

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

Date : 16 décembre 2016

Local : D3-2035

Responsables : Pedro A. Segura et  
Olivier R. Bolduc

Heure : 9h-12h

Consignes :

- Aucune documentation n'est permise.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve dans les pages 8-12.
- Écrire vos réponses dans les pages 13-22.

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

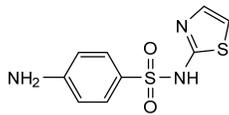
**Tableau 1.** Résultats de l'analyse du matériau de référence certifié

Échantillon	Valeur expérimentale [Ni] (mg/kg)	Valeur de référence [Ni] (mg/kg)
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 1)	14.9	16.8
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 2)	13.2	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 3)	15.7	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 4)	16.2	
Matériau de référence certifié (sous-échantillon 5)	16.3	
Moyenne $\pm$ écart-type	$15.3 \pm 1.3$	

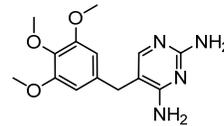
- a. Est-ce que la valeur 13.2 mg/kg est une **valeur excentrique selon le test  $G_1$**  à un degré de confiance de 95%? Quel type d'erreur peut générer ce type de résultat?
- b. Calculer la **précision** des analyses. Quel type d'erreur peut expliquer les variations observées? Expliquez.
- c. Est-ce 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? Expliquez.
- d. Votre collègue veut faire de nouvelles analyses par étalonnage interne. Quel serait un bon étalon interne pour le Ni et quelles sont les caractéristiques principales que cet étalon interne doit avoir pour être considéré un bon étalon interne?

2. **(20 points)** Un de vos amis finissants du baccalauréat en chimie a été embauché par une compagnie pharmaceutique pour monter un laboratoire de chromatographie et de spectrométrie de masse pour assister au développement de nouveaux antibiotiques. Il vous demande de l'aide pour faire le choix des instruments selon les consignes de ses supérieurs :

*Instructions pour l'achat de l'instrument #1 : Spectromètre de masse capable de réaliser la **quantification** des faibles quantités des molécules A et B dans des matrices biologiques complexes (plasma sanguin, tissus musculaires et adipeux) en utilisant le mode de suivi des réactions sélectionnées.*



Molécule A : Sulfathiazole



Molécule B : Triméthoprime

*Instructions pour l'achat de l'instrument #2 : Spectromètre de masse capable de réaliser la **détermination des masses exactes** avec une exactitude sur la masse < 5 ppm de petites molécules (< 1000 u) de polarité moyenne à faible dans des matrices biologiques complexes (plasma sanguin, tissus musculaires et adipeux) et aussi capable de faire des expériences de **spectrométrie de masse en tandem** ( $MS^2$ )*

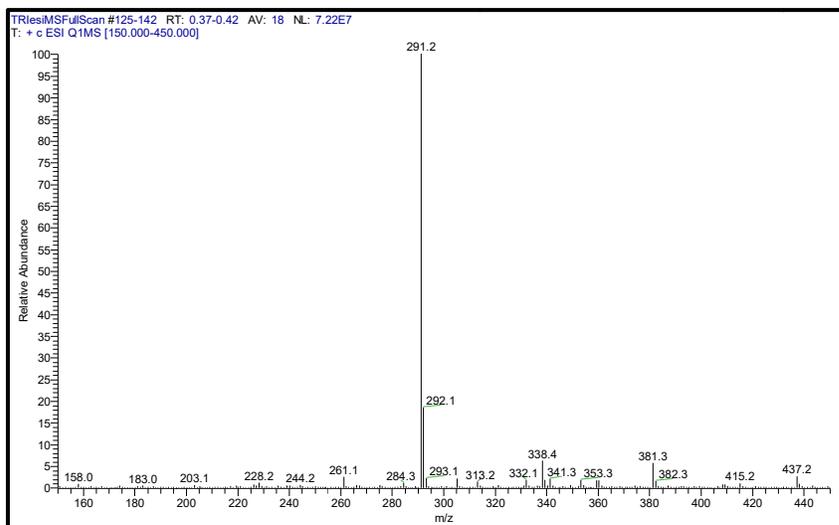
Les caractéristiques des systèmes disponibles dans le marché que votre budget vous permettrait d'acheter se trouvent dans l'annexe.

