

CAN 400 Analyse instrumentale

Examen final

Date : Vendredi 16 décembre 2022
Responsables : Pedro A. Segura et Adelphine Bonneau

Local : D3-2029
Heure : 13h30 à 16h30

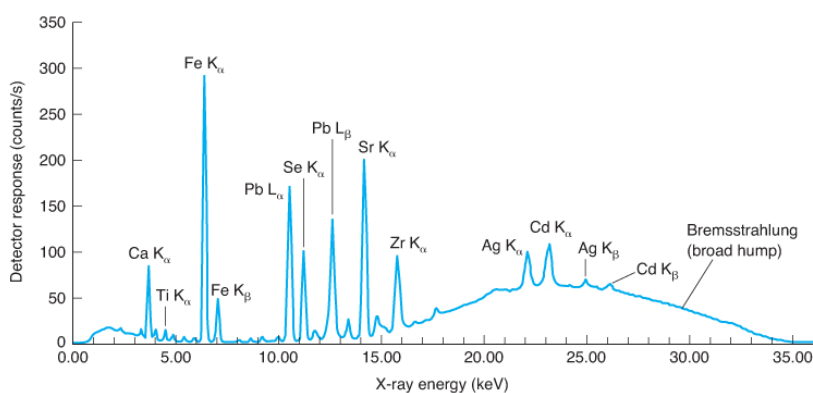
Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, **écrits à la main**, sont permis.
- Tous les types de calculatrices sont acceptés.
- L'annexe se trouve à la page 9
- Écrivez clairement vos réponses dans les cases appropriées du cahier de réponses.
- Pour les questions à choix de réponses, noircirez le cercle correspondant à votre réponse dans la feuille appropriée.

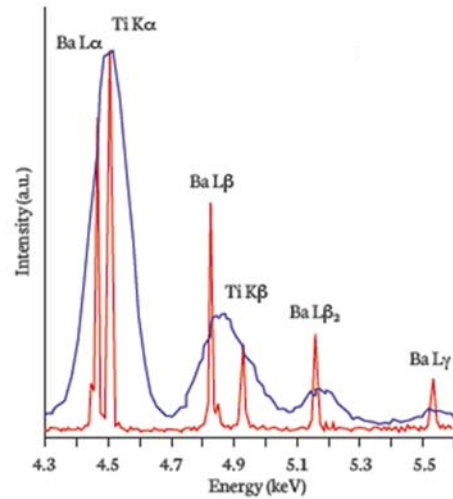
1. (40 points) Questions à choix multiple. 1 point par question.

1.1. Partie enseignée par Adelphine Bonneau (20 points)

1. Quelle technique instrumentale est basée sur l'émission des rayons X suite à l'absorption des rayons X par une substance ?
a) XRD b) AES c) XRF d) Effet Auger
2. Sur quelle loi est basée la diffraction de rayons X ?
a) La loi des gaz parfaits b) La loi de Bragg c) La loi de Beer-Lambert d) La théorie du champ cristallin
3. Quelle technique a été utilisée pour obtenir le spectre suivant ?
a) AES b) XRF c) FTIR d) XRD

