

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

Date : Vendredi 18 décembre 2020
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D3-2037/D3-2039
Heure : 9h00 à 12h00

Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, **écrits à la main**, sont permis.
 - Tous les types de calculatrices sont acceptés.
 - L'annexe se trouve aux pages 8 à 12
 - Écrivez clairement vos réponses dans les cases appropriées.
-

1. (/ 40 points) La fossilisation est un processus complexe durant lequel la composition des os (constitués principalement d'hydroxyapatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], la protéine collagène et l'eau) est modifiée par les minéraux présents dans le sol et l'eau souterraine (p. ex. carbonates, métaux, etc.). La fossilisation n'est pas encore bien comprise et la caractérisation des os fossilisés par des techniques spectroscopiques nous permet d'améliorer notre compréhension de ce processus. Aussi, une meilleure connaissance de la composition des os fossilisés nous permet de choisir les meilleures stratégies pour leur préservation et conservation. En 2011, une équipe européenne a publié une étude sur application de la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) et la diffraction des rayons X (XRD) des poudres pour caractériser des os de dinosaure âgés de 65 à 150 millions d'années [Piga *et al.* (2011) *Paleoeco. Paleoclim. Paleoeco.* 310, 92-107]. Dans cette étude, les auteurs ont comparé un os non fossilisé et l'hydroxyapatite synthétique à trois os de dinosaure répertoriés sous les noms *Escapula ANA*, *4ANA75* et *Patiras*.

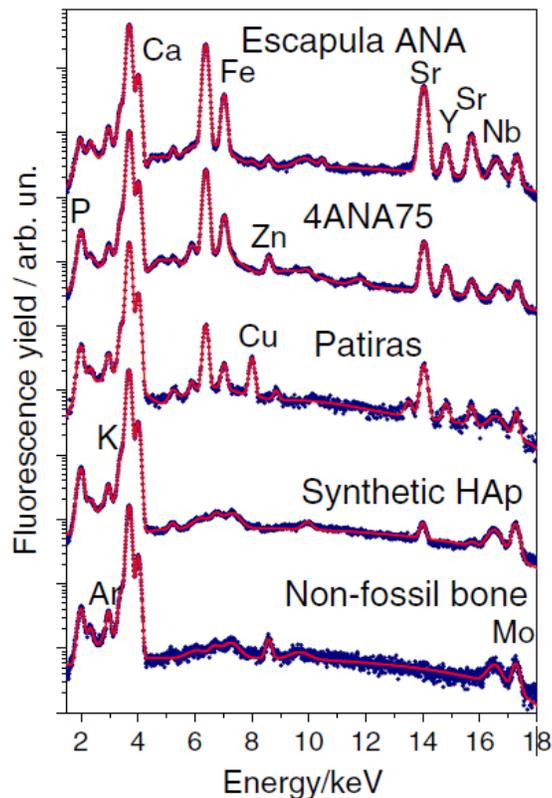


Figure 1. Comparaison des spectres XRF d'un os animal moderne (*Non-fossil bone*), de l'hydroxyapatite synthétique (*Synthetic HAp*), et trois os de dinosaure répertoriés sous les noms *Escapula ANA*, *4ANA75*, *Patiras*). En plus de Fe, les os de dinosaures présentent, à différents niveaux, une présence remarquable de Sr ainsi que d'autres éléments trace (Zn, Cu, Y, Nb). La résolution (R_{FWHM}) de l'instrument utilisé est de 200 eV à 5.9 keV.

- a. (10 points) D'après le spectre de la Figure 1, quelle technique de XRF a été utilisée dans cette étude? Décrivez brièvement cette technique à l'aide d'un schéma et indiquez le rôle des composantes principales.

- b. (5 points) Le spectre XRF des échantillons (Figure 1) montre la présence d'une raie spectrale du Fe à 6.4 keV dans les os de dinosaure. De quelle raie spectrale s'agit-il? Expliquez la génération de cette raie à l'aide d'un diagramme de niveaux d'énergie.

- c. (5 points) Les os fossilisés contiennent des quantités importantes de C et O. Expliquez pourquoi les raies caractéristiques de C et O sont difficilement observables par XRF.