- Quel spectromètre de masse parmi ceux décrits dans l'annexe est le plus adéquat pour l'instrument #1? Expliquez.
  - Quel spectromètre de masse parmi ceux décrits dans l'annexe est le plus adéquat pour l'instrument #2? Expliquez.
  - Expliquer en détail comment les ions sont séparés utilisant le mode de suivi des réactions sélectionnées dans le spectromètre de masse que vous avez choisi pour l'instrument #1.
  - Votre collègue vous mentionne qu'il aimerait faire des expériences de  $MS^n$ . Quel spectromètre de masse peut faire ce type d'expérience? Expliquez comment cette expérience se fait.
3. **(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 les trois types d'**interférences** vues au cours.

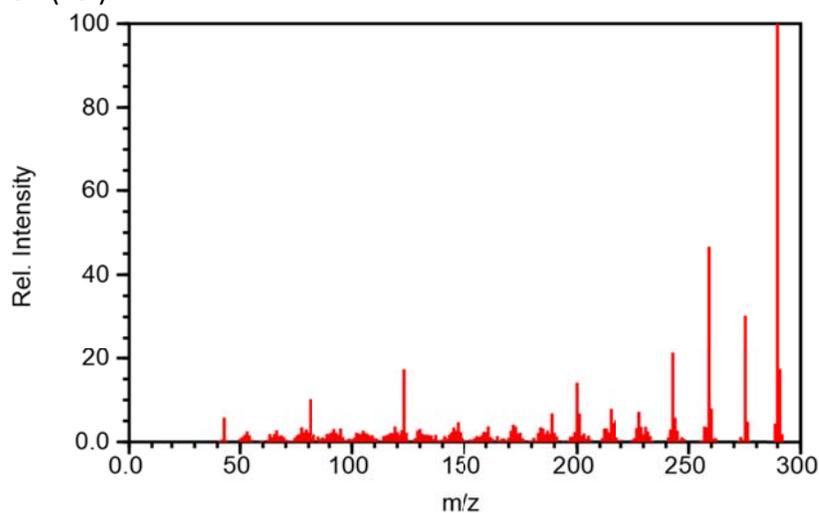
**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

4. **(15 points)** Les Figures 1 et 2 et montrent les spectres de masse observés pour la molécule B de la question #2.



**Figure 1.** Spectre de masse du triméthoprime obtenu avec une source d'ionisation par électrobulisisation (ESI).



**Figure 2.** Spectre de masse du triméthoprime obtenu avec une source d'ionisation par impact électronique (EI)

- Pourquoi observe-t-on une fragmentation dans la Figure 2 tandis qu'aucune fragmentation n'est observée dans la Figure 1? Expliquez.
- Pourquoi observe-t-on un ion à  $m/z$  291 dans la Figure 1 et un ion à  $m/z$  290 dans la Figure 2? Expliquez.
- Quel isotope contribue majoritairement à la composition de l'ion  $m/z$  292 dans la Figure 1? Expliquez.

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

5. **(15 points)** Spectroscopie moléculaire :

*a-e* Choix de réponse (0.5 point si bonne, 0 point si aucune, -0.5 points si mauvaise réponse)

