

**CHIMIOMETRIE**

Contrôle des connaissances du lundi 18 Avril 2016

*NB : il sera tenu compte dans la notation de la rigueur et de la qualité de la rédaction.*

Durée de l'épreuve : 2h00. Calculatrice et documents autorisés.

**A- Etude d'un procédé de traitement du biogaz (9 points).**

Le biogaz produit à partir de la fermentation de déchets sur le site des décharges présente de nombreuses impuretés, notamment des composés soufrés. Nous proposons de nous intéresser ici à la diminution par un traitement approprié de la teneur en l'un de ces composés que nous appellerons composé S.

- 1) Des mesures ont été réalisées avant tout traitement et les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Teneur en composé S (ppm)	1564	1627	1498	1589	1589	1604	1580
------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

*Tableau 1 : Teneurs avant traitement*

Donner des estimations ponctuelles de l'espérance mathématique de la teneur en composé S, de sa variance, de son écart type et de son coefficient de variation. On précisera le cas échéant le nombre de degrés de liberté. On donne  $\sum x_i = 11051$  et  $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 9915,43$ .

- 2) Donner une estimation par intervalle de cette teneur et de l'écart type. On donnera des intervalles à 95 chances sur 100. Commenter.
- 3) Après traitement, de nouvelles mesures ont été réalisées et les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Teneur en composé S (ppm)	719	748	689	856	731	738	727
------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

*Tableau 2 : Teneurs après traitement*

La quatrième mesure paraît suspecte. Mettre en œuvre un test permettant de déterminer si cette valeur peut être considérée comme aberrante, i.e. n'appartenant pas à la même population que les autres valeurs.

On donne  $\sum x_i = 5208$  et  $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 16704$  et  $\sum_{i \neq 4} x_i = 4352$  et  $\sum_{i \neq 4} (x_i - \bar{x})^2 = 2069,33$ .

- 4) On souhaite désormais comparer les teneurs avant et après traitement. Proposer une méthodologie pour réaliser cette comparaison. On explicitera les hypothèses supposées vérifiées *a priori* et celles qui vont faire l'objet d'un test statistique.
- 5) Mettre en œuvre le test permettant de comparer les variances. On prendra  $\alpha = 5\%$ .
- 6) Si cela a un sens, calculer une estimation ponctuelle de la variance commune.
- 7) Mettre en œuvre un test approprié de comparaison des espérances mathématiques. On prendra  $\alpha = 5\%$ . Conclure.

### **B- Optimisation de l'analyse SPME de parafines chlorées dans l'eau (11 points).**

D'après "Parameters optimization using experimental design for headspace solid phase micro-extraction analysis of short-chain chlorinated paraffins in waters under the European water framework directive." by F. Gandolfi, L. Malleret, M. Sergent, P. Doumenq, J. Chromatogr. A 2015, 1406, 59-67.

Afin de déterminer quels facteurs étaient influents sur la quantité des composés extraite par la fibre SPME, 5 facteurs ont été sélectionnés *a priori*. Ils sont rassemblés dans le tableau 3.

Factor (units)	Number of levels	Levels values
$X_1$ : extraction mode	2	DI; HS
$X_2$ : ionic strength [NaCl](g L <sup>-1</sup> )	2	0; 35
$X_3$ : temperature (°C)	2	40; 70
$X_4$ : extraction time (min)	2	30; 120
$X_5$ : fiber coating	3	PDMS; PA; PDMS/DVB

Tableau 3 : Facteurs et niveaux.

Pour simplifier, nous ne considérerons que 2 niveaux pour le facteur  $X_5$  : PDMS et PA. Ce facteur ayant un caractère discret, considérer 3 niveaux revient simplement à effectuer deux plans à 2 niveaux dont un est commun.

