

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

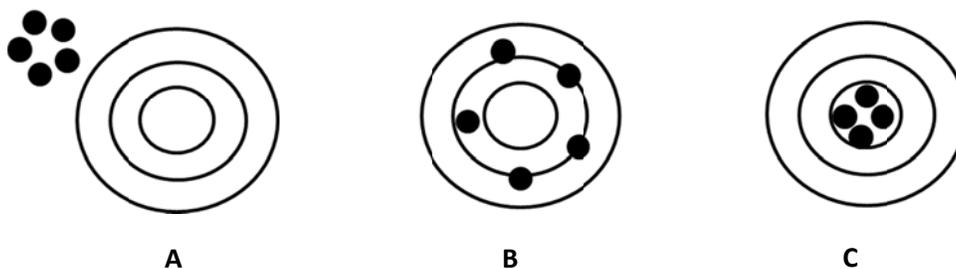
Date : 2 octobre 2016
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D7-2016
Heure : 10h30-12h30

Consignes :

- Aucune documentation n'est permise.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve à la page 5-8.
- Écrire vos réponses dans les pages 9-15.

-
1. Quel est le **type d'erreur** que l'on peut associer principalement aux résultats suivants? Expliquer.



2. Un ami qui n'a pas encore suivi le cours CAN 400 vous demande de l'aide pour valider une méthode d'analyse du plomb dans les sols agricoles de l'Estrie. Il vous dit qu'il doit évaluer **la précision, l'exactitude, la limite de quantification et la linéarité** de sa méthode de quantification.
- a. Décrire les étapes nécessaires pour évaluer ces quatre critères de mérite et donner les coefficients de mérite correspondants.
 - b. Votre ami vous dit qu'il a observé des variations importantes lors de la quantification du Pb dans les sols occasionnés par des pertes lors de la digestion et de l'analyse. Quelle technique d'étalonnage pourrait-il utiliser pour améliorer ses résultats? Décrire les étapes de préparation des étalons et des échantillons inconnus qu'il doit réaliser pour appliquer la technique suggérée.

3. Durant la première moitié du match de la finale de Conférence américaine de la NFL, joué le 18 janvier 2015 entre les Patriots de la Nouvelle-Angleterre et les Colts d'Indianapolis, il a été mis en question le niveau de gonflage des ballons utilisés par les Patriots. En conséquence, deux arbitres ont mesuré la pression de 11 ballons utilisés par les Patriots et 4 ballons utilisés par les Colts. D'après la loi de gaz parfaits, une diminution de la température peut causer une diminution de la pression des ballons. Cependant, **puisque les ballons ont été exposés aux mêmes températures, les moyennes du ratio des pressions ($P_{\text{initiale}}/P_{\text{finale}}$) des ballons des Patriots et des Colts devraient être égales. Si ces moyennes ne sont pas égales, un dégonflement illégal des ballons (c.-à-d. un dégonflement qui n'est pas causé par la diminution de la température) a eu lieu.** Un de vos collègues a fait une analyse statistique des données publiées par la NFL en utilisant le test F et le test t et il a obtenu les résultats suivants :

Test d'égalité des variances (F-Test)

	<i>Ratio des pressions des ballons des Patriots</i>	<i>Ratio des pressions des ballons des Colts</i>
Moyenne	1.108	0.9979
Variance	0.002	0.0004
Observations	22	8
Degré de liberté	21	7
F	4.189	
P(F<=f) unilatéral	0.030	
Valeur critique pour F (unilatéral)	3.435	

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances différentes

	<i>Ratio des pressions des ballons des Patriots</i>	<i>Ratio des pressions des ballons des Colts</i>
Moyenne	1.108	0.9979
Variance	0.002	0.0004
Observations	22	8
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	25	
Statistique t	9.375	
P(T<=t) unilatéral	0.0000000006	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.708	
P(T<=t) bilatéral	0.000000001	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.060	

