

**CAN 400**  
Examen intra  
**Questionnaire**

---

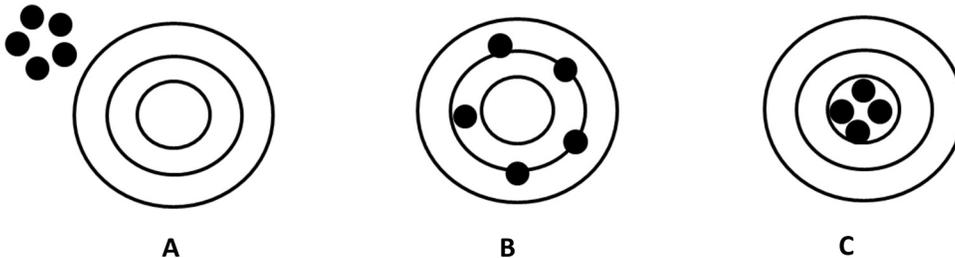
Date : 29 septembre 2016  
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D3-2033  
Heure : 10h30-12h30

Consignes :

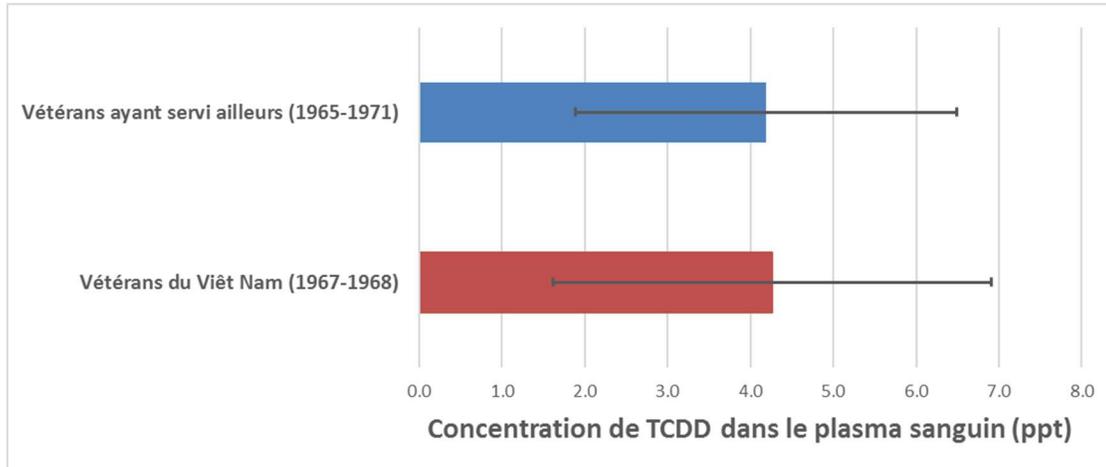
- Seulement vos résumés écrits à la main sont permis comme documentation.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve à la page 4
- Écrire vos réponses dans les pages 5 à 10.

- 
1. **(15 points)** Quel est le **type d'erreur** que l'on peut associer principalement aux résultats suivants ? Expliquer.



2. **(20 points)** 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. **(30 points)** En 1987, les chercheurs du CDC des États-Unis (*Centers for Disease Control*) ont réalisé une étude sur l'exposition des vétérans de l'armée américaine à « l'Agent orange », un mélange de deux herbicides [*Journal of the American Medical Association* (1989) 260 : 1249-1254]. L'Agent orange a été utilisé dans la guerre du Viêt Nam entre 1961 et 1971 afin de détruire la végétation qui pouvait servir de refuge aux combattants communistes. Ce mélange était contaminé avec la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (TCDD), un composé associé à certains types de cancers à des doses élevées. Des études ont démontré que des concentrations élevées de cette dioxine peuvent être détectées après plus de 20 ans d'exposition à l'Agent orange. Les chercheurs du CDC ont comparé les concentrations de TCDD dans le sérum sanguin d'un échantillon des vétérans

ayant servi au Viêt Nam entre 1967 et 1968 ( $n=646$ ) avec celles d'un échantillon des vétérans qui n'ont pas servi au Viêt Nam ( $n=97$ ) approximativement dans la même période (1965-1971). **L'objectif des chercheurs a été de déterminer si les concentrations de TCDD dans le plasma sanguin des vétérans de la guerre de Viêt Nam sont plus élevées que celles des vétérans ayant servi ailleurs.** Voici les résultats que les chercheurs ont obtenus :



#### Test d'égalité des variances (F-Test)

	Vétérans du Viêt Nam	Vétérans ayant servi ailleurs
Moyenne en ppt des concentrations de TCDD dans le plasma sanguin	4.26006192	4.18556701
Variance	6.983425733	5.298539519
Observations	646	97
Degré de liberté	645	96
F	1.317990685	
P(F<=f) unilatéral	0.046016661	
Valeur critique pour F (unilatéral)	1.309298296	

#### Test d'égalité des espérances: deux observations de variances égales

	Vétérans du Viêt Nam	Vétérans ayant servi ailleurs
Moyenne en ppt des concentrations de TCDD dans le plasma sanguin	4.26006192	4.18556701
Variance	6.983425733	5.298539519
Observations	646	97
Variance pondérée	6.765140879	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	741	
Statistique t	0.263024311	
P(T<=t) unilatéral	0.396302478	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.646912584	
P(T<=t) bilatéral	0.792604957	
Valeur critique de t (bilatéral)	1.963170577	