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

d. (5 points) Quel élément pourrait interférer avec la détection du Fe en XRF? Justifiez votre réponse.

e. (10 points) Expliquez le principe de fonctionnement de la XRD des poudres. Faites un schéma pour illustrer votre réponse.

f. (5 points) Dans leur article, les auteurs affirment que « XRF fournit la composition des éléments dans les matériaux osseux, la technique de XRD des poudres inspecte la composition de phases minérales ». Par exemple, dans l'échantillon Escapula ANA, les auteurs ont détecté 99% de fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et 1% de calcite (CaCO_3). Les distances entre les plans cristallographiques de ces minéraux sont affichées dans le Tableau1. Expliquez pourquoi la XRD de poudres peut différencier ces deux minéraux de calcium.

Tableau 1. Distance entre les plans cristallographiques principaux de fluorapatite et calcite en Å.

Fluorapatite	Calcite
3.442	3.860
2.800	3.035
2.772	2.495
2.702	2.285
2.624	2.095

2. (/ 30 points) Vous faites un stage en un laboratoire qui réalise des analyses de sédiments de rivière contaminés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Dans votre projet, les analytes d'intérêt sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), spécialement ceux de la Figure 2.

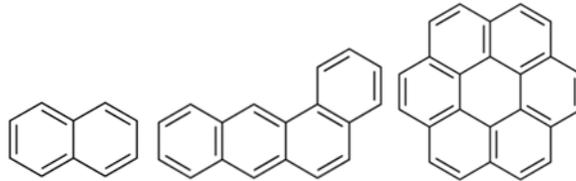


Figure 2. Structures moléculaires du naphthalène, du benzo[a]anthracène et du coronène, respectivement.

- a. (10 points) Parmi les sources discutées en classe, laquelle est la plus adéquate pour ioniser ces composés? Justifiez votre réponse et faites un schéma du fonctionnement de cette source.

- b. (5 points) Dessinez le patron isotopique attendu pour l'ion le plus abondant du coronène. Identifiez les axes et la composition de chacun des pics principaux avec une intensité relative supérieure à 0.1%. Supposez que vous utilisez un quadripôle comme analyseur de masse.

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

- c. (5 points) On vous demande d'ajouter des étalons internes pour réaliser la quantification de vos analytes. Quelle est la fonction de l'étalon interne dans l'analyse quantitative? Proposez un composé pouvant agir comme étalon interne pour l'analyse par GC-MS du naphthalène et indiquez ses propriétés principales. Justifiez votre réponse.

- d. (5 points) Afin de valider votre méthode analytique, on vous demande de déterminer sa précision et sa justesse. Pourquoi est-il important de mesurer ces critères de mérite et quels sont les coefficients utilisés pour les évaluer?

- e. (5 points) La limite de détection (LOD) d'une méthode d'analyse peut être déterminée par différentes approches équivalentes. Pour déterminer, la LOD de vos analyses de HAP, vous utilisez la méthode IUPAC qui consiste en la détermination de l'écart-type du signal de 10 blancs selon l'équation :

$$LOD = \frac{3s_{bl}}{m}$$

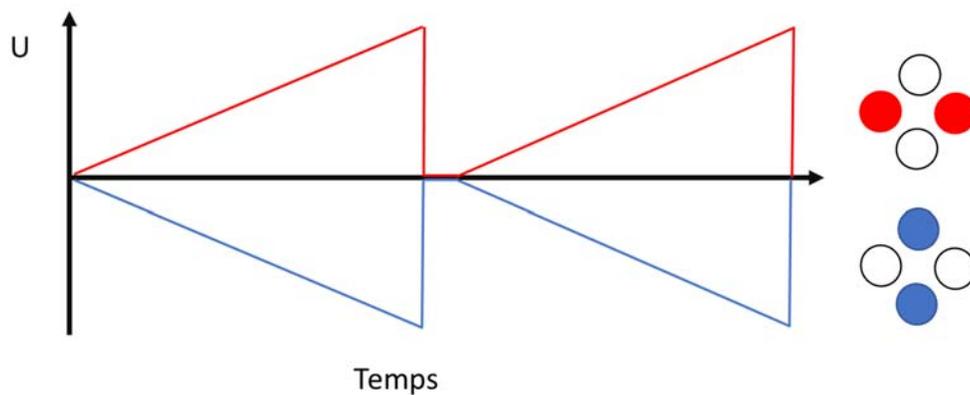
Expliquez pourquoi un facteur de 3 est utilisé dans cette équation et pourquoi au moins 10 blancs sont nécessaires pour déterminer la LOD de vos analytes.

