

Nom et prénom : _____

Date : Jeudi 28 septembre 2017

Local : D3-2033

Responsable : Pedro A. Segura

Heure : 10h30-12h20

Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, écrits à la main, sont permis.
- L'usage de calculatrice programmable est interdit.
- L'annexe se trouve à la page 11 et 12
- Écrivez vos réponses dans les cases appropriées.

-
1. **(30 points)** En spectrophotométrie, on mesure la concentration de l'analyte par son absorbance de la lumière. Vous mesurez l'absorbance d'une série de 10 blancs et vous obtenez les valeurs suivantes :

0.0047, 0.0054, 0.0062, 0.0060, 0.0046, 0.0056, 0.0052, 0.0044, 0.0058, 0.0049

Vous trouvez que la droite d'étalonnage de l'analyte A (absorbance en fonction de la concentration de l'analyte A) donne l'équation suivante :

$$\text{Absorbance} = 2.24 \times 10^4 M^{-1} [A]$$

- a. Calculez la limite de détection de cette méthode pour l'analyte A.

- b. Pendant vos analyses, vous observez qu'un des échantillons a une concentration $< \text{LOD}$. Sa concentration est-elle égale à zéro? Expliquez.

- c. Le lendemain, vous répétez l'expérience de quantification de l'analyte A et vous observez que le coefficient de détermination de l'équation de la droite est de 0.97. Que veut dire cela? Quel est l'impact sur la détermination de la concentration de l'analyte A dans les échantillons inconnus?

- d. Vous vous rendez compte qu'une interférence présente dans la matrice des inconnus peut biaiser les résultats de la concentration de l'analyte A. Proposez une façon d'obtenir des résultats plus exacts et décrivez en détail cette approche.

Nom et prénom : _____

2. (20 Points) 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 :

Tableau1. Résultats de l'analyse du phénanthrène dans les sédiments de la rivière MacKay

Méthode	Sous-échantillon	Concentration (µg/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). :

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<=f) unilatéral	0.4800	
Valeur critique pour F (unilatéral)	6.2561	

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

i. Donner les hypothèses de chaque test

ii. Interprétez les résultats du test F

Nom et prénom : _____

iii. Interprétez les résultats du test t

3. **(30 points)** Vous faites un stage dans un laboratoire qui cherche à développer l'extraction de contaminants organiques dans l'eau utilisant des nanoparticules magnétiques recouvertes d'un polymère. Afin de déterminer si les nanoparticules sont efficaces pour l'extraction vous faites un test de récupération avec le benzylbutyl phthalate (BBP), un plastifiant souvent trouvé dans l'environnement.

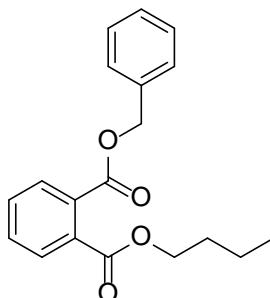


Figure 1. Structure moléculaire du BBP.

Voici le protocole utilisé :

Dans une éprouvette de 15 mL, ajouter un volume de 10 μ L d'une solution de BBP à 10 mL d'eau à pH 6.5 afin d'obtenir une concentration finale de 10 ng/mL de BBP. Ensuite, ajouter 5 mg de nanoparticules magnétiques. Mélanger en agitant avec un vortex pendant 1 min. Ensuite retirer l'eau en gardant les nanoparticules au fond de l'éprouvette en utilisant un aimant. Ajouter, 1 mL d'un mélange d'acétonitrile : méthanol (1 :1, v/v) dans l'éprouvette avec les nanoparticules magnétiques. Agiter avec un vortex pendant 1 min. Retirer le mélange acétonitrile : méthanol et le transférer à une autre éprouvette de 15 mL. Évaporer à sec la solution acétonitrile : méthanol sous un jet d'azote. Redissoudre le dépôt sec à un volume final de 1 mL avec méthanol : eau (1 :1, v/v). Ceci est l'échantillon à analyser.