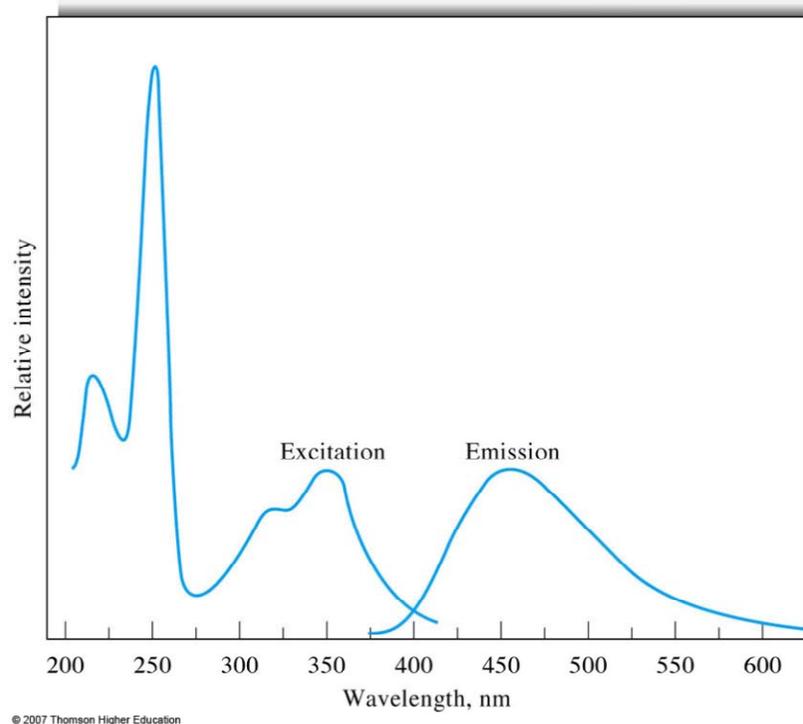
- a) Quel type de source lumineuse permet d'obtenir un rayonnement de type Gaussien avec une largeur de bande relativement limitée?  
1. Halogène            2. Deutérium            3. Diode lumineuse    4. LASER
- b) Quelle propriété s'applique à la spectroscopie d'absorption UV-vis?  
1. L'absorbance est caractérisée par la propriété d'Additivité.  
2. Les mesures d'Absorbance sont typiquement limitées à  $[c] < 1\text{mM}$ .  
3. Implique le passage de l'électron vers un état triplet.  
4. L'absorbance est un phénomène principalement caractérisé par le rendement quantique.
- c) Lequel des processus suivants est généralement le plus rapide?  
1. Fluorescence            2. Conversion interne            3. Relaxation vibrationnelle            4. Absorption
- d) Quel énoncé ne correspond pas à un montage de type « réflexion totale atténuée »?  
1. nécessite le passage du faisceau incident directement au travers de l'échantillon analysé.  
2. nécessite typiquement des pièces optiques dispendieuses.  
3. permet d'accumuler aisément de multiples interactions avec l'analyte.  
4. Permet d'analyser aisément la composition de couches minces.
- e) Quel énoncé ne correspond pas à la spectroscopie Raman traditionnelle?  
1. La bande Stokes est moins énergétique que la bande Anti-Stokes.  
2. Implique l'analyse des photons de la bande de Rayleigh.  
3. Implique la diffusion des photons analytiques.  
4. Implique un niveau virtuel d'énergie.

f) **(2.5 points)** Dessinez les schémas simples des instrumentations en **absorbance** et en **fluorescence**, respectivement. Pourquoi l'un même à une **limite de détection** plus basse que l'autre?

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

- g) Soit les spectres d'absorption et d'émission en fluorescence de la quinine (Figure 3) :
1. **(0.5 point)** Comment se nomme le **type de déplacement** de la bande correspondant à la Fluorescence par rapport à la bande correspondant à l'excitation.
  2. **(4.5 points)** Expliquez en détails ce déplacement en utilisant le diagramme de Jablonski.



**Figure 3.** Spectre d'excitation et d'émission de la quinine.

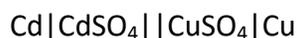
- h) **(1 point)** Complétez la phrase suivante : Les modes vibrationnels actifs en spectroscopie d'absorption infrarouge traditionnelle induisent un changement de « 1. » de la molécule, alors que celles actives en spectroscopie Raman induisent un changement de « 2. » de la molécule.
- i) **(1 point)** Quel est l'**avantage analytique le plus important** de la spectroscopie Raman par rapport à la spectroscopie d'absorption infrarouge traditionnelle?
- j) **(3 points)** À l'aide de l'équation dérivée du modèle de l'oscillateur harmonique, calculez la position en nombre d'onde pour la bande correspondant à l'étirement du lien C-O si  $k = 474 \text{ N/m}$ . Note :  $m_C = 2.0 \times 10^{-26} \text{ kg}$  &  $m_O = 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

6. **(20 points)** Électrochimie.

Soit la cellule électrochimique théorique suivante :