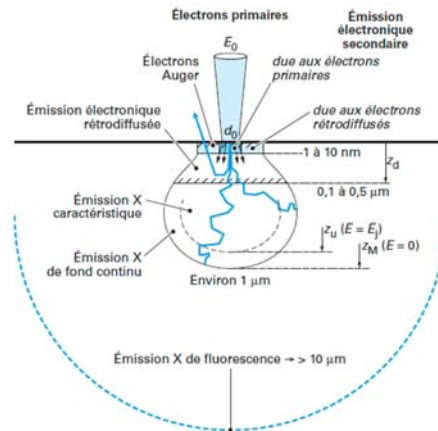


4. Les raies $K\alpha$ et $K\beta$ correspondent aux transitions électroniques
a) Des couches L et supérieures vers M b) Des couches K vers M c) Des couches L et supérieures vers K d) Des couches M vers L
5. Si une molécule est soumise à un rayonnement dans le visible, l'UV ou l'infrarouge, elle absorbe une seule longueur d'onde nommée λ_0 .
a) Vrai b) Faux
6. Pour faire une analyse avec un spectromètre d'émission atomique, il faut que l'échantillon soit décomposé en atomes ou en ions monoatomiques gazeux. Parmi les instruments ci-dessous, deux permettent cette décomposition. Lesquels ?
a) Une ablation laser b) Une torche plasma à couplage inductif c) Un accélérateur de particules d) Un synchrotron
7. Les spectres suivants ont été enregistrés avec un microscope électronique à balayage couplé à deux types de détecteur. Quel est le détecteur utilisé pour le spectre bleu (a ou b) ? Quel est le détecteur utilisé pour le spectre rouge (c ou d) ?
a) WDS b) EDS c) WDS d) EDS



8. Lorsqu'un faisceau d'électrons frappe un échantillon, il interagit sur plusieurs dizaines voire centaines de microns en profondeur. Ces interactions sont parfois représentées par le schéma ci-dessous. Comment se nomme-t-il ?

- a) Effet Compton b) Effet Rayleigh c) Poire d'interaction d) Effet de matrice



9. Avec un LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), le spectromètre enregistre les longueurs d'onde émises par :

- a) Un laser b) Un plasma c) Des rayons X d) Des neutrons

10. La largeur d'une raie spectrale d'absorption ou émission atomique est influencée par plusieurs phénomènes. Lesquels (entourez deux bonnes réponses) ?

- a) Le rayonnement Rayleigh b) L'effet Doppler c) Principe d'incertitude de Heisenberg d) L'effet Compton

11. Le XANES (X-ray absorption Near Edge structure) est basé sur le principe d'absorption des rayons X et sur la loi de Beer-Lambert ?

- a) Vrai b) Faux

12. Une des interférences communes en spectroscopie est la superposition des bandes spectrales. Comment peut-on faire pour résoudre ce problème ?

- a) Employer un monochromateur b) Employer un filtre fait de verre coloré c) Regarder les autres bandes spectrales des éléments chimiques d) Abandonner l'analyse et aller voir un film de Noël

13. Comment doit-être préparé votre échantillon pour réaliser une analyse sous microscope électronique en transmission ?

- a) Il doit être dissout b) Il doit être nébulisé c) Il doit être sous forme d'un film ultra-mince (ca. 10nm) d) Il doit être sous forme de section avec un polissage miroir

14. La tomodensitométrie permet une analyse des différences de densité dans un échantillon à l'aide de rayons X.

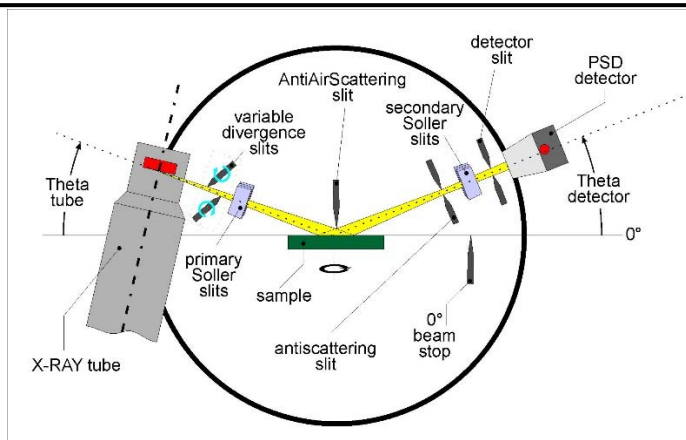
- a) Vrai b) Faux

15. Quel instrument est représenté par le schéma ci-dessous ?

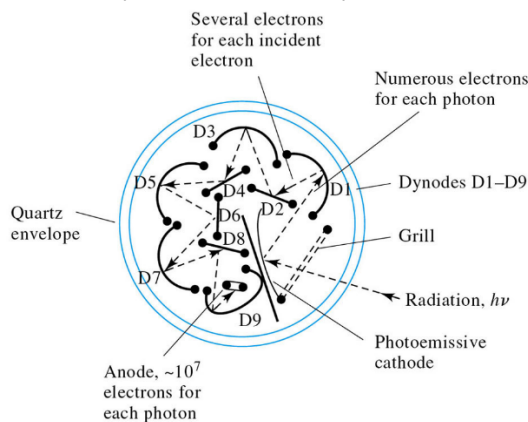
- a) Fluorescence de rayons X b) Torche plasma à couplage inductif c) LIBS d) Diffraction de rayons X