3. (/ 30 points) Depuis son introduction dans les années 1980, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est devenue la technique de choix pour la détermination des métaux et semi-métaux dans les matrices biologiques et environnementales.
- a. (5 points) Expliquez pourquoi l'ICP-MS est généralement plus sensible que la spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (ICP-AES)



- b. (5 points) En ICP-MS l'analyseur de masse utilisé est généralement un quadripôle. La Figure 3 ci-dessous illustre deux modes de fonctionnement du quadripôle différents : le suivi des ions sélectionnés (*selected ion monitoring* ou SIM) et le balayage des masses (*mass scan*).

A



B

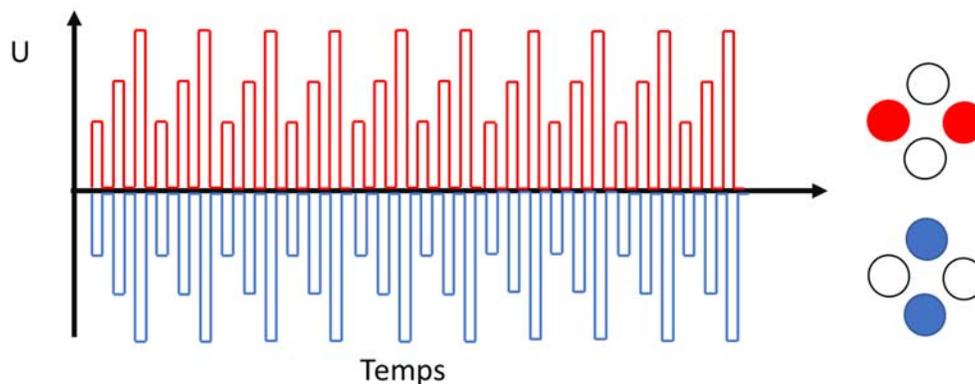


Figure 3. Variation du voltage direct (U) appliqué aux tiges du quadripôle en fonction du temps de l'analyse. Les cercles à droite indiquent les tiges auxquelles le potentiel est appliqué (rouge pour potentiel positif et bleu pour potentiel négatif).

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

Quel mode de fonctionnement est plus adéquat pour la quantification du fer, nickel et zinc en ICP-MS? Associez chaque mode à un diagramme et justifiez votre réponse.

- c. (10 points) Les cellules de réaction en sont utilisées en ICP-MS pour éliminer les interférences polyatomiques. Expliquez leur fonctionnement et comparez cette approche avec les cellules de collision utilisées en MS/MS.

- d. (10 points) En ICP-MS, une des interférences les plus notables pour l'analyse du fer est celle de l'ArO⁺. Une étude publiée en 1999 [Ying, et al. (1996). *Rapid comm. mass spectrom.* 10(6), 649-652] a exploré l'utilisation du quadripôle dans la zone de stabilité II pour améliorer la résolution en ICP-MS (Figure 4A, dans l'annexe). Dans cette zone, il est possible d'atteindre une résolution à mi-hauteur du pic (R_{FWHM}) de 8800 à m/z 56. Cette résolution est-elle suffisante pour séparer ArO⁺ de l'ion plus abondant de Fe? Comparez avec la résolution obtenue dans la zone de stabilité I. Justifiez votre réponse.