**CAN 400**  
Examen intra  
**Questionnaire**

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

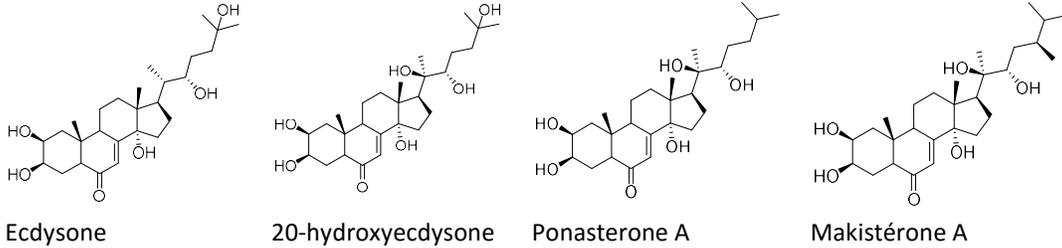
	<i>Vétérans du Viêt Nam</i>	<i>Vétérans ayant servi ailleurs</i>
Moyenne en ppt des concentrations de TCDD dans le plasma sanguin	4.26006192	4.18556701
Variance	6.983425733	5.298539519
Observations	646	97
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	137	
Statistique t	0.291221621	
P(T<=t) unilatéral	0.385661138	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.65605208	
P(T<=t) bilatéral	0.771322275	
Valeur critique de t (bilatéral)	1.977431212	

- a. Donner les hypothèses du test  $F$  fait par les chercheurs.
  - b. Que peut-on conclure d'après le test  $F$  à un degré de confiance de 95% ?
  - c. Quel test  $t$  est plus adéquat ?
  - d. Donner les hypothèses du test  $t$  fait par les chercheurs. Ces hypothèses s'appliquent-elles à la population statistique ou à l'échantillon statistique ?
  - e. Que peut-on conclure d'après le test  $t$  à un degré de confiance de 95% ?
  - f. D'après le tableau du test  $t$ , le résultat du test serait-il différent à un degré de confiance de 99.99% ? Expliquer.
  - g. L'étude du CDC présente certaines faiblesses dont notamment le choix des échantillons. Ceux-ci n'ont pas été sélectionnés de façon aléatoire, ce qui affecte gravement leur représentativité. Quelles sont les implications de ce manque de représentativité des échantillons sur les résultats de l'étude ?
4. **(15 points)** Sur l'étiquette d'une bouteille d'eau de marque américaine apparaît l'information suivante :

<b>Nutrition Facts</b>	
Serving Size: 8.0 fl. oz. (240 ml)	
Servings Per Container about 2	
Amount Per Serving	
<b>Calories</b> 0	Calories from Fat 0
Total Fat 0 g	0%*
Trans Fat 0 g	0%*
Sodium 0 mg	0%*
Potassium 0 mg	0%*
Total Carbohydrate 0 g	0%*
Sugar 0 g	
Protein 0 g	0%*
<small>Not a significant source of saturated fat, cholesterol, fiber, calcium and iron.</small>	
<small>*Percent Daily Values are based on a 2,000 calorie diet. Your daily values may be higher or lower depending on your calorie needs:</small>	

En sachant que le sodium et le potassium ont été mesurés avec une technique instrumentale et d'après les concepts vus en classe sur les coefficients de mérite, **est-il analytiquement correct d'indiquer qu'une concentration mesurée est égale à zéro** ? Expliquez.

5. (20 points) Dans une étude publiée en 2016, Venne *et al.* [*Journal of Chromatography A*, 1438: 57-64] les auteurs ont quantifié la présence de trois ecdystéroïdes (ecdysone, 20-hydroxyecdysone et ponasterone A) dans un petit crustacé. Les auteurs ont utilisé une méthode d'extraction à base de solvants pour extraire les analytes de la matrice. La makistéronone A a été utilisée comme étalon interne, mais ils ont observé que cet étalon interne était contaminé avec un des analytes, la 20-hydroxyecdysone. Les auteurs ont décidé de purifier l'étalon interne avant de l'utiliser pour la quantification des ecdystéroïdes ciblés.



- Pourquoi cette étape de purification a-t-elle été importante ?
- En sachant que la concentration attendue de ces analytes dans les extraits des crustacés est de l'ordre de 500 à 1000  $\text{pg mL}^{-1}$  et que la LOQ de la méthode pour ces composés est de l'ordre de 200  $\text{pg mL}^{-1}$  proposez six concentrations pour les étalons de la droite d'étalonnage. Expliquez votre choix.
- La concentration de makistéronone A devrait être constante ou variable dans les étalons de cette droite ? Expliquez.
- Supposez que la purification de la makistéronone A était trop difficile. Quelles devraient être les caractéristiques principales d'un étalon interne de rechange ?

### Annexe - Formules

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

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

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

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

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

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

$$\gamma = \frac{m}{s_s}$$

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

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

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

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

**CAN 400**

Analyse instrumentale

**Réponses aux questions**

Nom, Prénom :

---

Question 1	/15
Question 2	/20
Question 3	/30
Question 4	/15
Question 5	/20
Total	/100

**Commencez à écrire vos réponses ici SVP.**

**CAN 400**  
Examen intra  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**

Analyse instrumentale

**Réponses aux questions**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen intra  
**Réponses aux questions**

---

**CAN 400**

Analyse instrumentale

**Réponses aux questions**

Nom, Prénom :

---

**CAN 400**  
Examen intra  
**Réponses aux questions**

---