CAN 400 Analyse instrumentale

Examen final



16. L'interféromètre de Michelson permet de diviser la lumière reçue en plusieurs faisceaux pour ensuite le recombinaire en franges d'interférences. Il est utilisé en spectroscopie FTIR.
- a) Vrai b) Faux
17. Les bandes d'absorption d'une molécule seront plus résolues en spectroscopie UV-Vis si elle est analysée sous forme de gaz que si elle est analysée dissoute dans un solvant.
- a) Vrai b) Faux
18. La spectroscopie UV-Vis peut être employée après une technique de séparation comme la chromatographie en phase liquide ?
- a) Vrai b) Faux
19. Le schéma ci-dessous représente un détecteur employé en spectroscopie moléculaire. Quel est son nom ?
- a) Photodiode b) Tube photomultiplicateur c) Spectromètre d) Tube photoélectrique



20. Parmi la liste suivante, quelles méthodes permettent de faire des analyses élémentaires ? Entourez deux méthodes.
- a) PIXE b) Tomodensitométrie c) Spectroscopie d'émission atomique d) Spectroscopie UV-Vis

1.2. Partie enseignée par Pedro Segura (20 points)

21. Erreurs causées par des nombreux paramètres incontrôlables et inhérents à la mesure, elles sont toujours présentes et ne peuvent pas être éliminées complètement :
- a) Erreurs grossières b) Erreurs systématiques c) Erreurs aléatoires d) Faux positifs
22. Si dans la table ANOVA pour une régression linéaire, la valeur de F calculée dépasse la valeur F critique à un degré de confiance de 95% (ou $p < 0.05$), donc la variation totale observée en y est due principalement au modèle de régression et non pas aux résidus:
- a) Vrai b) Faux

23. Produisent des valeurs très éloignées des autres valeurs observées (valeurs excentriques) :
- a) Erreurs grossières b) Erreurs systématiques c) Erreurs aléatoires d) Faux positifs
24. Décrit la reproductibilité des mesures, c.-à-d. la quantité de dispersion dans les résultats :
- a) Précision b) Justesse c) Limite de détection d) Erreur grossière
25. Erreurs identifiables par les tests de Grubbs :
- a) Erreurs grossières b) Erreurs systématiques c) Erreurs aléatoires d) Faux positifs
26. Gamme de valeurs qui est susceptible de contenir la moyenne de la population statistique :
- a) Degré de confiance b) Niveau de signification c) Valeur de t de Student d) Intervalle de confiance de la moyenne
27. Proximité de la valeur mesurée à une valeur de référence :
- a) Précision b) Justesse c) Limite de détection d) Erreur grossière
28. Ces erreurs affectent seulement la justesse d'une mesure :
- a) Erreurs grossières b) Erreurs systématiques c) Erreurs aléatoires d) Faux positifs
29. Cette hypothèse postule généralement que deux paramètres sont identiques ($A=B$), représente le « statu quo » :
- a) Hypothèse alternative b) Niveau de signification c) Hypothèse nulle d) Valeur p
30. Quand $R^2 > 0.99$, la variation totale observée en y est due principalement au modèle de régression et non pas les résidus :
- a) Vrai b) Faux
31. Quelle est la façon correcte d'appeler le package ggplot2 en R :
- a) `library(ggplot2)` b) `library:ggplot2` c) `ggplot2()` d) `ggplot2(library)`
32. Fonction utilisée en R pour réaliser une régression linéaire :
- a) `mean()` b) `help()` c) `lm()` d) `var.test()`
33. En R, quel symbole est utilisé pour assigner une valeur à un objet?
- a) `#` b) `<-` c) `!=` d) `$`
34. Parmi les scripts R suivants, lequel va générer le tableau de données df suivant :

	x	y
1	1	2
2	2	4
3	3	6

- a) `df <- as.data.frame(x=c(1,2,3),
 y=c(2,4,6))`
- b) `df <- data.frame(x=c(1,2,3),
 y=c(2,4,6))`
- c) `df <- data.frame(0=c(x,y),
 1=c(1,2),
 2=c(2,4),
 3=c(3,6))`
- d) `df <- dataframe(1=c(1,2,3),
 2=c(2,4,6))`