Annexe

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$T (\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

$$m_e = 9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ Da} = 1.66055 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$1 \text{ C} \times \text{V} = 1 \text{ J}$$

ω : fréquence angulaire (en rad s^{-1}) = $2\pi f$ où f est la fréquence linéaire en s^{-1}

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
																	Pnictogènes	Chalcogènes	Halogènes					
1	1 H Hydrogène 1,008	Atome Sym Nom Masse																2 He Hélium 4,0026						
2	3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,0122																	5 B Bore 10,81	6 C Carbone 12,011	7 N Azote 14,007	8 O Oxygène 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Neon 20,180
3	11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnésium 24,305																	13 Al Aluminium 26,982	14 Si Silicium 28,085	15 P Phosphore 30,974	16 S Soufre 32,06	17 Cl Chlore 35,45	18 Ar Argon 39,948
4	19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titane 47,867	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrome 51,996	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsenic 74,922	34 Se Sélénium 78,971	35 Br Brome 79,904	36 Kr Krypton 83,798						
5	37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdène 95,95	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,91	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Argent 107,87	48 Cd Cadmium 112,41	49 In Indium 114,82	50 Sn Etain 118,71	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,90	54 Xe Xénon 131,29						
6	55 Cs Césium 132,91	56 Ba Baryum 137,33	57-71	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,95	74 W Tungstène 183,84	75 Re Rhénium 186,21	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,97	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98	84 Po Polonium (209)	85 At Astate (210)	86 Rn Radon (222)						
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103	104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)						

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Tableau Périodique Copyright du design et interface © 1997 Michael Dayah Ptable.com Dernière mise à jour 16 juin 2017

57 La Lanthane 138,91	58 Ce Cérium 140,12	59 Pr Praséodyme 140,91	60 Nd Néodyme 144,24	61 Pm Prométhium (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,96	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,93	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,93	70 Yb Ytterbium 173,05	71 Lu Lutécium 174,97
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232,04	91 Pa Protactinium 231,04	92 U Uranium 238,03	93 Np Néptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Américium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendélévium (258)	102 No Nobélium (259)	103 Lr Lawrencium (266)

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

Abondance des isotopes

Table A.5. Isotopic mass, isotopic composition, and relative atomic mass [u] of non-radioactive elements. © IUPAC 2001.

Atomic symbol	Name	Atomic No.	Mass No.	Isotopic mass	Isotopic comp.	Relative atomic mass
H	Hydrogen	1	1	1.007825	100	1.00795
			2	2.014101	0.0115	
He	Helium	2	3	3.016029	0.000137	4.002602
			4	4.002603	100	
Li	Lithium	3	6	6.015122	8.21	6.941
			7	7.016004	100	
Be	Beryllium	4	9	9.012182	100	9.012182
B	Boron	5	10	10.012937	24.8	10.812
			11	11.009306	100	
C	Carbon	6	12	12.000000	100	12.0108
			13	13.003355	1.08	
N	Nitrogen	7	14	14.003074	100	14.00675
			15	15.000109	0.369	
O	Oxygen	8	16	15.994915	100	15.9994
			17	16.999132	0.038	
			18	17.999116	0.205	
F	Fluorine	9	19	18.998403	100	18.998403
Ne	Neon	10	20	19.992402	100	20.1798
			21	20.993847	0.30	
			22	21.991386	10.22	
Na	Sodium	11	23	22.989769	100	22.989769
Mg	Magnesium	12	24	23.985042	100	24.3051
			25	24.985837	12.66	
			26	25.982593	13.94	
Al	Aluminium	13	27	26.981538	100	26.981538
Si	Silicon	14	28	27.976927	100	28.0855
			29	28.976495	5.0778	
			30	29.973770	3.3473	
P	Phosphorus	15	31	30.973762	100	30.973762
S	Sulfur	16	32	31.972071	100	32.067
			33	32.971459	0.80	
			34	33.967867	4.52	
			36	35.967081	0.02	
Cl	Chlorine	17	35	34.968853	100	35.4528
			37	36.965903	31.96	
Ar	Argon	18	36	35.967546	0.3379	39.948
			38	37.962776	0.0635	
			40	39.962383	100	
K	Potassium	19	39	38.963706	100	39.0983
			40	39.963999	0.0125	
			41	40.961826	7.2167	
Ca	Calcium	20	40	39.962591	100	40.078
			42	41.958618	0.667	
			43	42.958769	0.139	
			44	43.955481	2.152	
			46	45.953693	0.004	
			48	47.952534	0.193	
Sc	Scandium	21	45	44.955910	100	44.955910
Ti	Titanium	22	46	45.952629	11.19	47.867
			47	46.951764	10.09	
			48	47.947947	100	
			49	48.947871	7.34	
			50	49.944792	7.03	
V	Vanadium	23	50	49.947163	0.250	50.9415
			51	50.943964	100	
Cr	Chromium	24	50	49.946050	5.187	51.9962
			52	51.940512	100	