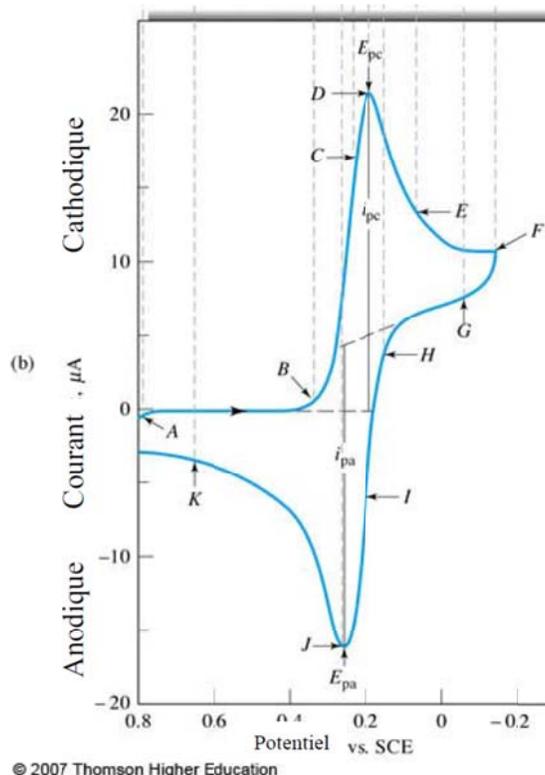


- a) **(5 points)** Dessinez cette cellule en **indiquant les différentes composantes** et désignez clairement **l'anode et la cathode**. Où ont lieu l'**oxydation** et la **réduction**?
- b) **(2 points)** S'agit-il d'une cellule galvanique (voltaïque) ou d'une cellule électrolytique? **Donnez** brièvement les applications principales de **cette dernière**.
- c) **(3 points)** Vous travaillez pour une compagnie produisant des solutions de sulfate de cuivre. Vous êtes responsable de vous assurer que vous respectez les normes environnementales concernant le pH des affluents liquides, **dessinez l'instrumentation** vous permettant de déterminer aisément le pH d'une solution. **Identifiez** les éléments clés. À quoi est due la **sélectivité** de cette instrumentation?
- d) **(4 points)** L'un de vos clients nécessite la production d'une solution de sulfate de cuivre à une concentration très précise (tolérance : ~0.1%). Vous êtes responsable de développer une approche pour contrôler la teneur en cuivre de cette solution. Votre collègue vous fait remarquer que vous disposez d'un vieux **potentiostat** inutilisé disposant d'une grande variété d'électrodes, ce qui vous permettrait peut-être de développer une méthode à un coût presque nul.
- i. **Quelle technique** électroanalytique vous permettrait d'atteindre ce niveau de précision?
  - ii. Quelles sont les différentes **variantes** de cette technique?
  - iii. Selon les variantes, comment feriez-vous pour déterminer la **concentration** de cuivre en solution?
  - iv. Votre client très exigeant vous demande maintenant une solution diluée de sulfate de cuivre de l'ordre et  **$10^{-9}$  M**, votre collègue vous suggère l'utilisation d'une **électrode de mercure (Hg)** afin de quantifier le Cu dans cette solution. De quelle **technique** parle-t-il précisément? En quoi cela consiste-t-il, très brièvement?

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

---

e) (6 points) Soit la Figure 4:



**Figure 4.** Exemple d'un voltampérogramme cyclique.

- i. Quel **type d'électrode** et **quel type de montage** sont normalement employés pour obtenir ce type de résultat? Pourquoi et quels en sont les avantages respectifs?
  
- ii. Quelles approches vous permettraient de déterminer la **réversibilité** du système à l'aide d'un voltampérogramme cyclique représentant un système de type :  
 $O^{2+} + R \rightleftharpoons O + R^{2+}$  ?
  
- iii. Comment pourriez-vous utiliser la voltampérométrie cyclique pour **déterminer la concentration** d'un analyte électroactif? Donnez le **lien mathématique** permettant la quantification et **expliquez** les différents paramètres impliqués.

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Annexe**

---

**Abondance des isotopes**

Classifi- cation	Atomic symbol	Atomic number Z	Mass number A	Isotopic composition	Isotopic mass [u]	Relative atomic mass [u]
(X) <sup>a</sup>	H	1	1	100	1.007825	1.00795
			2	0.0115	2.014101	
X+1	C	6	12	100	12.000000 <sup>b</sup>	12.0108
			13	1.1	13.003355	
X+1	N	7	14	100	14.003074	14.00675
			15	0.369	15.000109	
(X+2) <sup>a</sup>	O	8	16	100	15.994915	15.9994
			17	0.038	16.999132	
			18	0.205	17.999116	
X+2	Cl	17	35	100	34.968853	35.4528
			37	31.96	36.965903	
X+2	Br	35	79	100	78.918338	79.904
			81	97.28	80.916291	

**Estimation de l'intensité du pic M+1 dû à la présence d'un seul <sup>13</sup>C par rapport au pic constitué entièrement de <sup>12</sup>C**

$wa_{13C}$  = intensité en pourcentage du pic M+1 par rapport au pic M

w : nombre d'atomes de C;  $a_{13C}$  : abondance relative de <sup>13</sup>C en pourcentage.

