_1, \bar{x}_2$  : moyenne expérimentale,  $s_1, s_2$  : écart-type,  $n_1, n_2$  : nombre de mesures, les indices 1 et 2 indiquent le groupe 1 et 2, respectivement.

**Valeurs critiques pour le test t unilatéral**

Critical values of Student's <i>t</i> distribution with <i>v</i> degrees of freedom						
Probability less than the critical value ( $t_{1-\alpha, v}$ )						
<i>v</i>	0.90	0.95	0.975	0.99	0.995	0.999
1.	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.313
2.	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327
3.	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215
4.	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5.	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893
6.	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7.	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.782
8.	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.499
9.	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.296
10.	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.143
11.	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.024
12.	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.929
13.	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852
14.	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15.	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16.	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17.	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18.	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610
19.	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579

Pour un **test bilatéral** à  $n-1$  degrés de liberté, la valeur de  $t$  correspondant au degré de confiance souhaité se trouve dans la colonne:

$$1-(\alpha/2)$$

où  $\alpha$  est le niveau de signification.

**Test posthoc Tukey's HSD**

$$q = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}_j|}{\sqrt{\frac{MSE}{n}}}$$

Où  $\bar{x}_i$  et  $\bar{x}_j$  sont des moyennes des groupes  $i$  et  $j$ , MSE: moyenne quadratique due à l'erreur aléatoire et  $n$ : nombre de mesures par groupe. La valeur de  $q_{\text{crit}}$  est trouvée en fonction du DC choisi, les degrés de liberté  $N-p$  (nombre total de mesures – nombre de groupes) ainsi que le nombre de groupes  $p$ .



CAN 400  
Examen final  
Annexe

Nom, Prénom :

*Critical Values of Studentized Range Distribution(q) for Familywise ALPHA = .05.*

Denominator DF	Number of Groups (a.k.a. Treatments)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
1	26.976	32.819	37.081	40.407	43.118	45.397	47.356	49.070
2	8.331	9.798	10.881	11.734	12.434	13.027	13.538	13.987
3	5.910	6.825	7.502	8.037	8.478	8.852	9.177	9.462
4	5.040	5.757	6.287	6.706	7.053	7.347	7.602	7.826
5	4.602	5.218	5.673	6.033	6.330	6.582	6.801	6.995
6	4.339	4.896	5.305	5.629	5.895	6.122	6.319	6.493
7	4.165	4.681	5.060	5.359	5.606	5.815	5.997	6.158
8	4.041	4.529	4.886	5.167	5.399	5.596	5.767	5.918
9	3.948	4.415	4.755	5.024	5.244	5.432	5.595	5.738
10	3.877	4.327	4.654	4.912	5.124	5.304	5.460	5.598
11	3.820	4.256	4.574	4.823	5.028	5.202	5.353	5.486
12	3.773	4.199	4.508	4.748	4.947	5.116	5.262	5.395
13	3.734	4.151	4.453	4.690	4.884	5.049	5.192	5.318
14	3.701	4.111	4.407	4.639	4.829	4.990	5.130	5.253
15	3.673	4.076	4.367	4.595	4.782	4.940	5.077	5.198

**Quadripôle**

La stabilité de la trajectoire en  $z$  est déterminée par les paramètres de stabilité  $a$  et  $q$  qui sont une fonction de la masse de l'ion ( $m$ ), le nombre de charges de l'ion ( $z$ ), la charge de l'électron ( $e$ ), la distance entre les tiges ( $2r_0$ ), le voltage continu ( $U$ ), le voltage alternatif ( $V$ ) et sa fréquence  $\omega$ .

$$a_x = -a_y = \frac{8zeU}{mr_0\omega^2} \quad q_x = -q_y = \frac{4zeV}{mr_0\omega^2}$$

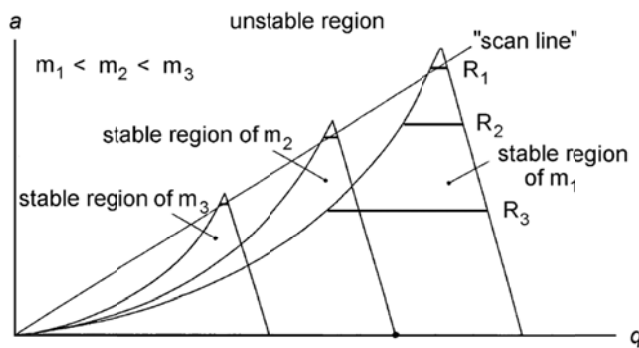


Diagramme de stabilité de trois ions  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  de  $m/z$  différent

CAN 400  
Examen final  
Annexe

**Potentils standards des électrodes**

Reaction	$E^0$ at 25°C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.010
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

$$1 \text{ F} = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^-}$$

$$1 \text{ C} = 6.241 \times 10^{18} \text{ électrons}$$

T : température (K), R = 8,316 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$$\alpha_X = \gamma_X [X]$$

Soit Cd<sup>2+</sup>/Cd :  $E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{\alpha_{\text{Cd}^{2+}}}$

Pour:  $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$   $U_{\text{cell}} = U_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^2 \alpha_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}}$

$$U_{(B)} = E_C - E_B$$

$$U_{\text{appliqué}} = E_c - E_a + (\eta_{cc} + \eta_{ck}) + (\eta_{ac} + \eta_{ak}) + iR$$

$$U' = U + iR$$

$$\eta = E - E_{\text{eq}}$$

$$i_p = 2,686 * 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

$$Q = \int_0^t i(t) dt$$

$$Q = nFN$$