Avant de faire les analyses de vos échantillons (4 sous-échantillons) vous étalonnez votre instrument de mesure (chromatographe liquide couplé à la spectrométrie de masse en tandem) avec 5 solutions de BBP (0, 1, 10, 50 et 100 ng/mL) préparées dans méthanol : eau (1 :1). Voici les résultats obtenus :

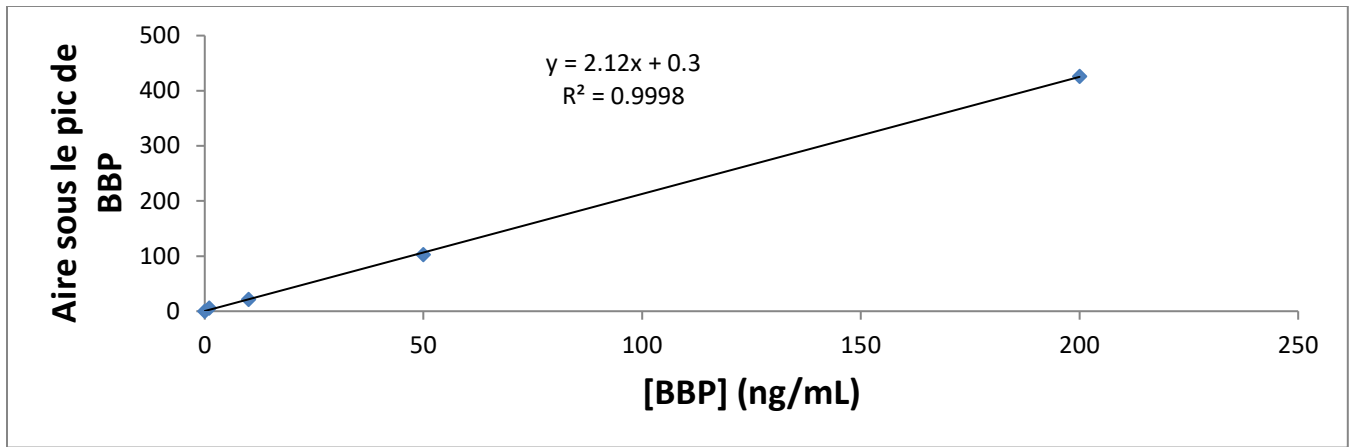


Figure 1. Droite d'étalonnage du BBP.

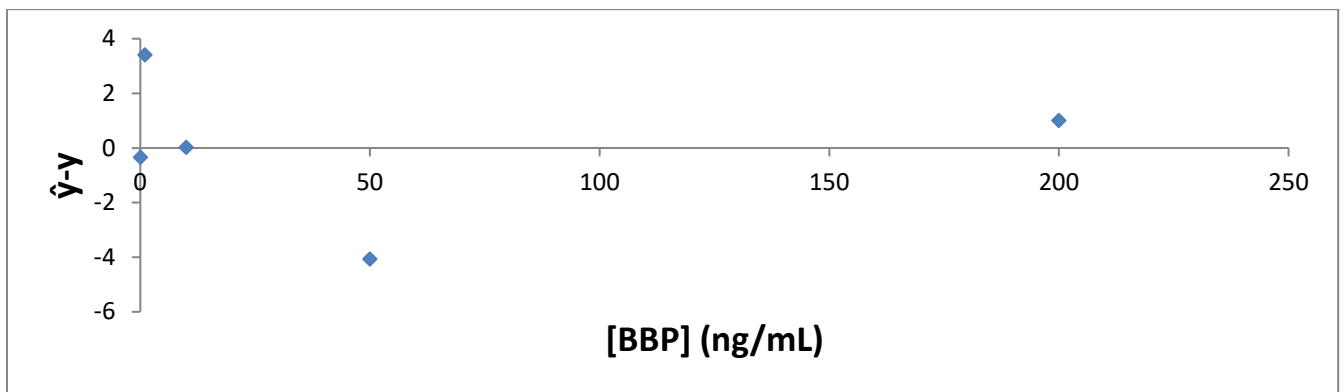


Figure 2. Graphique des résidus de la droite d'étalonnage du BBP.

Tableau 4. Analyse de la variance de la regression linéaire

	Degré de liberté	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Valeur critique de F
Régression	1	130721	130721	13387	1.42E-06
Résidus	3	29	10		
Total	4	130750			

Tableau 5. Paramètres de la régression linéaire ($\alpha=0.05$)

	Coefficients	Erreur-type	Statistique t	Probabilité	Limite inférieure DC = 95%	Limite supérieure DC = 95%
Ord. origine	0.3	2	0.205	0.85	-5.0	5.7
Pente	2.12	0.02	116	1.42E-06	2.07	2.18

Échantillons (aire sous la courbe) : 106.46, 102.26, 105.15 et 103.74

Nom et prénom :

- a. Déterminez la concentration de BBP dans les échantillons et donnez l'intervalle de confiance à 95%.
Que veut dire cet intervalle ?