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

- a. Donner les hypothèses des deux tests.
 - b. Que peut-on conclure d'après le test F à un degré de confiance de 95%?
 - c. Que peut-on conclure d'après le test t à un degré de confiance de 95%?
 - d. D'après le tableau du test t , le résultat du test serait-il différent à un degré de confiance de 99.99%? Expliquer.
4. En 2013, la *Food and Drug Administration* (FDA) des États-Unis a publié une étude sur la concentration d'arsenic inorganique dans le riz et les produits du riz. Un de vos collègues s'intéresse à l'interprétation de ces données et vous demande votre aide. Il a comparé les résultats de la concentration d'arsenic dans trois types de riz (basmati, brun et blanc). Il a utilisé un test ANOVA à un facteur pour comparer les données. Voici les résultats :

Analyse de variance: un facteur

RAPPORT DÉTAILLÉ

<i>Groupes</i>	<i>Nombre d'échantillons</i>	<i>Somme</i>	<i>Moyenne $\mu\text{g As/g de riz}$</i>	<i>Variance</i>
Basmati	14	611	44	73
Brun	14	1736	124	108
Blanc	14	980	70	80

ANALYSE DE VARIANCE

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degrés de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Prob.</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Entre Groupes	46936	2	23468	271	1.37E-23	3.238
À l'intérieur des groupes	3383	39	87			
Total	50319	41				

- a. Identifier les groupes et la réponse mesurée et le facteur dans ce test.
- b. Écrire les hypothèses du test.
- c. Quelles sont les conclusions d'après les résultats du tableau ANOVA? Expliquer.
- d. À un degré de confiance de 95%, quel type de riz est le plus contaminé avec arsenic ? Le moins contaminé? Expliquer.

5. L'herbicide bromoxynil (Figure 1) est un pesticide utilisé au Québec. Quel serait son spectre de masse obtenu par électro-nébulisation dans le mode négatif?
- Donner le **polynôme complet** qui détermine l'intensité relative de tous les pics possibles du patron isotopique du bromoxynil.
 - Quels éléments peuvent être négligés dans le calcul du patron isotopique du bromoxynil? Expliquer
 - Dessiner le spectre de masse et identifier la composition isotopique des pics principaux** (intensité relative > 1%) du patron isotopique du bromoxynil.



Figure 1. Structure de l'herbicide bromoxynil.

6. (Question facultative, points supplémentaires). Le 24 septembre 2015, le Journal La Presse a publié l'article intitulé « *Sondage Ekos/La Presse: bond spectaculaire des conservateurs* ». Dans cet article, le résultat d'un sondage à l'échelle nationale a été discuté. Voici un extrait de cet article :

Le Parti conservateur voit ses appuis bondir de près de six points de pourcentage en un peu moins d'une semaine, selon la firme Ekos. Si les élections avaient lieu aujourd'hui, les conservateurs de Stephen Harper obtiendraient 35.4% des suffrages [...]. C'est surtout le NPD qui semble écoper de cette remontée du Parti conservateur: il voit ses appuis chuter de 5.4 points à l'échelle nationale, pour s'établir à 24.5%. Ce faisant, les troupes de Thomas Mulcair (chef du NPD) culbutent au troisième rang dans les intentions de vote, derrière le Parti libéral, qui récolte 26.3% des appuis [...]. En tout, Ekos a interrogé 2343 Canadiens dans le cadre de ce sondage réalisé du 17 au 22 septembre. La marge d'erreur est de plus ou moins 2%, 19 fois sur 20.

- Quelle est la population statistique du sondage? Quel est l'échantillon statistique?
- Donner le degré de confiance de ce sondage.
- Donner l'intervalle de confiance du pourcentage des votes qui obtiendraient les conservateurs aux élections d'après le sondage Ekos.