CAN 400 Analyse instrumentale
Examen final

35. En utilisant le tableau de données df de la question 33), quelle valeur est stockée dans w avec le code suivant :

```
w <- df$x[2]
```

- a) 6 b) y c) 4 d) 2

36. En utilisant le tableau de données df de la question 33), quelle valeur est stockée dans z avec le code suivant :

```
z <- df[2,1]
```

- a) 1 b) 2 c) 4 d) 6

37. Quelle valeur est retournée par le script R suivant :

```
f <- function(a, b) {a+b^2}  
f(2,3)
```

- a) 11 b) 7 c) 25 d) 12

38. Utilisant le tableau de données df de la question 33), quel graphique sera affiché en R avec le code suivant :

```
plot(df$y~df$x)
```

- a) Nuage de points b) Histogramme c) Graphique de barres d) Boîtes à moustaches

39. Utilisant le tableau de données df de la question 33), que peut-on affirmer à un degré de confiance de 95% avec le résultat suivant obtenu avec la ligne de code R suivant : `var.test(df$x, df$y)`

F test to compare two variances

data: df\$x and df\$y

F = 0.25, num df = 2, denom df = 2, p-value = 0.4

alternative hypothesis: true ratio of variances is not equal to 1

95 percent confidence interval:

0.006410256 9.750000000

sample estimates:

ratio of variances

0.25

- a) $\mu_x \neq \mu_y$ b) $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$ c) $s_x^2 \neq s_y^2$ d) $\sigma_x^2 = \sigma_y^2$

40. Utilisant le tableau de données df de la question 33), que peut-on affirmer à un degré de confiance de 95% avec le résultat obtenu avec la ligne de code R suivant : `t.test(df$x, df$y, var.equal=TRUE)`

Two Sample t-test

data: df\$x and df\$y

t = -1.5492, df = 4, p-value = 0.1963

alternative hypothesis: true difference in means is not equal to 0

95 percent confidence interval:

-5.584375 1.584375

sample estimates:

mean of x mean of y

2 4

- a) $\mu_x = \mu_y$ b) $\bar{x}_x = \bar{x}_y$ c) $\mu_x \neq \mu_y$ d) $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$

2. (60 points) Questions à développement.

2.1 Partie enseignée par Adelphine Bonneau (30 points)

2.1.1 – Question 1 (10 points) : Vous analysez des nouvelles fibres de carbone laminées avec des fibres métalliques de zinc et de nickel que vous venez de créer. Vous cherchez à déterminer si vos fibres métalliques sont bien réparties dans vos fibres de carbone. Vous avez à votre disposition seulement une micro-fluorescence de rayons X vous permettant de faire des cartographies. Vous montez vos fibres dans la résine et faites des sections polies d'environ 2mm d'épaisseur. Vous les déposez sur le support de l'appareil fait de nickel et de fer.

Tous les spectres que vous enregistrez montrent la présence de nickel et de fer et les concentrations en nickel sont plus hautes que celles envisagées d'environ 3 %.

- D'où proviennent ces éléments chimiques ? (2 points)
- Expliquez pourquoi le nickel et le fer sont enregistrés dans chacun de vos spectres et pourquoi la concentration en nickel est plus haute que prévue (4 points).
- Quelle solution pourriez-vous trouver pour remédier à ce problème en sachant que vous n'avez que de la microXRF à disposition (4 points) ?