**Formules**

$$LOQ = \frac{10s_{bl}}{m}$$

$$s_r = \left( \frac{s_x}{\bar{x}} \right) \times 100\%$$

$$E_{rm} = \left( \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \right) \times 100\%$$

$$\text{Récupération (\%)} = \left( \frac{C_f - C_i}{C_a} \right) \times 100\%$$

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

$$G_1 = \frac{|\bar{x} - x_j|}{s}$$

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2} = \frac{SCD}{SCY}$$

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

$$m \frac{d^2y}{dt^2} = -ky$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$F = -ky \quad F = ma \quad E = \frac{1}{2}ky^2$$

$$c = 299792 \text{ km/s}$$

$$G_2 = \frac{x_n - x_1}{s}$$

$$G_3 = 1 - \left( \frac{(n-3) \times s_{n-2}^2}{(n-1) \times s^2} \right)$$

$$s_{\bar{x}} = \left( \frac{s_x}{\sqrt{n}} \right) \times 100\%$$

$$RSD = \left( \frac{s_x}{\bar{x}} \right) \times 100\%$$

$$CV = s_x / \bar{x}$$

$$\text{IC pour } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

t: valeur du paramètre t de la loi de Student à un DC donné et n-1 degrés de liberté.

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

La valeur de  $q_{crit}$  est déterminée 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.

$$A_{tot} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2 v_m^2 A \cos(2\pi v_m t)$$

$$\int_0^E dE = \int_0^y ky dy$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Annexe**

Tableau 22-1. Potentiels standards des électrodes

**TABLE 22-1** Standard Electrode Potentials

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

© 2007 Thomson Higher Education

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

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

$$T : \text{température (K)}, R = 8,316 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

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

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

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

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

$$U' = U + iR$$

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

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

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

$$Q = nFN$$

$$\text{Si } \frac{d(i(t))}{dt} = 0, i(t) = I, tq: Q = It$$

**CAN 400**  
Examen final  
**Annexe**

**Valeurs critiques de la distribution t de Student (unilatéral)**

<b>Critical values of Student's <i>t</i> distribution with <i>v</i> degrees of freedom</b>						
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

$v$  indique le degrés de liberté. Pour un **test bilatéral**, la valeur de  $t$  correspondant au degré de confiance souhaité se trouve dans la colonne :  $1-(\alpha/2)$ .

**Valeurs critiques pour  $G_1$**

Number of Observations <i>n</i>	Upper .1% Significance Level	Upper .5% Significance Level	Upper 1% Significance Level	Upper 2.5% Significance Level	Upper 5% Significance Level	Upper 10% Significance Level
3	1.155	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	1.499	1.496	1.492	1.481	1.463	1.425
5	1.780	1.764	1.749	1.715	1.672	1.602
6	2.011	1.973	1.944	1.887	1.822	1.729
7	2.201	2.139	2.097	2.020	1.938	1.828
8	2.358	2.274	2.221	2.126	2.032	1.909
9	2.492	2.387	2.323	2.215	2.110	1.977
10	2.606	2.482	2.410	2.290	2.176	2.036

Les colonnes indiquent les valeurs pour le niveau de signification souhaité (0.1% à 10%) selon le nombre d'observations (ou mesures).

**Caractéristiques des spectromètres de masse et performance obtenue pour la molécule B**

**Xevo G2-S QToF de la compagnie Waters**

Source d'ions: ionisation par électronébulisation

Analyseur de masse: quadropole (gamme  $m/z$  : 20 à 4000) suivi d'un temps-de-vol avec accélération orthogonale (gamme  $m/z$  : 20 à 100 000, résolution de largeur à mi-hauteur : 35 000, exactitude sur la masse : 1 ppm).

**5977E MSD de la compagnie Agilent**

Source d'ions: impact électronique

Analyseur de masse: quadripôle (gamme  $m/z$  : 1.6 à 1050, pouvoir de résolution mesuré à largeur à mi-hauteur :  $m/z$  0.7 à 2.5).

**TSQ Quantiva de la compagnie Thermo Scientific**

Source d'ions: ionisation par électronébulisation

Analyseur de masse: triple quadripôle (gamme  $m/z$  : 10 à 1850, pouvoir de résolution mesuré à largeur à mi-hauteur :  $m/z$  0.2 à 0.7).

**Autoflex Speed de la compagnie Bruker Daltonics**

Source d'ions: désorption ionisation laser assistée par matrice

Analyseur de masse: temps-de-vol (gamme  $m/z$  : >500 000, résolution de largeur à mi-hauteur : 26 000, exactitude sur la masse : 2 ppm).

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

Nom, Prénom :

---

Question 1	/15
Question 2	/20
Question 3	/15
Question 4	/15
Question 5	/15
Question 6	/20
Total	/100

**Réponses aux questions**

**CAN 400**  
Examen final  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen final  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen final  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen final  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**  
Analyse instrumentale  
**Examen final**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen final  
**Réponses aux questions**

---