

CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

1. 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 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.

2. En utilisant les lois de propagation de l'erreur, calculez :

- a. L'erreur sur le pourcentage de récupération:

$$\text{Récupération (\%)} = \left(\frac{q_d - q_0}{q_a} \right) \times 100\%$$

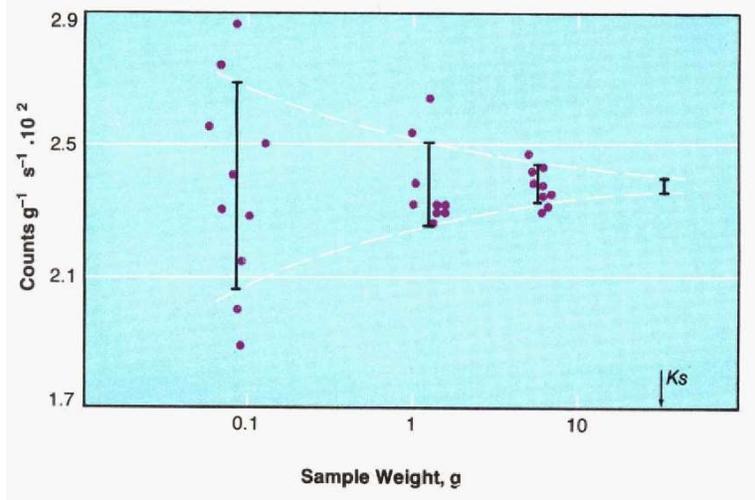
$$q_d = 1.46 \pm 0.03 \text{ ppb}, \quad q_0 = 0.59 \pm 0.02 \text{ ppb}, \quad q_a = 1.00 \pm 0.03 \text{ ppb}$$

- b. L'erreur sur la concentration de H_3O^+ (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 $V_{\text{H}_2\text{O}} = 10.00 \pm 0.01 \text{ mL}$

3. Combien d'échantillons doivent être analysés pour réduire l'écart-type relatif de l'échantillonnage de 7% à 4% à un DC de 95%?

4. La figure suivante montre les résultats de l'analyse de ^{24}Na dans un homogénat de foie. Chaque point sur la figure correspond au signal obtenu (en comptes $\times 10^2$ par gramme par second) pour une masse donnée d'échantillon (cette échelle est logarithmique). [Source: Kratochvil B., et al. (1981) Anal Chem 53(8):924A-938A.]



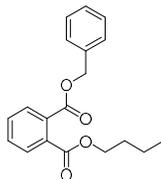
En sachant que si on utilise des échantillons de 0.36 g on obtient un écart-type relatif d'échantillonnage de 10% et un signal moyen de 2.37×10^2 comptes par gramme par second, calculez combien de sous-échantillons de 0.36 g devraient être analysés pour obtenir un écart-type de 20 comptes par gramme par second à un DC=95%?

CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

5. Vous travaillez dans les laboratoires de contrôle de qualité chez General Mills et on vous demande de déterminer si le contenu en fer de Honey Nut Cheerios d'une batch de provenant de l'usine est conforme avec la valeur indiquée dans la boîte de céréale (16.1 mg/ 100 g). Pour analyser le Fe, vous réalisez une digestion à contenant ouvert avec 5 g de céréale dans un bécher de 250 mL avec 50 mL de HCl 1 M durant 30 min en utilisant une plaque chauffante. Ensuite vous laissez refroidir et vous ramenez à 100 mL avec de H₂O désionisée. Finalement vous filtrez et vous mesurez le Fe par spectroscopie atomique d'émission de flamme.