2.1.2 – Question 2 (20 points) : Le service des immeubles de l'université de Sherbrooke contacte votre firme de consultants en ingénierie civile en raison de la présence de cristaux et de coulures qui altèrent la structure des tunnels. Votre rôle est de déterminer la composition de ces altérations pour que vos collègues puissent ensuite proposer des solutions à l'université de Sherbrooke. Après une visite des lieux, vous constatez qu'il y a trois formes différentes d'altérations : 1) des accumulations de cristaux (photo 1), 2) des coulures blanches (photo 2), 3) des couleurs rouge-orangé (photo 3).

Photo 1



Photo 2



Photo 3



- Expliquez votre stratégie d'échantillonnage : combien d'échantillons et quel(s) outil(s) ? Justifiez votre réponse (2 points).
- Ces altérations peuvent contenir autant des phases minérales que des phases organiques. Quelles méthodes analytiques envisagez-vous d'utiliser ? Justifiez votre réponse (7 points).
- Expliquez comment fonctionnent deux des méthodes analytiques que vous avez choisies (4 points : 2 x 2 points).
- Expliquez quels résultats vous espérez obtenir avec chaque méthode et quelles limites ou problèmes vous envisagez (7 points).

2.2 Partie enseignée par Pedro Segura (30 points)

2.2.1. Question 3 (15 points) : Les colorants à base de phénothiazine sont d'intérêt pour le développement de cellules photovoltaïques. L'étude de leur comportement électrochimique est importante afin de comprendre les mécanismes de conversion d'énergie solaire en énergie électrique. Dans une étude par Adurthy et Reddy (*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1984, **1**, 80 : 2745-2750), la voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour étudier plusieurs colorants à base de phénothiazine dont l'azure C (Figure 1).

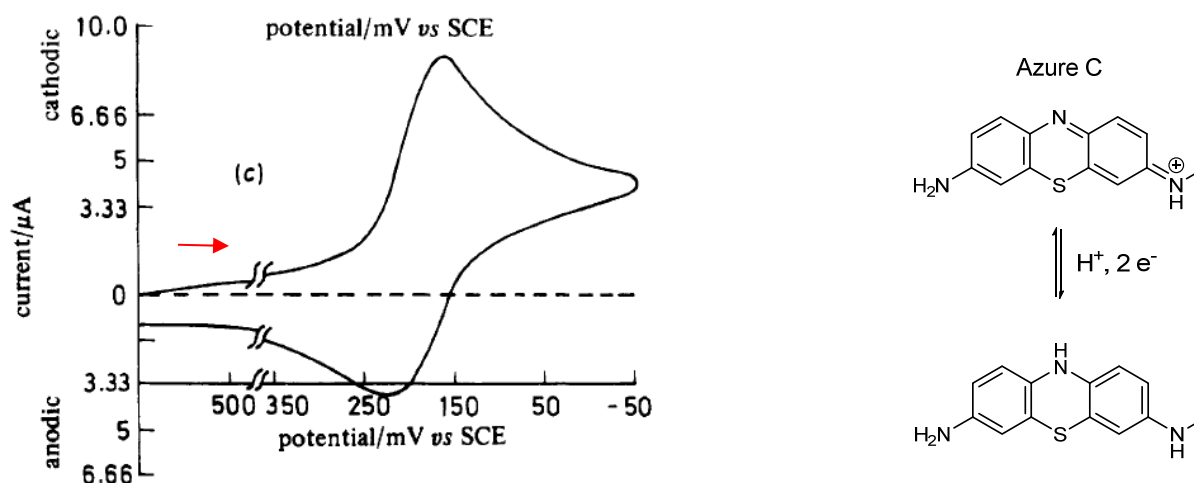


Figure 1. Voltampérogramme cyclique du colorant azure C dans $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 0.1 M. Cette mesure a été obtenue à une vitesse de balayage de 10 mVs^{-1} avec une électrode de $3.46 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ de surface et la cellule a été maintenue à 298 K. Dans ces conditions, $E_{\text{pc}} = 183 \text{ mV}$ et $E_{\text{pa}} = 212 \text{ mV}$. La réaction redox de l'azure C implique l'échange de 2 e^- et 1 H^+ .

