

# Etude du plan d'expériences.

Temps de d'analyse  $t_r$

## A. Modèle complet

Variable $t_r$	Coefficient
Constante	4,7737
X01#	- 2,3488
X02#	- 1,0987
X03#	- 0,0212
X01#*X02#	0,5337
X01#*X03#	0,0212
X02#*X03#	- 0,0038
X01#*X02#*X03#	0,0038

On a donc :

$$t_r = 4,7737 - 2,3488d - 1,0987TE - 0,0212CA + 0,5337d*TE + 0,0212d*CA - 0,0038TE*CA + 0,0038d*TE*CA + \varepsilon$$

Les effets prépondérants sont donc : le débit; le taux en acétonitrile; et le terme en  $d*TE$

Les effets négligeables (*à priori*) sont donc :

- la concentration en acide 2-chlorobenzoïque et
- les termes en  $d*CA$ ,  $TE*CA$ ,  $d*TE*CA$ .

**L'effet de d est négatif.** Donc quand le débit passe de 0,5mL/min à 1,5mL/min,  $t_r$  **diminue** de  $2*2,35 = 2,7$  minutes. On pouvait s'attendre à ce sens de variation.

**L'effet de TE est négatif.** Quand le taux en acétonitrile passe de 40% à 60%,  $t_r$  **diminue** de  $2*1,1=2,2$ min.

L'acétonitrile est moins polaire que l'eau. Augmenter le taux d'acétonitrile revient donc à diminuer la polarité de l'éluant. Or, la phénacétine est moyennement polaire et peu soluble dans l'eau. Plus la polarité de l'éluant diminue et plus le taux en eau diminue plus l'entraînement de la phénacétine est rapide :  $t_r$  diminue.

On a négligé 4 effets. Avec  $\sigma = 0,035$ , l'intervalle d'acceptation de  $H_0$  est  $[-0,024; +0,024]$ . Les quatre effets négligés appartiennent à cet intervalle. Il est donc possible de les prendre nuls.

### **Interprétation de l'interaction entre d et TE.**

On remarque que pour 40% d'acétonitrile,  $t_r$  diminue de 5,76 min quand le débit passe de 0,5 à 1,5mL/min. Pour 60% d'acétonitrile, cette diminution n'est que de 3,63 min. Donc le débit agit, mais son action dépend du taux d'acétonitrile. Or, augmenter le taux d'acétonitrile revient à diminuer la viscosité de l'éluant. L'éluant est donc plus facilement entraîné. Le temps de rétention diminue avec la viscosité. L'influence se fait moins sentir.

## B. Modèle réduit.

Régression de Tr_						
Echantillon Individus X01#						
Synthèse sur les Coefficients						
Tableau avec l'écart-type résiduel.						
Sr = 0.0432 - Nur = 4						
Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrag
Constante	4,7738	0,0153	312,8647	100	0	-
X01#	-2,3488	0,0153	-153,9337	100	0	Oui
X02#	-1,0988	0,0153	-72,0105	100	0	Oui
X01#*X02#	0,5338	0,0153	34,9812	100	0	-
Intervalle de Confiance à 95,00 %						
Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)			
Constante	4,7738	4,7314	4,8161			
X01#	-2,3488	-2,3911	-2,3064			
X02#	-1,0988	-1,1411	-1,0564			
X01#*X02#	0,5338	0,4914	0,5761			
Comparaison des Ecart-Types						
Résiduel et de Mesure.						
Ecart-Type Résiduel Sr :	D.D.L Nur	Ecart-Type de m	D.D.L. Nu0			
0,0432	4	0,035	4			
Statistique Calculée Sr <sup>2</sup> /S0 <sup>2</sup>	Confiance %	Risque %				
1,5204	65,2658	34,7342				
L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse. Les 2 estimateurs peuvent être fusionnés.						
Sfus = 0,0393 Nufus = 8						
Les Tests sur les coefficients deviennent:						
Avec l'Ecart-type fusionné Sf = 0.0393 - Nuf = 8						
Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrag
Constante	4,7738	0,0139	343,6499	100	0	-
X01#	-2,3488	0,0139	-169,0804	100	0	Oui
X02#	-1,0988	0,0139	-79,0962	100	0	Oui
X01#*X02#	0,5338	0,0139	38,4233	100	0	-
Analyse de la Variance						
Source	Somme des Carrés	Ddl	Carrés Moyen	Fisher	Confiance	Risque
Régression	56,0701	3	18,69	10 034,9239	100	0
Résidus	0,0074	4	0,0019			

