

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

Date : Jeudi 9 octobre 2014	Local : D3-2030
Heure : 10h30-12h20	
Responsable : Pedro A. Segura	Nom, Prénom :

Consignes :

- Aucune documentation n'est permise.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- Les équations et les tables sont dans l'annexe aux pages 11-14.

Question #1	/20
Question #2	/15
Question #3	/15
Question #4	/10
Question #5	/20
Question #6	/20
Total	/100

CAN 400
Examen intra
 Questions

- 1) Un collègue a quantifié plusieurs hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments d'une rivière en Alberta avec deux méthodes différentes. Il a obtenu les résultats suivants pour le phénanthrène :

Tableau 1. Résultats de l'analyse du phénanthrène dans les sédiments de la rivière MacKay

Méthode	Sous-échantillon	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
A	#1	115
	#2	125
	#3	130
	#4	118
	#5	111
B	#1	112
	#2	115
	#3	109
	#4	108
	#5	106
	#6	92

- a. Votre collègue vous mentionne que lors de l'analyse du dernier échantillon de rivière (méthode B, sous-échantillon #6), l'aiguille d'injection s'est brisée, cependant il n'est pas sûr si cela a été avant ou après l'injection. Peut-on rejeter cette valeur à un degré de confiance de 95%? Expliquer.
- b. Votre collègue a réalisé un test F et un test t de Student avec les valeurs des deux méthodes (Tableau 2 et Tableau 3).
 - i. Donner les hypothèses de chaque test
 - ii. Quelle méthode est plus précise à un degré de confiance de 95%?
 - iii. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont-ils différents à un degré de confiance de 95%?

Tableau 2. Test d'égalité des variances ($\alpha=0.05$)

	<i>méthode B</i>	<i>méthode A</i>
Moyenne	107	120
Variance	64	59
Observations	6	5
Degré de liberté	5	4
F	1.0903	
P(F \leq f) unilatéral	0.4800	
Valeur critique pour F (unilatéral)	6.2561	

Tableau 3. Test d'égalité des espérances: deux observations de variances

CAN 400
Examen intra
 Questions

Nom, Prénom :

égales ($\alpha=0.05$)		
	<i>méthode A</i>	<i>méthode B</i>
Moyenne	120	107
Variance	59	64
Observations	5	6
Variance pondérée	62	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	9	
Statistique t	2.6923	
P(T<=t) unilatéral	0.0124	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.8331	
P(T<=t) bilatéral	0.0247	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.2622	

- 2) Le même collègue vous demande votre opinion concernant les analyses d'un autre HAP, le pyrène, qu'il a réalisées avec des sédiments provenant de trois rivières de l'Alberta. Il a fait un test d'analyse de la variance (ANOVA) à un facteur pour comparer ses résultats (Tableau 5).
- a. Identifier le facteur, les groupes et la réponse mesurée dans ce test
 - b. Écrire les hypothèses du test
 - c. Quelles sont les conclusions d'après les résultats du tableau 5? Expliquer
 - d. Quelle rivière est la plus contaminée avec le pyrène? La moins contaminée? Expliquer

Tableau 4. Concentrations de pyrène dans les sédiments de trois rivières de l'Alberta

Rivière	Sous-échantillon	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Ells	#1	40
	#2	50
	#3	45
	#4	48
	#5	43
MacKay	#1	63
	#2	56
	#3	62
	#4	58
	#5	56
Steepbank	#1	50
	#2	55
	#3	45
	#4	47
	#5	52

CAN 400
Examen intra
Questions

Tableau 5. Analyse de variance: un facteur ($\alpha=0.05$)

RAPPORT DÉTAILLÉ

Groupes	Nombre d'échantillons	Somme	Moyenne	Variance
Ells	5	226	45.2	15.7
MacKay	5	295	59.0	11.0
Steepbank	5	249	49.8	15.7

ANALYSE DE VARIANCE

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	F	Probabilité	Valeur critique pour F
Entre Groupes	493.7	2	246.9	17.4670	0.0003	3.8853
A l'intérieur des groupes	169.6	12	14.1			
Total	663.3	14				

- 3) Comment fait-on un étalonnage avec les méthodes suivantes? Comment les concentrations des échantillons inconnus sont-elles déterminées?
 - a. Étalonage interne
 - b. Ajouts dosés