- Quels sont les deux phénomènes de transport principaux dans la CV? Expliquez. (2 points)
- Quelle réaction (oxydation ou réduction) correspond à chaque pic du voltampérogramme cyclique de la Figure 1? Expliquez. (2 points)
- Dans quelle réaction (oxydation ou réduction) les électrons sont transférés de l'électrode de travail vers l'analyte? Justifiez votre réponse. (2 points)
- Est-ce que la réaction redox de l'azure C semble être réversible? Expliquez. (3 points)
- Confirmez, à l'aide des équations vues en classe, que 2 électrons sont échangés dans cette réaction. (2 points)
- Vous voulez déterminer le coefficient de diffusion de l'azure C en faisant une régression linéaire avec R des résultats du pic cathodique obtenus à différentes vitesses de balayage publiés par les auteurs. Vous obtenez les données du Tableau 1. Supposez que les chercheurs ont utilisé la même électrode que dans la Figure 1 et que la concentration d'azure C était de $7.4 \times 10^{-4} \text{ M}$. Donnez la valeur du coefficient de diffusion de l'azure C et son erreur en utilisant le bon nombre de chiffres significatifs (4 points).

Table 1. Résultats de la régression linéaire de i_{pc} (unités : A) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (unités $\text{V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$).

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	-5.369885e-06	1.152911e-06	-4.657674	3.475770e-03
racine.vitesse	1.138936e-04	4.319402e-06	26.367896	1.963604e-07

2.2.2. Question 4 (15 points) : Au Québec, la rainette faux-grillon de l'Ouest (*Pseudacris triseriata*, Figure 2) a un statut d'espèce vulnérable. La présence d'arbustes de nerprun bourdaine (*Frangula alnus*, Figure 2) aux abords des étangs de reproduction de *P. triseriata* est préoccupante car *F. alnus* produit de l'émodyne (Figure 3), un métabolite connu pour causer des malformations chez *P. triseriata* à des concentrations de l'ordre de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. La surveillance de l'émodyne dans les étangs pendant la saison de reproduction est alors essentielle pour identifier les zones les plus préoccupantes et réduire l'exposition des embryons de *P. triseriata* à l'émodyne.

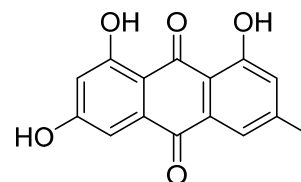


Figure 2. Photographies de la rainette faux-grillon de l'Ouest et du nerprun bourdaine. Sources : Wikimedia Commons (<https://commons.wikimedia.org/>); Flora-on (<https://flora-on.pt/?q=Frangula>)

Figure 3. Structure moléculaire de l'émodyne (masse monoisotopique = 270.0528 Da). Ce composé a une température d'ébullition de 586.87°C et un pK_a de 7.29.

Une personne chargée de projets de conservation vous demande de l'assister dans le développement d'une méthode d'analyse quantitative de l'émodyne dans les eaux d'étang de reproduction. Cette méthode sera appliquée à plus d'une quarantaine d'échantillons collectés en Montérégie. À cause de sa sensibilité, vous proposez une méthode de détection basée sur la spectrométrie de masse.

- Parmi les sources d'ionisation vues en classe (EI, APCI, ESI) laquelle serait plus adéquate pour ioniser l'émodyne? Justifiez votre réponse. (3 points)
- Parmi les analyseurs de masse vus en classe (Q, TOF, QqQ, QqTOF, Q-Orbitrap, etc.) lequel serait plus adéquat pour détecter et quantifier l'émodyne? Justifiez votre réponse. (3 points)
- Quel serait le rapport m/z de l'ion monoisotopique l'émodyne que vous allez observer selon votre réponse en a) et b) ? (2 points)
- Les eaux d'étang de reproduction peuvent contenir des concentrations élevées de matière organique pouvant interférer avec l'analyse (réduction du signal). Suggérez un type d'étalonnage pour cette analyse et expliquez brièvement les étapes importantes de cet étalonnage (3 points)
- Quelle devrait être la limite de quantification de cette méthode? Justifiez votre réponse. (3 points)

Annexe

Constantes et relations

Constante de gaz parfaits (R) : $8.314462618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F): $96\,485.3321 \text{ s A mol}^{-1}$

Masse du proton (H^+) : 1.00728 Da

Masse de l'électron (e^-) : 0.00055 Da

$1 \text{ V} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Tableau A1. Raies d'émission des rayons X et profondeur de la couche analysée dans différentes matrices.