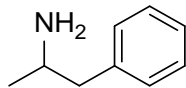
- b. Interprétez le graphique des résidus (Figure 2)

- c. Interprétez l'analyse de la variance de la régression linéaire (Tableau 4)

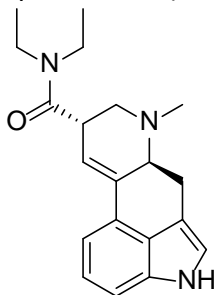
d. Interprétez les résultats du test t du Tableau 5.

e. D'après vos réponses en 3a à 3d, le modèle de régression linéaire est-il adéquat pour les données expérimentales ? Expliquez.

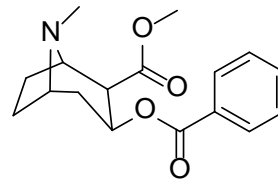
4. **(20 points)** In 2009, Postigo *et al.* (*Analytical Chemistry*, 2009, 81, 4382-4388) ont développé une méthode pour déterminer la concentration de drogues illicites (Figure 3) dans les particules en suspension dans l'air.



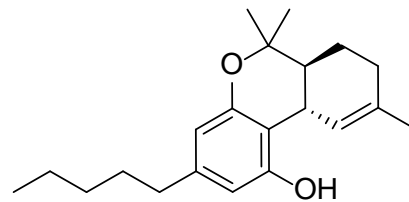
Amphétamine (AMP)



Acide lysergique diéthylamide (LSD)



Cocaïne (COC)



Δ^9 -tetrahydrocannabinol (THC)

CAN 400 Analyse instrumentale

Examen intra

Nom et prénom :

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un solvant organique pour extraire les drogues dans les particules en suspension collectées à l'aide d'un filtre et ensuite analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Voici les résultats de la validation de la méthode :

Drogue illicite	R²	LOQ (pg/m³)	Ecart-type relatif (%)	Récupération de l'extraction (%)
AMP	0.9956	1.05	5.8	98.5
COC	0.9988	3.10	7.6	97.7
LSD	0.9996	0.70	7.0	117.5
THC	1.0000	5.23	23.1	86.5

a. La linéarité de la méthode d'analyse pour chaque analyte est-elle acceptable? Expliquez.

b. La précision de la méthode d'analyse pour chaque analyte est-elle acceptable? Expliquez.

c. L'exactitude de la méthode d'analyse pour chaque analyte est-elle acceptable? Expliquez.

d. Si des analytes ont été observés à des concentrations supérieures à la LOD mais inférieures à la LOQ, que peut-on dire de ces analytes ? Expliquez.

Nom et prénom : _____

Annexe

Valeurs critiques pour les tests de Grubbs

n	Degré de confiance 95%			Degré de confiance 99%		
	G ₁	G ₂	G ₃	G ₁	G ₂	G ₃
3	1.153	2.00		1.155	2.00	
4	1.463	2.43	0.9992	1.492	2.44	1.0000
5	1.672	2.75	0.9817	1.749	2.80	0.9965
6	1.822	3.01	0.9436	1.944	3.10	0.9814
7	1.938	3.22	0.8980	2.097	3.34	0.9560
8	2.032	3.40	0.8522	2.221	3.54	0.9250
9	2.110	3.55	0.8091	2.323	3.72	0.8918
10	2.176	3.68	0.7695	2.410	3.88	0.8586
12	2.285	3.91	0.7004	2.550	4.13	0.7957
13	2.331	4.00	0.6705	2.607	4.24	0.7667
15	2.409	4.17	0.6182	2.705	4.43	0.7141
20	2.557	4.49	0.5196	2.884	4.79	0.6091

Valeurs critiques pour le test t

Degrés de liberté	Unilatéral (one-tailed)	Bilatéral (two-tailed)
	Degré de confiance 95%	Degré de confiance 95%
1	6.314	12.706
2	2.920	4.303
3	2.353	3.182
4	2.132	2.776
5	2.015	2.571
7	1.895	2.365
49	1.677	2.010

Annexe - Formules

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

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

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

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

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

$$\text{Erreur - type}_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

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

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

$$IC(\mu) = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

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

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