

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen intra**

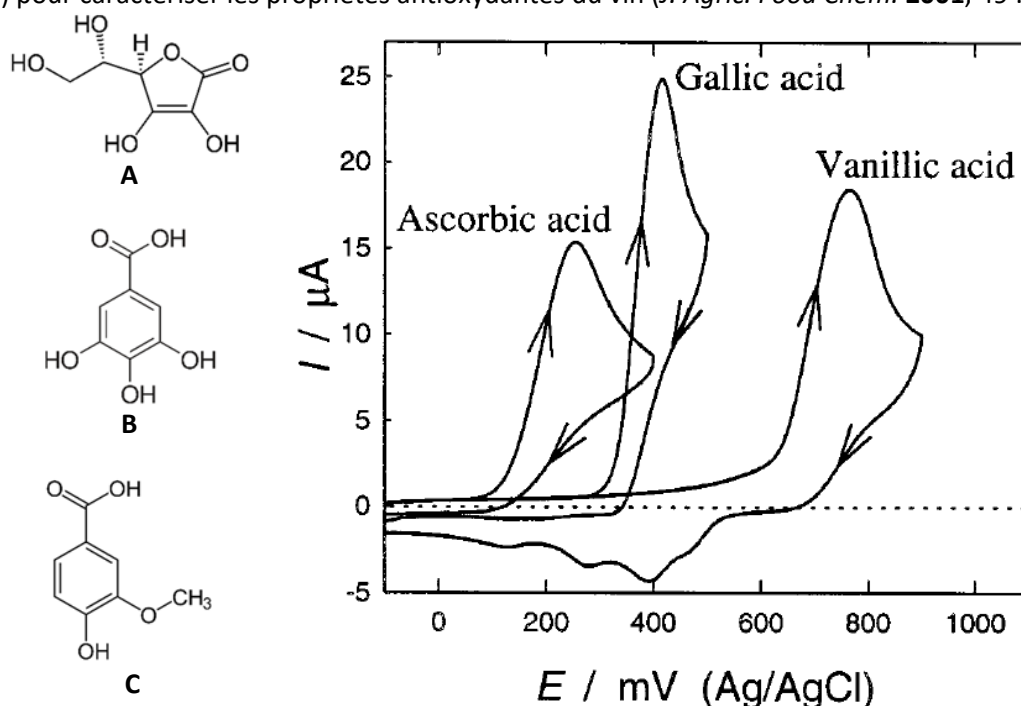
Date : Mercredi 18 octobre 2023  
Responsable : Pedro A. Segura

Local : D3-2033/D4-2022  
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.
- Écrivez clairement vos réponses dans les cases appropriées du cahier de réponses.

1. **(50 points)** Des études réalisées sur les effets de la diète sur la santé ont démontré que les personnes consommant du vin sont protégées des taux élevés de maladies cardiovasculaires. Une explication plausible de cet effet est la présence d'antioxydants (réducteurs) dans le vin comme l'acide ascorbique et des composés phénoliques tels que l'acide gallique et l'acide vanillique (Figure 1). Afin de mieux comprendre les effets bénéfiques de différentes sortes de vin, une équipe de chercheurs de la Nouvelle-Zélande a développé une méthode utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) pour caractériser les propriétés antioxydantes du vin (*J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49 : 1957-1965).



**Figure 1.** Structures moléculaires de trois composés antioxydants étudiés **A** (acide ascorbique), **B** (acide gallique) et **C** (acide vanillique) et leur voltampérogramme CV dans une solution aqueuse à pH 3.6 contenant de 12% (v/v) éthanol, 0.05 M acide tartrique et NaOH. La concentration de trois analytes était de 0.5 mM. Vitesse de balayage : 100 mV s<sup>-1</sup> (les flèches montrent la direction du balayage); potentiels de commutation : -100 et 1100 mV; électrode de travail : carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Le potentiel a été mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (+ 207 mV par rapport à SHE).

- (2 points) Quelle convention a été utilisée dans le voltampérogramme obtenu par CV? Expliquez.
- (6 points) Les analytes se trouvent originalement sous sa forme réduite et selon les auteurs, les réactions observées impliquaient l'échange de 2 électrons et 2 protons entre la forme oxydée (Ox) et la forme réduite (Red) de chaque analyte. Quelle réaction d'oxydoréduction est responsable de premiers pics observés lors du balayage aller pour A, B et C? Expliquez.
- (7 points) Les auteurs ont utilisé le potentiel formel de réduction ( $E^{\circ'}$ ), déterminé à partir des données expérimentales, pour caractériser les antioxydants analysés.  $E^{\circ'}$  est l'équivalent de  $E^{\circ}$  quand on travaille en

conditions différentes aux conditions standard. Donc l'équation de Nernst pour la réaction  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  devient :

$$E = E^{o'} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (\text{Équation 1})$$

Les résultats ont indiqué les valeurs suivantes de  $E^{o'}$ , respectivement, pour l'acide ascorbique, l'acide gallique et l'acide vanillique: 209, 395 et 723 mV. Parmi ces composés, lequel est l'antioxydant (réducteur) le plus fort?