Line	Energy	Graphite	Glass	Iron	Lead
Cd KA1	23.17 keV	14.46 cm	8.20 mm	0.70 mm	77.30 μm
Mo KA1	17.48	6.06	3.60	0.31	36.70
Cu KA1	8.05	5.51 mm	0.38	36.40 μm	20.00
Ni KA1	7.48	4.39	0.31	29.80	16.60
Fe KA1	6.40	2.72	0.20		11.10
Cr KA1	5.41	1.62	0.12	104.00	7.23
S KA1	2.31	116.0 μm	14.80 μm	10.10	4.83
Mg KA1	1.25	20.00	7.08	1.92	1.13
F KA1	0.68	3.70	1.71	0.36	0.26
N KA1	0.39	0.83	1.11	0.08	0.07
C KA1	0.28		0.42	0.03	0.03
B KA1	0.18	4.19	0.13	0.01	0.01

Tableau A2. Énergie en keV des raies spectrales caractéristiques des éléments sélectionnés.

Numéro atomique et élément	Série K					Série L										Série M				
	KN _{III}	KM _{III}	KM _{II}	KL _{III}	KL _{II}	L _I N _{III}	L _I M _{III}	L _I M _{II}	L _{II} N _{IV}	L _{II} M _{IV}	L _{III} N _V	L _{III} M _V	L _{III} M _{IV}	L _{III} M _I	M _{II} N _{IV}	M _{III} N _V	M _{IV} N _{VI}	M _V N _{VII}	M _V N _{VI}	
	Kβ ₂	Kβ ₁	Kβ ₃	Kα ₁	Kα ₂	Lγ ₃	Lβ ₃	Lβ ₄	Lγ ₁	Lβ ₁	Lβ ₂	Lα ₁	Lα ₂	L _I		Mγ	Mβ	Mα ₁	Mα ₂	
Intensité	2–5	~20	~10	100	50–53	~5	50–35	20	~5	~50	~5	~90	10	20–5						
6 C				0.277																
7 N				0.393																
8 O				0.525																
13 Al		1.557		1.487	1.486															
14 Si		1.836		1.740	1.739															
15 P		2.139		2.014	2.013															
16 S		2.464		2.308	2.307															
17 Cl		2.816		2.622	2.620															
19 K		3.590		3.314	3.311				0.296											
20 Ca		4.013		3.692	3.688				0.346											
24 Cr		5.947		5.415	5.405		0.654			0.583		0.573		0.500						
25 Mn		6.490		5.899	5.888		0.721			0.649		0.637		0.556						
26 Fe		7.058		6.404	6.391		0.792			0.719		0.705		0.615						
27 Co		7.649		6.930	6.915		0.870			0.791		0.776		0.678						
28 Ni		8.265		7.478	7.461		0.941			0.869		0.852		0.743						
29 Cu		8.905	8.903	8.048	8.028		1.023	1.019		0.950		0.930		0.811						
30 Zn	9.658	9.572	9.567	8.639	8.616		1.107	1.102		1.035		1.012		0.884						
80 Hg	82.532	80.261	79.822	70.819	68.894	14.258	11.987	11.548	13.834	11.823	11.927	9.999	9.898	8.722		2.485	2.285	2.195	2.184	
82 Pb	87.367	84.936	84.450	74.969	72.804	15.222	12.791	12.305	14.769	12.618	12.625	10.555	10.453	9.185	3.125	2.658	2.442	2.345	2.340	

Source : National Physical Laboratory (2016) X-ray absorption edges, characteristic X-ray lines and fluorescence yields in Absorption of photons. Available at :

http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html (Access date 2016-11-07).