Cr continued		53	52.940654	11.339	
		54	53.938885	2.823	
Mn	Manganese	25	55	54.938050	100
Fe	Iron	26	54	53.939615	6.37
			56	55.934942	100
			57	56.935399	2.309
			58	57.933280	0.307
Co	Cobalt	27	59	58.933200	100
Ni	Nickel	28	58	57.935348	100
			60	59.930791	38.5198
			61	60.931060	1.6744
			62	61.928349	5.3388
			64	63.927970	1.3596
Cu	Copper	29	63	62.929601	100
			65	64.927794	44.57
Zn	Zinc	30	64	63.929147	100
			66	65.926037	57.37
			67	66.927131	8.43
			68	67.924848	38.56
			70	69.925325	1.27
Ga	Gallium	31	69	68.925581	100
			71	70.924705	66.367
Ge	Germanium	32	70	69.924250	56.44
			72	71.922076	75.91
			73	72.923459	21.31
			74	73.921178	100
			76	75.921403	20.98
As	Arsenic	33	75	74.921596	100
Se	Selenium	34	74	73.922477	1.79
			76	75.919214	18.89
			77	76.919915	15.38
			78	77.917310	47.91
			80	79.916522	100
			82	81.916700	17.60
Br	Bromine	35	79	78.918338	100
			81	80.916291	97.28
Kr	Krypton	36	78	77.920387	0.61
			80	79.916378	4.00
			82	81.913485	20.32
			83	82.914136	20.16
			84	83.911507	100
			86	85.910610	30.35
Rb	Rubidium	37	85	84.911789	100
			87	86.909183	38.56
Sr	Strontium	38	84	83.913425	0.68
			86	85.909262	11.94

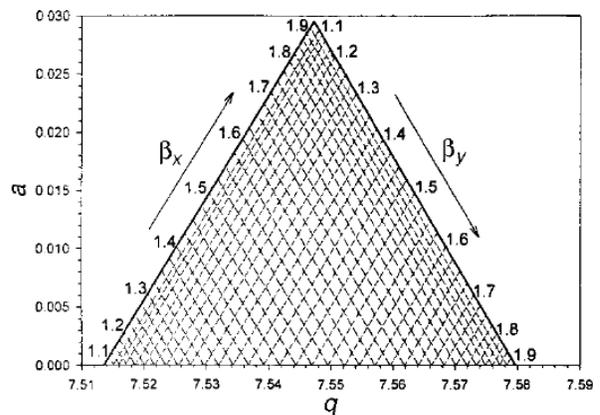
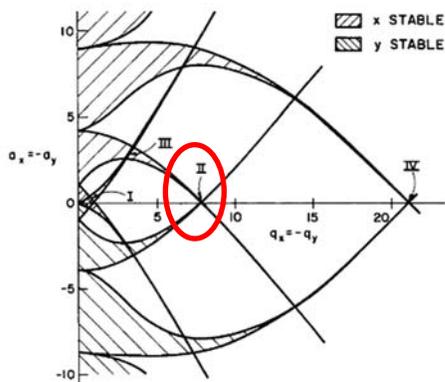


Figure 4A. Zone de stabilité II des quadripôles linéaires. La résolution maximale est obtenue quand $\alpha=0.0295$ et $q=7.547$.