- d. (10 points) Expliquez la variation du signal observée pour les trois analytes en fonction du potentiel appliqué lors du balayage aller. À quel point la concentration de l'espèce  $Ox$  est égale à celle de l'espèce  $Red$ ?
- e. (5 points) Est-ce que les réactions observées semblent être réversibles? Expliquez.
- f. (5 points). Vous reproduisez cette expérience avec l'acide ascorbique à 0.5 mM et à 0.05 mM et vous observez les résultats suivants pour les mesures du courant du pic :

|   | Concentration.mM | Courant.uA |
|---|------------------|------------|
| 1 | 0.50             | 12.40      |
| 2 | 0.50             | 11.40      |
| 3 | 0.50             | 13.50      |
| 4 | 0.50             | 11.90      |
| 5 | 0.05             | 1.25       |
| 6 | 0.05             | 1.55       |
| 7 | 0.05             | 1.12       |
| 8 | 0.05             | 1.02       |

Quel test statistique devrait être utilisé pour comparer la précision de la mesure du courant obtenue à ces deux concentrations? Justifiez votre choix.

- g. (5 points) Quelle devrait être la valeur- $p$  du test pour affirmer à un degré de confiance de 99% que les précisions sont différentes? Expliquez.
- h. (10 points) Vous souhaitez comparer le potentiel formel de réduction de deux polyphénols A et B retrouvés dans le vin. Vous obtenez les résultats suivants et vous faites un test statistique pour les comparer :

|   | Polyphenol | Eo.prim.mV |
|---|------------|------------|
| 1 | A          | 388        |
| 2 | A          | 390        |
| 3 | A          | 380        |
| 4 | A          | 385        |
| 5 | B          | 395        |
| 6 | B          | 398        |
| 7 | B          | 399        |
| 8 | B          | 400        |

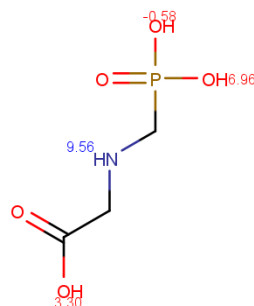
$$p\text{-value} = 0.002345$$

Est-ce que  $E^{o'}$  pour ces deux polyphénols est égal ou différent à un degré de confiance de 95%? Indiquez les étapes nécessaires pour réaliser le test statistique qui vous permet de faire cette affirmation.

2. (50 points) D'après l'article « Ventes records de pesticides au Québec » publié dans La Presse le 24 mai 2023, le glyphosate est le pesticide le plus vendu dans la province avec plus de 1.7 millions de kg en 2021. Une compagnie de suivi environnemental vous engage afin de développer une méthode d'analyse quantitative de glyphosate et de son produit de dégradation principal, l'acide aminométhylphosphonique (Figure 2) dans plusieurs matrices environnementales telles que l'eau, les sols et les tissus végétaux et animaux.

**CAN 400 Analyse instrumentale**  
**Examen intra**

---

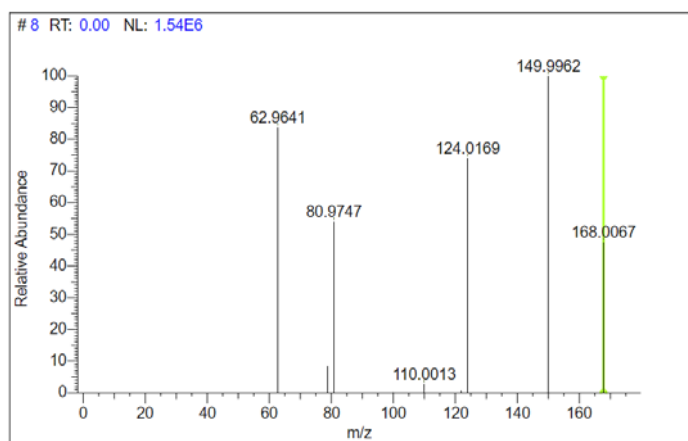


**Glyphosate**

Formule :  $C_3H_8NO_5P$

$T_{\text{vaporisation}} : 187^\circ\text{C}$  (se décompose à cette température)

**Figure 2.** Structure moléculaire et constantes physico-chimiques du glyphosate. Les chiffres à côté de chaque groupement fonctionnel indiquent le pKa.



**Figure 3.** Spectre de masse de haute résolution des ions produits du glyphosate obtenu par dissociation induite par collision. Le pic à  $m/z$  168.0067 indique l'ion précurseur.

- (10 points) Un survol de la littérature scientifique vous indique que la chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse de type triple quadripôle est la méthode plus utilisée pour la détermination du glyphosate dans les matrices environnementales. Expliquez ce choix selon les concepts vus en classe.
- (10 points) Vous constatez que selon la littérature scientifique, le suivi de réactions sélectionnées (SRM) avec le triple quadripôle est la méthode la plus utilisée pour la quantification du glyphosate dans les matrices environnementales. Expliquez.
- (10 points) En fonction du spectre de masse de la Figure 3, quelle devrait être la transition SRM pour la quantification du glyphosate? Une transition SRM consiste en un couple ion précurseur X et ion produit Y ( $m/z$  X  $\rightarrow$   $m/z$  Y). Justifiez votre choix.
- (10 points) La cellule de collision dans un spectromètre de masse de type triple quadripôle est généralement un quadripôle fonctionnant dans le mode radiofréquence (guide ionique). À l'aide du diagramme de stabilité, expliquez en quoi consiste ce mode et pourquoi c'est le mode de choix pour une cellule de collision.
- (10 points) Indiquez les coefficients de mérite plus importants à valider pour démontrer que la méthode est précise, juste et permet de quantifier le glyphosate à une faible concentration.