DST 2 - Analyse
(sur 20 points)
(1h00)

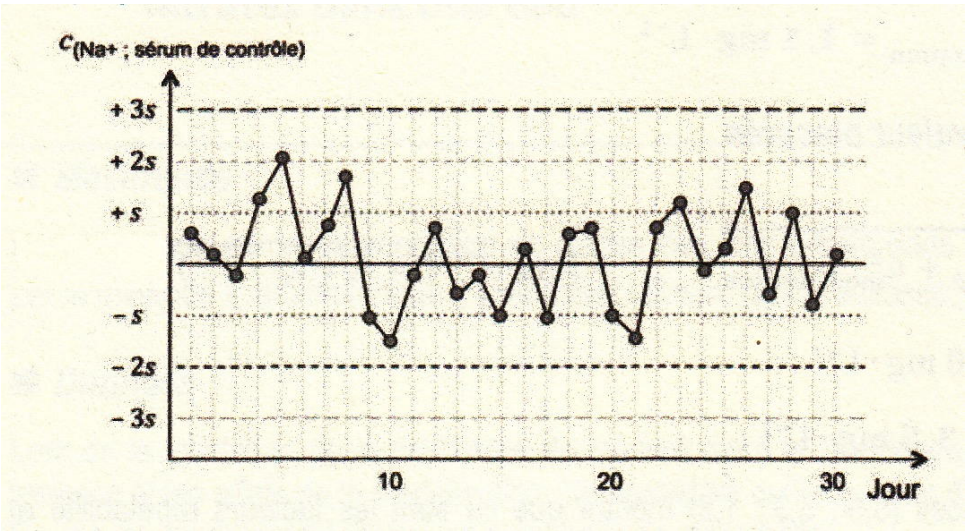
Documents non autorisés - Calculatrice autorisée
Justifier les calculs
Séparer calcul littéral et numérique

<u>Exercice 1</u> : Approche « MSP » avec carte de contrôle pour le dosage du sodium plasmatique et approche inter-laboratoire. (9 points)

Un laboratoire d'analyse mesure la concentration en ions sodium dans le plasma sanguin : $C_{(Na+\ ;\ plasma)}$) par méthode potentiométrique exprimée en $mmol.L^{-1}$.
Une carte de contrôle des observations individuelles a été établie dans le laboratoire en utilisant un sérum étalon de contrôle dont la valeur conventionnelle de la concentration en ions sodium et l'incertitude associée sont les suivantes :

$$C_{ref} = (146{,}6 \pm 1{,}6)\ mmol.L^{-1}\ (k = 2)$$

Le mois suivant (mois en cours), les valeurs mesurées obtenues avec le même sérum de contrôle sont ensuite reportées chaque jour sur cette carte de contrôle (30 jours) :



1) Rappeler ce que veut dire l'acronyme « MSP ».

2) Indiquer à quelle grandeur correspond la ligne centrale. Préciser quelles sont les limites de surveillances, les limites d'actions. Calculer ces limites sachant que l'écart-type estimé vaut s = 1,7 $mmol.L^{-1}$

3) Que peut-on dire de cette carte de contrôle aux vues des règles de Westgard (Cf annexe 1) ?

4) Le laboratoire décide de participer à une campagne d'essais inter-laboratoires au niveau national et fait appel à un organisme accrédité par l'état. Quel est le but premier pour ce laboratoire de participer à un tel essai ?

5) L'organisme fourni une solution de sodium plasmatique d'essai aux laboratoire participant sans préciser la valeur assignée à cette solution. Un mois après, l'organisme collecte les résultats obtenus par les différents participants. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

n° de laboratoire	$C_{(Na+\ ;\ plasma)}$ mmol.L^{-1}	| z-score |
1	146,6	
2	148,5	0,31
3	144,0	1,4
4	153,2	
5	147,5	0,08
6	146,5	0,46
7	150,1	0,92
8	145,6	0,81
9	145,8	0,73
10	146,8	0,35
11	151,9	1,6
12	147,5	0,08
13	146,5	0,46