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

Nom et prénom :

Distributions isotopiques du C

Table A.6. Calculated isotopic distributions for carbon

Number of carbons	X+1	X+2	X+3	X+4	X+5
1	1.1	0.00			
2	2.2	0.01			
3	3.3	0.04			
4	4.3	0.06			
5	5.4	0.10			
6	6.5	0.16			
7	7.6	0.23			
8	8.7	0.33			
9	9.7	0.42			
10	10.8	0.5			
12	13.0	0.8			
15	16.1	1.1			
20	21.6	2.2	0.1		
25	27.0	3.5	0.2		
30	32.3	5.0	0.5		
40	43.2	9.0	1.3	0.1	
50	54.1	14.5	2.5	0.2	0.1
60	65.0	20.6	4.2	0.6	0.2
90	97.2	46.8	14.9	3.5	0.6
120 ^a	100.0	64.4	27.3	8.6	2.2

^a The X peak has an intensity of 77.0% in that case

Fronts d'absorption (*absorption edges*) et énergie en keV des raies spectrales caractéristiques des éléments sélectionnés.

Atomic number and element	K-series						L-series												M-series								
	K edge	KN _{III}	KM _{III}	KM _{II}	KL _{III}	KL _{II}	L _I edge	L _{IN_{III}}	L _{IM_{III}}	L _{IM_{II}}	L _{II} edge	L _{IN_{IV}}	L _{IM_{IV}}	L _{III} edge	L _{IN_V}	L _{IM_V}	L _{IM_{IV}}	L _{IM_I}	M _{IN_{IV}}	M _{III} edge	M _{III} N _V	M _{IV} edge	M _{IV} N _{VI}	M _V edge	M _V N _{VII}	M _V N _{VI}	
		Kβ ₂	Kβ ₁	Kβ ₃	Kα ₁	Kα ₂		Lγ ₃	Lβ ₃	Lβ ₄		Lγ ₁	Lβ ₁		Lβ ₂	Lα ₁	Lα ₂	L _I		Mγ	Mβ		Mα ₁		Mα ₂		
Intensity	—	2–5	~20	~10	100	50–53	—	~5	50–35	20	—	~5	~50	—	~5	~90	10	20–5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6 C	0.282				0.277									0.005													
7 N	0.397				0.393									0.004													
8 O	0.533				0.525									0.008													
13 Al	1.562		1.557	1.487	1.486	0.087				0.076				0.075													
14 Si	1.840		1.836	1.740	1.739	0.118				0.101				0.100													
15 P	2.143		2.139	2.014	2.013	0.153				0.130				0.129													
16 S	2.471		2.464	2.308	2.307	0.193				0.164				0.163													
17 Cl	2.824		2.816	2.622	2.620	0.237				0.204				0.202													
19 K	3.607		3.590	3.314	3.311	0.340					0.296			0.293													
20 Ca	4.034		4.013	3.692	3.688	0.403					0.346			0.342													
24 Cr	5.987		5.947	5.415	5.405	0.694		0.654	0.582		0.583	0.572		0.573	0.500												
25 Mn	6.537		6.490	5.899	5.888	0.768		0.721	0.649		0.649	0.638		0.637	0.556												
26 Fe	7.112		7.058	6.404	6.391	0.846		0.792	0.721		0.719	0.708		0.705	0.615												
27 Co	7.712		7.649	6.930	6.915	0.929		0.870	0.797		0.791	0.782		0.776	0.678												
28 Ni	8.339		8.265	7.478	7.461	1.016		0.941	0.878		0.869	0.861		0.852	0.743												
29 Cu	8.993		8.905	8.903	8.048	8.028	1.109	1.023	1.019	0.965		0.950	0.945		0.930	0.811					0.015						
30 Zn	9.673	9.658	9.572	9.567	8.639	8.616	1.208	1.107	1.102	1.057		1.035	1.034		1.012	0.884					0.022						
80 Hg	83.109	82.532	80.261	79.822	70.819	68.894	14.835	14.258	11.987	11.548	14.215	13.834	11.823	12.290	11.927	9.999	9.898	8.722		2.848	2.485	2.392	2.285	2.291	2.195	2.184	
82 Pb	88.008	87.367	84.936	84.450	74.969	72.804	15.863	15.222	12.791	12.305	15.204	14.769	12.618	13.039	12.625	10.555	10.453	9.185	3.125	3.072	2.658	2.586	2.442	2.484	2.345	2.340	

Source : National Physical Laboratory (2016) X-ray absorption edges, characteristic X-ray lines and fluorescence yields in Absorption of photons. Available at :

http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html (Access date 2016-11-07).