L'écart type fusionné est 0,0393. Le modèle simplifié de  $t_r$  est donc :

$$t_r = 4,7737 - 2,3488d - 1,0987TE + 0,5337d*TE + \varepsilon$$

## Résolution (a) / (b) : Rab

### A. Modèle complet

Variable	Coefficient
Constante	2,79
X01#	-0,27
X02#	-0,45
X03#	-0,342
X01#*X02#	0,018
X01#*X03#	-0,018
X02#*X03#	-0,126
X01#*X02#*X03#	0,27

Le modèle de Rab est donc :

$$\text{Rab} = 2,79 - 0,27d - 0,45\text{TE} - 0,342\text{CA} + 0,018d*\text{TE} - 0,018d*\text{CA} - 0,126\text{TE}*\text{CA} + 0,27d*\text{TE}*\text{CA} + \varepsilon$$

Les termes prépondérants sont : le débit, le taux en acétonitrile, la concentration en acide 2-chlorobenzoïque et les termes  $\text{TE}*\text{CA}$ ,  $d*\text{TE}*\text{CA}$ .

**L'effet de d est négatif.** Donc quand le débit passe de 0,5mL/min à 1,5mL/min, Rab diminue de  $2*0,27=0,54$ . On pouvait s'attendre à ce sens de variation.

**L'effet de TE est négatif.** Donc quand le taux en acétonitrile passe de 60% à 40%, Rab augmente de  $2*0,45= 0,90$ . La polarité du solvant augmente et le taux en eau augmente. L'eau fait plus facilement des liaisons hydrogène avec l'acide 2-chlorobenzoïque qu'avec l'acide 2-aminobenzoïque, car dans ce dernier existent des liaisons hydrogène intramoléculaires. Le premier est plus entraîné que le second.

**L'effet de CA est négatif.** Donc, quand la concentration en acide 2-chlorobenzoïque passe de 0,016g/L à 0,004g/l, Rab augmente de  $2*0,342= 0,684$ . Le pic est moins étendu. Il est normal que la résolution augmente.

Les deux autres termes sont plus difficiles à interpréter.

### **Etude de la validité de l'hypothèse $H_0$**

On a négligé 2 effets. Avec  $\sigma = 0,05$ , l'intervalle d'acceptation de  $H_0$  est  $[-0,0346; 0,0346]$ . Les deux effets négligés appartiennent à cet intervalle. Il est donc possible de les prendre nuls.

## B. Modèle réduit

Les deux écarts type peuvent être fusionnés. L'écart type fusionné vaut 0,0505. Le modèle de Rab devient :

$$\text{Rab} = 2,79 - 0,27d - 0,45\text{TE} - 0,342\text{CA} - 0,126\text{TE} \cdot \text{Ca} + 0,27d \cdot \text{TE} \cdot \text{CA} + \varepsilon$$

Régression de Rab							
Echantillon Individus X01#							
Synthèse sur les Coefficients							
Tableau avec l'écart-type résiduel.							
Sr = 0.0509 - Nur = 2							
Variable	Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	Constante	2,79	0,018	155	100	0	-
X01#	X01#	-0,27	0,018	-15	99,56	0,44	Oui
X02#	X02#	-0,45	0,018	-25	99,84	0,16	Oui
X03#	X03#	-0,342	0,018	-19	99,72	0,28	Oui
X01#*X02#	X02#*X03#	-0,126	0,018	-7	98,02	1,98	-
X02#*X03#	X01#*X02#*X03#	0,27	0,018	15	99,56	0,44	-
Intervalle de Confiance à 95,00 %							
Variable	Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)			
Constante	Constante	2,79	2,7126	2,8674			
X01#	X01#	-0,27	-0,3474	-0,1926			
X02#	X02#	-0,45	-0,5274	-0,3726			
X03#	X03#	-0,342	-0,4194	-0,2646			
X01#*X02#	X02#*X03#	-0,126	-0,2034	-0,0486			
X02#*X03#	X01#*X02#*X03#	0,27	0,1926	0,3474			
Comparaison des Ecart-Types							
Source	Résiduel et de Mesure.						
Régression							
Résidus	Ecart-Type Ré	D.D.L Nur	Ecart-Type de	D.D.L. Nu0			
Total	0,0509	2	0,05	2			
	Statistique Ca	Confiance %	Risque %				
Ecart-Type Ré	1,0368	50,9034	49,0966				
L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse. Les 2 estimateurs peuvent être fusionnés.							
Effets							
X01#	Sfus = 0,0505 Nufus = 4						
X02#							
X03#	Les Tests sur les coefficients deviennent:						
X01#*X02#							
X02#*X03#	Avec l'Ecart-type fusionné						
Résidus	Sf = 0.0505 - Nuf = 4						
Total							
	Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
	Constante	2,79	0,0178	156,394	100	0	-
	X01#	-0,27	0,0178	-15,1349	99,99	0,01	Oui
Effets	X02#	-0,45	0,0178	-25,2248	100	0	Oui
X02#	X03#	-0,342	0,0178	-19,1709	100	0	Oui
X03#	X02#*X03#	-0,126	0,0178	-7,063	99,79	0,21	-
X01#	X01#*X02#*X03#	0,27	0,0178	15,1349	99,99	0,01	-
X02#*X03#							
X01#*X02#	Analyse de la Variance						
	Source	Somme des C	Ddl	Carrés Moyen	Fisher	Confiance %	Risque %
	Régression	3,8491	5	0,7698	297	99,66	0,34
	Résidus	0,0052	2	0,0026			
	Total	3,8543	7	0,5506			
	Ecart-Type Ré	0,0509	Ddl	2			