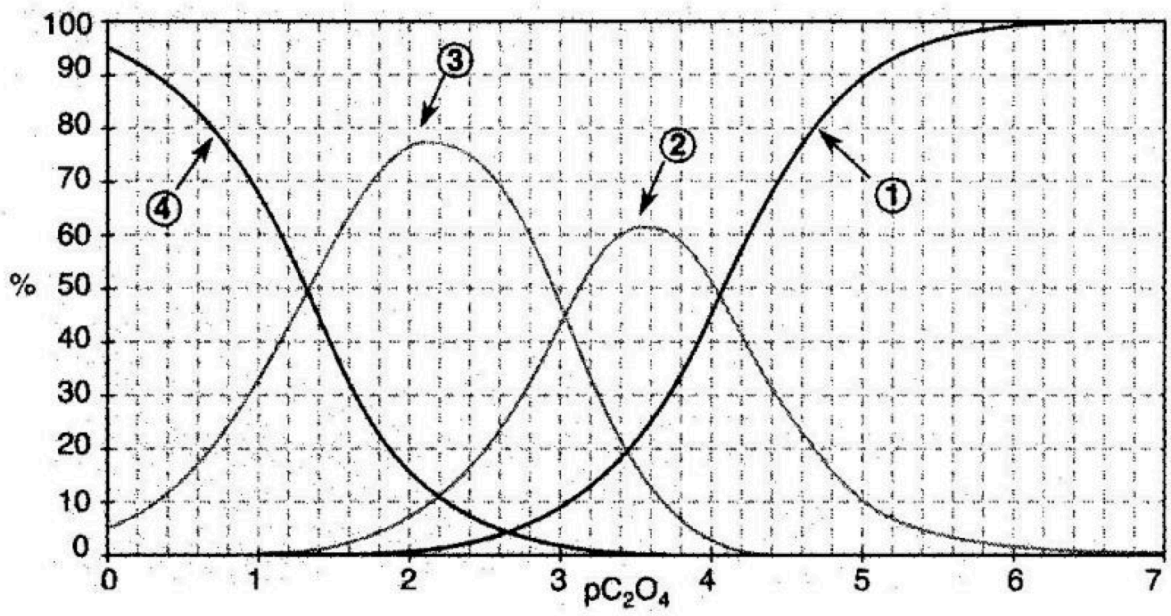
- a - Calculer la moyenne $\overline{C}_{(Na^+,plasma)}$ et l'écart-type estimé s des résultats obtenus par tous les laboratoires participants que l'on assimilera aux valeurs d'aptitude correspondantes.

- b - Calculer z-score correspondant pour les laboratoires 1 et 4 (Cf annexe 2).

6) Conclure sur l'essai inter-laboratoire. Que doit faire l'organisateur de l'essai ?

Exercice 2 : Complexes du nickel (II) avec les ions oxalates (11 points)

Le diagramme de distribution suivant est celui de l'évolution du pourcentage des différents complexes de l'ion nickel (II) Ni^{2+} avec les ions oxalates $C_2O_4^{2-}$ en fonction de pC_2O_4 :



1) Donner le nom des complexes du nickel avec l'ion oxalate : $[Ni(C_2O_4)]$, $[Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$ et $[Ni(C_2O_4)_3]^{4-}$

2) Identifier chacun des graphes.

3) En déduire, par simple lecture sur le graphe, pK_{d1}, pK_{d2} et pK_{d3}. Écrire pour chaque pK_{di}, la relation correspondante avec les constantes de formation correspondantes K_{fi} (i = 1, 2, 3).

4) Tracer alors le diagramme de prédominance en fonction de pC_2O_4.

5) Écrire l'équation de formation globale du complexe $[Ni(C_2O_4)]$.

6) Déterminer la valeur de la constante globale de formation β_1 du complexe $[Ni(C_2O_4)]$. Que peut-on dire de la réaction de formation globale du complexe ?

7) Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, la composition de la solution obtenue lorsque l'on constitue une solution en dissolvant dans V_0 = 100 mL d'eau une quantité $n_1 = 4{,}0.10^{-3}$ mol de sulfate de nickel (II) et une quantité $n_2 = 2{,}0.10^{-3}$ mol d'oxalate de sodium.

8) En déduire la valeur de pC_2O_4 et montrer que la formation des autres complexes, dans ces conditions, est négligeable.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1 : RÈGLE DE WESTGARD

Règles d'avertissement		Règles d'action	
1_{2s}	1 valeur éloignée de la référence de plus de 2 écarts-type	1_{3s}	1 valeur éloignée de la référence de plus de 3 écarts-type
4_{1s}	4 valeurs consécutives du même côté de la référence et éloignées de plus de 1 écart-type	2_{2s}	2 valeurs consécutives du même côté de la référence et éloignées de plus de 2 écarts-type
10_{x}	10 valeurs consécutives situées du même côté de la référence	R_{4s}	2 valeurs consécutives éloignées l'une de l'autre de plus de 4 écarts-type

ANNEXE 2 : DÉTERMINATION DU Z-SCORE

Le **score z** traduit l'erreur de mesure en nombre d'écarts-type :

$$z = \frac{y - y_{aptitude}}{s_{aptitude}}$$

$\lvert z \rvert \leq 2$	Performance du laboratoire acceptable. Exactitude correcte.
$2 \leq \lvert z \rvert \leq 3$	Signal d'avertissement.
$\lvert z \rvert < 3$	Performance du laboratoire incorrecte. Signal d'action.