- 4) Dessiner le patron isotopique de l'herbicide 2,4-D (Figure 1) qui serait obtenu avec les conditions expérimentales suivantes : ionisation par électronébuliseur dans le mode négatif avec un analyseur de masse de type quadripôle.
 - a. Donner le polynôme complet pour déterminer l'intensité relative de tous les pics du patron isotopique de l'herbicide 2,4-D
 - b. Quels éléments peuvent être ignorés? Expliquer
 - c. Identifier la composition élémentaire des pics principaux du patron isotopique du 2,4-D (intensité relative > 1%)

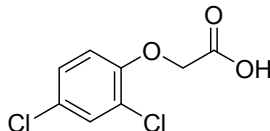


Figure 1. Structure de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

- 5) Expliquer le fonctionnement des sources d'ions suivantes :
 - a. Impact électronique
 - b. Électronébuliseur

- 6) Expliquer le fonctionnement des analyseurs de masse suivants :
 - a. Temps d'envol avec réflectron
 - b. Quadripôle

CAN 400
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen intra
Réponses

CAN 400
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen intra
Réponses

CAN 400
Examen intra
Réponses

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen intra
Réponses

CAN 400
Examen intra
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^a

N ^b	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
11	0.332	0.392	0.444	0.460	0.502	0.542
12	0.318	0.376	0.426	0.441	0.482	0.522
13	0.305	0.361	0.410	0.425	0.465	0.503
14	0.294	0.349	0.396	0.411	0.450	0.488
15	0.285	0.338	0.384	0.399	0.438	0.475
16	0.277	0.329	0.374	0.388	0.426	0.463
17	0.269	0.320	0.365	0.379	0.416	0.452
18	0.263	0.313	0.356	0.370	0.407	0.442
19	0.258	0.306	0.349	0.363	0.398	0.433
20	0.252	0.300	0.342	0.356	0.391	0.425
21	0.247	0.295	0.337	0.350	0.384	0.418
22	0.242	0.290	0.331	0.344	0.378	0.411
23	0.238	0.285	0.326	0.338	0.372	0.404
24	0.234	0.281	0.321	0.333	0.367	0.399
25	0.230	0.277	0.317	0.329	0.362	0.393
29	0.227	0.273	0.312	0.324	0.357	0.388
27	0.224	0.269	0.308	0.320	0.353	0.384
28	0.220	0.266	0.305	0.316	0.349	0.380
29	0.218	0.263	0.301	0.312	0.345	0.376
30	0.215	0.260	0.298	0.309	0.341	0.372

N=nombre de valeurs

**Upper critical values of the F distribution
for ν_1 numerator degrees of freedom and ν_2 denominator degrees of freedom**

5% significance level

$F_{0.05}(\nu_1, \nu_2)$

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.448	199.500	215.777	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	5.439	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	3.577	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854
12	4.747	3.885	3.470	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	3.277	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494

CAN 400
Examen intra
Annexe

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_{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 .

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

Distribution isotopique du carbone

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		

CAN 400
Examen intra
Annexe

Nom, Prénom :

Abondance des isotopes

Classifi- cation	Atomic symbol	Atomic number Z	Mass number A	Isotopic composition	Isotopic mass [u]	Relative atomic mass [u]
(X) ^a	H	1	1	100	1.007825	1.00795
			2	0.0115	2.014101	
X+1	C	6	12	100	12.000000 ^b	12.0108
			13	1.1	13.003355	
(X+2) ^a	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 ¹³C par rapport au pic constitué entièrement de ¹²C

$$wA_{13C} = \text{intensité en pourcentage}$$

où w est le nombre d'atomes de C et A_{13C} est l'abondance relative de ¹³C

Approche polynomiale pour calculer le patron isotopique d'une molécule

$$(a_1 + a_2 + \dots)^x (b_1 + b_2 + \dots)^y (c_1 + c_2 + \dots)^z \dots$$

$a_1, a_2 =$ abondances des isotopes a_1 et a_2 d'un élément A présent x fois dans la molécule
 $b_1, b_2 =$ abondances des isotopes b_1 et b_2 d'un élément B présent y fois dans la molécule
 $c_1, c_2 =$ abondances des isotopes c_1 et c_2 d'un élément C présent z fois dans la molécule

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 ω .

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

Temps d'envol

$$t = \frac{s}{\sqrt{2eU}} \sqrt{\frac{m}{z}}$$

t: temps d'envol (en s)

s: distance (en m)

U: voltage d'accélération (en V)

m: masse de l'ion (en kg)

z=nombre de charges de l'ion

e=charge de l'électron (1.602×10^{-19} C)