

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

Principes d'analyse quantitative et de contrôle de qualité (partie I)

1. Une étude a été conduite dans une usine afin de déterminer le temps de vie moyen d'ampoules incandescentes produites dans le mois d'avril. Déterminez quelles phrases décrivent mieux les termes suivants : population statistique, statistique, paramètre, échantillon statistique, variable, données.
 - a. Toutes les ampoules produites par l'usine cette année.
 - b. Le temps de vie en heures d'une ampoule produite par l'usine en avril
 - c. 745 h, 825 h, 927 h, 514 h.
 - d. Un groupe d'ampoules sélectionnées de façon aléatoire produites par l'usine en avril.
 - e. Le temps de vie moyen en heures des ampoules produites dans l'usine en avril.
 - f. Toutes les ampoules produites par l'usine en avril.
 - g. Le temps de vie moyen en heures des ampoules sélectionnées produites par l'usine en avril.

2. Dans le cadre d'un exercice de formation, deux analystes ont été invités à effectuer des analyses répétées d'une solution de test. Leurs résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Effectuez le ou les tests Grubbs appropriés pour rechercher les valeurs aberrantes dans les deux ensembles de données (DC=95%).

Tableau 1. Results from the analysis of a test solution

Analyste	Concentration (mg L ⁻¹)						
Analyste 1	63.86	64.48	65.66	60.12	63.93	65.45	62.96
Analyste 2	63.91	65.92	68.98	64.24	65.45	65.82	65.11

3. Identifier quel type d'erreur peut générer chacune des situations suivantes lors d'une analyse quantitative :
 - a. L'aiguille d'injection de l'auto-échantillonneur d'un HPLC a prélevé de l'air lors d'une injection parmi 25 réalisées dans une séquence d'analyse.
 - b. Pipette mal étalonnée qui prélève un volume 10% inférieur au volume indiqué.
 - c. L'analyste a utilisé un volume plus faible de solvant d'éluion pour un échantillon lors de l'extraction de 10 échantillons par SPE.
 - d. Les résultats de la détermination de concentration d'un étalon de référence certifié de 25.0 µg/L affichent des valeurs entre 24.2 et 26.3 3 µg/L pour n=5.
 - e. L'aiguille d'injection du GC-FID s'est brisée lors de la dernière injection.
 - f. Une fuite dans un GC-MS ne laisse entrer que la moitié de l'échantillon dans la colonne.

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

4. L'analyse expérimentale de plomb dans un échantillon certifié d'eau de rivière a donné les résultats suivants :

0.171, 0.176, 0.169, 0.164, 0.175 $\mu\text{g L}^{-1}$

- a. Calculer la moyenne, l'écart-type, l'écart-type relatif et l'intervalle de confiance à 95% de cette analyse.
- b. La valeur certifiée du CRM, $[\text{Pb}] = 0.170 \pm 0.026 \mu\text{g L}^{-1}$ se trouve-t-elle dans l'intervalle de confiance calculée précédemment ?
5. En utilisant les lois de propagation de l'erreur, calculez :

- a. L'erreur sur le pourcentage de récupération

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

$C_f = 1.46 \pm 0.03 \text{ ppb}$, $C_i = 0.59 \pm 0.02 \text{ ppb}$, $C_a = 1.00 \pm 0.03 \text{ ppb}$

- b. L'erreur sur la concentration de $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ quand $\text{pH} = 3.1 \pm 0.1$
- c. L'erreur sur la concentration d'une solution aqueuse de NaCl quand $m_{\text{NaCl}} = 1.2112 \pm 0.0001 \text{ g}$ et $V_{\text{H}_2\text{O}} = 10.00 \pm 0.01 \text{ mL}$

Principes d'analyse quantitative et de contrôle de qualité (partie II)

6. 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 2. 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

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

- 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 3 et Tableau 4). :

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
 - iii. Interprétez les résultats du test t
7. Un stagiaire travaillant dans un laboratoire d'essais cliniques sera capable de travailler sans supervision dans le laboratoire lorsque ses résultats sont égaux ou meilleurs en termes de précision que ceux d'un employé avec plusieurs années d'expérience à un degré de confiance de 95%. Utilisez les tableaux de résultats d'Excel pour répondre aux questions.

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

Taux d'azote uréique sanguin (mg/dL)		
Valeurs obtenus par le stagiaire (mg/dL)	Valeurs obtenus par l'employé (mg/dL)	
13.98	13.95	
14.46	13.99	
13.78	14.25	
14.23	13.88	
14.12	14.53	
14.28		
Variance	0.06	0.07

- a. Qui est plus précis ?
- b. Est-ce que l'étudiant peut travailler sans supervision dans le laboratoire ?
Pourquoi ?