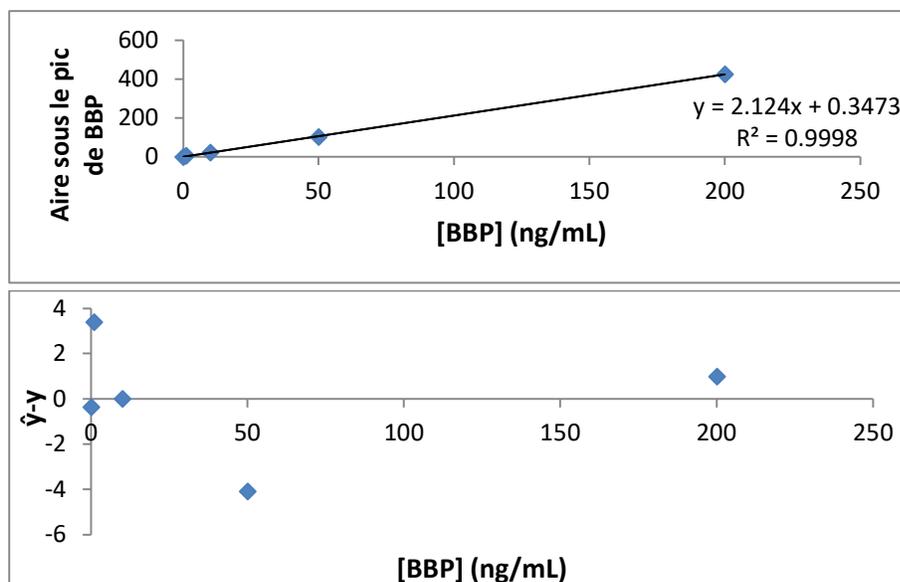
Pour les trois techniques d'étalonnage vues en classe, comment doit-on :

- Préparer les solutions d'étalonnage? (p. ex. composition, concentration, etc.)
 - Déterminer [Fe]?
 - Dessiner un exemple de droite et identifier les axes
6. 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 phtalate (BBP), un plastifiant souvent trouvé dans l'environnement.



Structure moléculaire du BBP

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 :



CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

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			

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.

- Déterminez la concentration de BBP dans les échantillons et donnez l'intervalle de confiance à 95%. Que veut dire cet intervalle ?
 - Interprétez le graphique des résidus
 - Interprétez l'analyse de la variance de la régression linéaire
 - Interprétez les résultats du test t de la régression
 - D'après vos réponses dans les questions précédentes, le modèle de régression linéaire est-il adéquat pour les données expérimentales ? Expliquez.
7. (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

8. (À faire à l'aide d'Excel) Utiliser les résultats de quantité de protéine déterminée par spectroscopie qui se trouvent ci-dessous pour :

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

- Tracer la droite d'étalonnage avec l'utilitaire d'analyse d'Excel avec les options suivantes :
 - Niveau de confiance 95%
 - Analyse de résidus : Courbes des résidus et Courbes de régression

CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

- b. Calculer la quantité moyenne de protéine dans l'inconnu et son intervalle de confiance à 95%.
9. 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 :

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 :

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

	méthode B	méthode A
Moyenne	107	119.8
Variance	64	58.7
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	

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances égales ($\alpha=0.05$)

	méthode A	méthode B
Moyenne	119.8	107.0
Variance	58.7	64.0
Observations	5	6
Variance pondérée	61.6	
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	9	
Statistique t	2.6923	
P($T \leq t$) unilatéral	0.0124	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.8331	
P($T \leq t$) bilatéral	0.0247	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.2622	

CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

- i) Donner les hypothèses de chaque test
- ii) Interprétez les résultats du test F
- iii) Interprétez les résultats du test t

10. 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.

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

	Employé	Stagiaire
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

	Stagiaire	Employé
Moyenne	14.14166667	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	

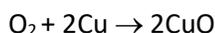
CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)

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

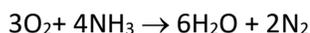
	Stagiaire	Employé
Moyenne	14.14166667	14.12
Variance	0.057136667	0.0721
Observations	6	5
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	8	
Statistique t	0.140024759	
P(T<=t) unilatéral	0.446050823	
Valeur critique de t (unilatéral)	1.859548038	
P(T<=t) bilatéral	0.892101646	
Valeur critique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

11. Lord Rayleigh s'intéressa à l'étude des densités des gaz dès 1882. Il a comparé la masse de N₂ obtenu de deux façons différentes:

Atmosphérique, c.-à-d., à partir de l'air ambiant, ex: après enlever l'O₂:



Chimique, c.-à-d., par synthèse, ex: à partir de l'ammoniaque:



Dans son article « On an anomaly Encountered in Determinations of the Density of Nitrogen Gas » [*Proc. Roy. Soc. London. 1984, 55:340-344*]. Il a publié les résultats suivants :