Analyse des Contributions des Effets.					
Effets	Contributions	%			
X01#	0,5832	15,13			
X02#	1,62	42,03			
X03#	0,9357	24,28			
X02#*X03#	0,127	3,3			
X01#*X02#*X03#	0,5832	15,13			
Résidus	0,0052	0,13			
Total	3,8543	100			
Histogramme des Contributions des Effets.					
Effets	-	+	%		
X02#	=====		42,03		
X03#	=====		24,28		
X01#	=====		15,13		
X01#*X02#*X03#	=====		15,13		
X02#*X03#	=		3,3		
Domaine de variation des Effets					
Effets	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type	
X01#	-1	0	1	1,069	
X02#	-1	0	1	1,069	
X03#	-1	0	1	1,069	
X02#*X03#	-1	0	1	1,069	
X01#*X02#*X03#	-1	0	1	1,069	
Résidus					
Observations	Yi Observés	Yi Estimés	ei	ei/Sr	
1	3,456	3,456	0	0	
2	3,456	3,456	0	0	
3	3,312	3,348	-0,036	-0,7071	
4	2,304	2,268	0,036	0,7071	
5	3,6	3,564	0,036	0,7071	
6	2,448	2,484	-0,036	-0,7071	
7	1,872	1,872	0	0	
8	1,872	1,872	0	0	

**A. Modèle complet**

Variable	Coefficient
Constante	3,564
X01#	-0,396
X02#	-1,224
X03#	-0,72
X01#*X02#	0,072
X01#*X03#	0,144
X02#*X03#	0,324
X01#*X02#*X03#	0,108

Le modèle de Rbe est donc :

$$Rbe = 3,564 - 0,396d - 1,224TE - 0,72CA + 0,072d*TE + 0,144d*CA + 0,324TE*CA + 0,108d*TE*CA + \varepsilon$$

Les termes prépondérants sont : le débit, le taux en acétonitrile, la concentration en acide 2-chlorobenzoïque et le terme TE\*CA.

**L'effet de d est négatif.** Donc quand le débit passe de 0,5mL/min à 1,5mL/min, Rbe diminue de  $2*0,396=0,792$ . On pouvait s'attendre à ce sens de variation.

**L'effet de TE est négatif.** Donc quand le taux en acétonitrile passe de 60% à 40%, Rbe augmente de  $2*1,224= 2,448$ . La polarité du solvant augmente et le taux en eau augmente. L'eau solubilise plus facilement l'acide 2-aminobenzoïque que la phénacétine. Le premier est plus entraîné que la seconde.

**L'effet de CA est négatif.** Donc, quand la concentration en acide 2-chlorobenzoïque passe de 0,016g/L à 0,004g/l, Rbe augmente de  $2*0,72= 1,44$ . Il y a sans doute une interaction entre les deux acides qui se traduit par cet effet. C'est aussi ce qui doit faire intervenir le terme d'ordre deux en TE\*CA

**Etude de la validité de l'hypothèse Ho.**

On a négligé 3 effets. Avec  $\sigma = 0,32$ , l'intervalle d'acceptation de Ho est  $[-0,222; 0,222]$ . Les trois effets négligés appartiennent à cet intervalle. Il est donc possible de les prendre nuls.