Test d'égalité des variances

	<i>Employé</i>	<i>Stagiaire</i>
Moyenne	14.12	14.14166667
Variance	0.0721	0.057136667
Observations	5	6
Degré de liberté	4	5
F	1.2618867	
P(F<=f) unilatéral	0.39409206	
Valeur critique pour F (unilatéral)	5.19216777	

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

	<i>Stagiaire</i>	<i>Employé</i>
Moyenne	14.1416667	14.12
Variance	0.05713667	0.0721
Observations	6	5
Variance pondérée	0.06378704	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	9	
Statistique t	0.14167401	
P(T<=t) unilatéral	0.44522906	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.83311293	
P(T<=t) bilatéral	0.89045812	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.26215716	

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

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

	<i>Stagiaire</i>	<i>Employé</i>
Moyenne	14.14166667	14.12
Variance	0.057136667	0.0721
Observations	6	5
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	8	
Statistique t	0.140024759	
P(T<=t) unilatéral	0.446050823	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.859548038	
P(T<=t) bilatéral	0.892101646	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.306004135	

8. **(À faire à l'aide d'Excel)** Utiliser les résultats de quantité de protéine déterminée par spectroscopie qui se trouvent dans les notes de cours pour :
- a. Tracer la droite d'étalonnage avec l'utilitaire d'analyse d'Excel avec les options suivantes :
 - i. Niveau de confiance 95%
 - i. Analyse de résidus : Courbes des résidus et Courbes de régression
 - b. Calculer la quantité moyenne de protéine dans l'inconnu
 - c. Calculer l'erreur de la détermination de la quantité de protéine dans l'inconnu à partir des paramètres de la droite

Étalon	Quantité de protéine (μg)	Absorbance corrigée
1	0	0.0003
2	5	0.0857
3	10	0.1727
4	15	0.2477
5	20	0.3257
6	25	0.3887
Inconnu (sous-échantillon #1)	?	0.3023
Inconnu (sous-échantillon #2)	?	0.3054
Inconnu (sous-échantillon #3)	?	0.2978
Inconnu (sous-échantillon #4)	?	0.3081
Inconnu (sous-échantillon #5)	?	0.2995

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

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

10. (À faire à l'aide d'Excel) Comparer les droites d'étalonnage de Na obtenues par étalonnage externe et interne.

[Na] en ppm	[Li] en ppm	Signal Na	Signal Li
0.1	1000	0.11	86
0.5	1000	0.52	80
1	1000	1.8	128
5	1000	5.9	91
10	1000	9.5	73
Inconnu	1000	4.4	95

11. (À faire à l'aide d'Excel) Déterminer la concentration d'Ag et son erreur par spectroscopie d'absorption atomique dans un échantillon de rejets de photographie concentration d'Ag.

Masse d'Ag ajoutée (μg)	Absorbance
0	0.32
5	0.41
10	0.52
15	0.60
20	0.70
25	0.77
30	0.89

Principes d'analyse quantitative et de contrôle de qualité (partie III)

12. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une espèce est une fonction de sa concentration :

$$A = c l \varepsilon$$

Calculer la LOD et la LOQ de l'ozone en solution par spectrophotométrie ($\lambda_{\text{abs}}=260 \text{ nm}$) en sachant que pour 10 mesures consécutives d'un blanc, $S_{\text{bl}}=0.0029$ et que $\varepsilon_{\text{ozone}(260 \text{ nm})} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $l=1 \text{ cm}$.

Absorbance à 260 nm (au)
0.0029
0.0034
0.0122
0.0059
0.0077
0.0032
0.0041
0.0066
0.0055

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

0.0088

13. Déterminer la précision intra et inter-jour, en utilisant l'écart-type relatif, de la série d'analyses suivantes de plomb dans les sols contenant une concentration connue de 15 ± 0.8 ppm.
- Est-ce que la précision est acceptable ? Utilisez les données de la journée #1 pour calculer la précision intra-jour.
 - Est-ce que l'exactitude est acceptable ? Utilisez toutes les données pour calculer l'erreur relative moyenne ?

Jour	Concentration de Pb (ppm)		
	Analyse #1	Analyse #2	Analyse #3
#1	15.6	15.5	16.4
#2	15.5	15.4	16.2
#3	14.5	14.4	15.2
#4	15.6	15.6	16.4

14. Expliquez pourquoi il est important d'évaluer les critères suivants quand on utilise une méthode analytique et donnez le coefficient de mérite qui est souvent associé à sa détermination :
- Domaine de linéarité
 - Limite de détection
 - Précision
 - Exactitude

Exercices
CAN 400 Analyse instrumentale

Formules et tables

Valeurs critiques pour G_1 , G_2 et G_3

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 t

Degrés de liberté	Bilatéral (two-tailed)	
	Degré de confiance 95%	Degré de confiance 99%
1	12.706	66.656
2	4.303	9.925
3	3.182	5.841
4	2.776	4.604
5	2.571	4.032
10	2.228	3.169
20	2.086	2.845
∞	1.960	2.576

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

$$E_{r,m} = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \times 100\%$$

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

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