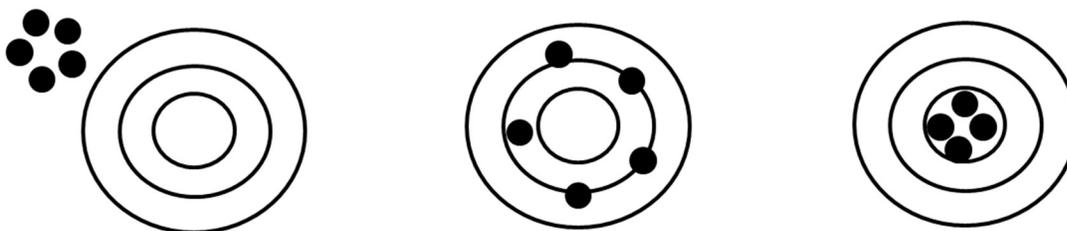
N ₂ atmosphérique (g)	N ₂ chimique (g)
2.31017	2.30143
2.30986	2.29890
2.31010	2.29816
2.31001	2.30182
2.31024	2.29869
2.31010	2.29940
2.31028	2.29849
	2.29889

Lord Rayleigh a observé qu'il y avait une différence entre les masses des deux types de N₂. Des études additionnelles ont démontré que le N₂ atmosphérique contenait un autre constituant: Ar [0.93 % (v/v) dans l'atmosphère]. Il a reçu le prix Nobel en 1904 pour la découverte de l'argon.

Réalisez des tests statistiques pour confirmer les observations de Lord Rayleigh.

- Quelles sont les suppositions que les résultats doivent respecter que pour que les tests soient valides?
- Quelles sont les hypothèses des tests?
- Quel degré de confiance devrions-nous utiliser?
- Quelles sont les conclusions des tests?

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



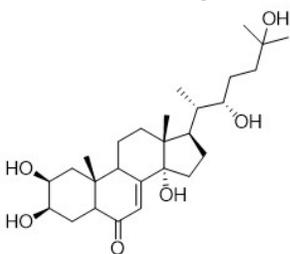
13. Sur l'étiquette d'une bouteille d'eau de marque américaine apparaît l'information suivante :

Nutrition Facts	
Serving Size: 8.0 fl. oz. (240 ml)	
Servings Per Container about 2	
Amount Per Serving	
Calories 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%*
Not a significant source of saturated fat, cholesterol, fiber, calcium and iron	
*Percent Daily Values are based on a 2,000 calorie diet. Your daily values may be higher or lower depending on your calorie needs.	

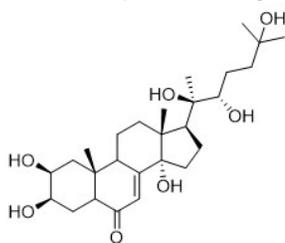
En sachant que le sodium et le potassium ont été mesurés avec une technique instrumentale et d'après les concepts vus en classe sur les coefficients de mérite, est-il analytiquement correct d'indiquer qu'une concentration mesurée est égale à zéro ? Expliquez.

14. 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 makistéron 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.

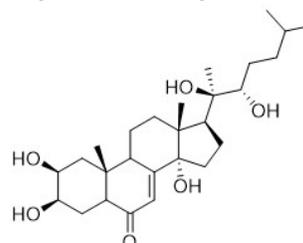
CAN 400 Analyse instrumentale (Exercices pour la partie Principes d'analyse quantitative)



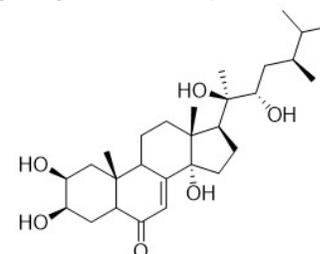
Ecdysone



20-hydroxyecdysone



Ponasterone A



Makistéron A

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

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

$$A = c l \epsilon$$

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 $\epsilon_{\text{ozone}(260 \text{ nm})} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 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
0.0088

16. 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 $15 \pm 0.8 \text{ ppm}$.

- Est-ce que la précision est acceptable ? Utilisez les données de la journée #1 pour calculer la précision intra-jour.
- Est-ce que la justesse 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