## B. Modèle réduit

Régression de Rbe							
Echantillon Individus X01#							
Synthèse sur les Coefficients							
Tableau avec l'écart-type résiduel.							
Sr = 0.3166 - Nur = 3							
Variable	Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	X01#	3,564	0,1119	31,8417	99,99	0,01	-
X02#	X01#	-0,396	0,1119	-3,538	96,16	3,84	Oui
X03#	X02#	-1,224	0,1119	-10,9355	99,84	0,16	Oui
X02#*X03#	X03#	-0,72	0,1119	-6,4327	99,24	0,76	Oui
	X02#*X03#	0,324	0,1119	2,8947	93,72	6,28	-
Intervalle de Confiance à 95,00 %							
Variable	Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)			
X01#	Constante	3,564	3,2078	3,9202			
X02#	X01#	-0,396	-0,7522	-0,0398			
X03#	X02#	-1,224	-1,5802	-0,8678			
X02#*X03#	X03#	-0,72	-1,0762	-0,3638			
	X02#*X03#	0,324	-0,0322	0,6802			
Comparaison des Ecart-Types							
Source	Régression						
Régression	Résiduel et de Mesure.						
Résidus							
Total	Ecart-Type Ré	D.D.L Nur	Ecart-Type de	D.D.L. Nu0			
	0,3166	3	0,32	3			
Ecart-Type Ré	Statistique Ca	Confiance %	Risque %				
	0,9787	49,3163	50,6837				
L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse. Les 2 estimateurs peuvent être fusionnés.							
Effets	Sfus = 0,3183 Nufus = 6						
X01#							
X02#							
X03#							
X02#*X03#	Les Tests sur les coefficients deviennent:						
Résidus							
Total	Avec l'Ecart-type fusionné						
	Sf = 0.3183 - Nuf = 6						
Variable	Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Effets	Constante	3,564	0,1125	31,6703	100	0	-
X02#	X01#	-0,396	0,1125	-3,5189	98,75	1,25	Oui
X03#	X02#	-1,224	0,1125	-10,8767	100	0	Oui
X01#	X03#	-0,72	0,1125	-6,398	99,93	0,07	Oui
X02#*X03#	X02#*X03#	0,324	0,1125	2,8791	97,19	2,81	-
Analyse de la Variance							
Source	Somme des C Ddl			Carrés Moyen	Fisher	Confiance %	Risque %
Régression	18,2269			4	4,5567	45,4655	99,49
Résidus	0,3007			3	0,1002		
Total	18,5276			7	2,6468		
Ecart-Type Ré	0,3166	Ddl	3				

Analyse des Contributions des Effets.					
Effets	Contributions	%			
X01#	1,2545	6,77			
X02#	11,9854	64,69			
X03#	4,1472	22,38			
X02#*X03#	0,8398	4,53			
Résidus	0,3007	1,62			
Total	18,5276	100			
Histogramme des Contributions des Effets.					
Effets	-	+	%		
X02#	=====		64,69		
X03#	=====		22,38		
X01#	==		6,77		
X02#*X03#		==	4,53		
Domaine de variation des Effets					
Effets	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type	
X01#	-1	0	1	1,069	
X02#	-1	0	1	1,069	
X03#	-1	0	1	1,069	
X02#*X03#	-1	0	1	1,069	
Résidus					
Observations	Yi Observés	Yi Estimés	ei	ei/Sr	
1	6,336	6,228	0,108	0,3411	
2	5,328	5,436	-0,108	-0,3411	
3	3,312	3,132	0,18	0,5686	
4	2,16	2,34	-0,18	-0,5686	
5	4,176	4,14	0,036	0,1137	
6	3,312	3,348	-0,036	-0,1137	
7	2,016	2,34	-0,324	-1,0234	
8	1,872	1,548	0,324	1,0234	

L'écart type fusionné vaut : 0,318. Le modèle réduit de Rbe est donc :

$$Rbe = 3,564 - 0,396d - 1,224 TE - 0,72CA - 0,324TE*CA + \varepsilon$$

Conclusion : on pourra prendre un débit de 1,5 mL/min, un taux acétonitrile/eau égal à 40/60 (ce qui permet de diminuer la quantité d'acétonitrile) et une concentration en acide 2-chlorobenzoïque égale à 0,004 g/L.