CAN 400
Examen intra
Annexe

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
16	3.649	4.046	4.333	4.557	4.741	4.896	5.031	5.150
17	3.628	4.020	4.303	4.524	4.705	4.858	4.991	5.108
18	3.609	3.997	4.276	4.494	4.673	4.824	4.955	5.071
19	3.593	3.977	4.253	4.468	4.645	4.794	4.924	5.037
20	3.578	3.958	4.232	4.445	4.620	4.768	4.895	5.008
21	3.565	3.942	4.213	4.424	4.597	4.743	4.870	4.981
22	3.553	3.927	4.196	4.405	4.577	4.722	4.847	4.957
23	3.542	3.914	4.180	4.388	4.558	4.702	4.826	4.935
24	3.532	3.901	4.166	4.373	4.541	4.684	4.807	4.915
25	3.523	3.890	4.153	4.358	4.526	4.667	4.789	4.897
26	3.514	3.880	4.141	4.345	4.511	4.652	4.773	4.880
27	3.506	3.870	4.130	4.333	4.498	4.638	4.758	4.864
28	3.499	3.861	4.120	4.322	4.486	4.625	4.745	4.850
29	3.493	3.853	4.111	4.311	4.475	4.613	4.732	4.837
30	3.487	3.845	4.102	4.301	4.464	4.601	4.720	4.824
31	3.481	3.838	4.094	4.292	4.454	4.591	4.709	4.813
32	3.475	3.832	4.086	4.284	4.445	4.581	4.698	4.802
33	3.470	3.825	4.079	4.276	4.436	4.572	4.689	4.791
34	3.465	3.820	4.072	4.268	4.428	4.563	4.680	4.782
35	3.461	3.814	4.066	4.261	4.421	4.555	4.671	4.773
36	3.457	3.809	4.060	4.255	4.414	4.547	4.663	4.764
37	3.453	3.804	4.054	4.249	4.407	4.540	4.655	4.756
38	3.449	3.799	4.049	4.243	4.400	4.533	4.648	4.749
39	3.445	3.795	4.044	4.237	4.394	4.527	4.641	4.741
40	3.442	3.791	4.039	4.232	4.388	4.521	4.634	4.735
41	3.439	3.787	4.035	4.227	4.383	4.515	4.628	4.728
42	3.436	3.783	4.030	4.222	4.378	4.509	4.622	4.722
43	3.433	3.779	4.026	4.217	4.373	4.504	4.617	4.716
44	3.430	3.776	4.022	4.213	4.368	4.499	4.611	4.710
45	3.428	3.773	4.018	4.209	4.364	4.494	4.606	4.705
46	3.425	3.770	4.015	4.205	4.359	4.489	4.601	4.700
47	3.423	3.767	4.011	4.201	4.355	4.485	4.597	4.695
48	3.420	3.764	4.008	4.197	4.351	4.481	4.592	4.690
49	3.418	3.761	4.005	4.194	4.347	4.477	4.588	4.686
50	3.416	3.758	4.002	4.190	4.344	4.473	4.584	4.681

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			

Abondance des isotopes

Classification	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+1	N	7	14	100	14.003074	14.00675
			15	0.369	15.000109	
(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

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

w : nombre d'atomes de C; a_{13C} : abondance relative de ¹³C en pourcentage.

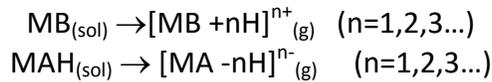
Approche polynomiale pour calculer le patron isotopique d'une molécule

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

$a_1, a_2 =$ 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

Ionisation par électronébulisation

Molécules avec des fonctions chimiques acides (MAH) ou basiques (MB) en solution:



Formules

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 .

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

Nom, Prénom :

Question 1	/15
Question 2	/30
Question 3	/20
Question 4	/20
Question 5	/15
Question 6 (points supplémentaires)	/5
Total	/100

Réponses aux questions

CAN 400
Examen intra
Réponses aux questions

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen intra
Réponses aux questions

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

Nom, Prénom :

CAN 400
Examen intra
Réponses aux questions

CAN 400
Analyse instrumentale
Examen intra

Nom, Prénom :