- 1) En considérant uniquement 2 niveaux pour le facteur  $X_5$ , proposer des plans d'expériences permettant d'étudier les effets des 5 facteurs. On mentionnera explicitement le nombre d'essais correspondants. Quelle(s) solution(s) est (sont) envisageable(s) si on se limite à 16 essais ?
- 2) Les 16 expériences ont été réalisées dans les conditions indiquées dans le tableau 4. La réponse mesurée expérimentalement est donnée dans la colonne SCCPs.

N°Exp	Extraction mode	[NaCl] (g.L <sup>-1</sup> )	Temperature (°C)	Extraction time (min)	Fiber coating	SCCPs area (10 <sup>8</sup> Counts)
1	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,0986
2	HS-SPME	35	40	30	PDMS	1,2560
3	HS-SPME	0	70	30	PDMS	5,7150
4	DI-SPME	35	70	30	PDMS	3,4877
5	HS-SPME	0	40	120	PDMS	3,7600
6	DI-SPME	35	40	120	PDMS	11,5500
7	DI-SPME	0	70	120	PDMS	19,3300
8	HS-SPME	35	70	120	PDMS	14,6600
9	HS-SPME	0	40	30	PA	1,2300
10	DI-SPME	35	40	30	PA	2,5400

11	DI-SPME	0	70	30	PA	4,5820
12	HS-SPME	35	70	30	PA	4,4417
13	DI-SPME	0	40	120	PA	10,4600
14	HS-SPME	35	40	120	PA	5,6700
15	HS-SPME	0	70	120	PA	17,7200
16	DI-SPME	35	70	120	PA	15,1700

Tableau 4 : Expériences réalisées.

Déterminer de quel type de plan il s'agit. On pourra pour ce faire exprimer les niveaux des facteurs en coordonnées réduites. On précisera, le cas échéant, l'alias ou les alias de définitions, le ou les générateurs d'alias et on en déduira la structure complète des alias ainsi que la résolution du plan utilisé.

- 3) Calculer les effets des facteurs.
- 4) Comment faudrait-il procéder pour calculer les interactions du premier ordre ? Les interactions calculées sont indiqués dans le tableau 5.

X1*X2	-0,270353
X1*X3	-1,106228
X1*X4	0,7271474
X1*X5	-0,649065
X2*X3	-0,628435
X2*X4	0,0425151
X2*X5	-0,201272
X3*X4	1,7086401
X3*X5	0,0303526
X4*X5	0,1552276

Tableau 5 : Interactions du premier ordre

- 5) En réalité, le point 1 de ce plan a été répété 12 fois et la valeur fournie dans le tableau 1 est la moyenne de ces 12 déterminations qui sont reportées dans le tableau 6.

N°Exp	Extraction mode	[NaCl] (g.L <sup>-1</sup> )	Temperature (°C)	Extraction time (min)	Fiber coating	SCCPs area (10 <sup>8</sup> Counts)
1-1	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,3197
1-2	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,9280
1-3	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,5180
1-4	DI-SPME	0	40	30	PDMS	6,2120
1-5	DI-SPME	0	40	30	PDMS	4,4650
1-6	DI-SPME	0	40	30	PDMS	4,8350
1-7	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,0520
1-8	DI-SPME	0	40	30	PDMS	3,1720
1-9	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,1400
1-10	DI-SPME	0	40	30	PDMS	4,6760

1-11	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,0710
1-12	DI-SPME	0	40	30	PDMS	5,7950

Tableau 6 : Expériences répétées

Quelle est l'utilité de ces 12 répétitions ? A nombre d'essais constant, quelle autre option les auteurs auraient-ils pu choisir ? Discuter des avantages et inconvénients de l'option que vous proposez par rapport à celle retenue par les auteurs. Donner une estimation de la variance, de l'écart type et du coefficient de variation de la réponse mesurée expérimentalement. On précisera le nombre de degrés de liberté. On donne  $SOMME.CARRES.ECARTS(5,3197 ; \dots ; 5,7950) = 7,003277949$  et  $MOYENNE(5,3197 ; \dots ; 5,7950) = 5,098641667$ .

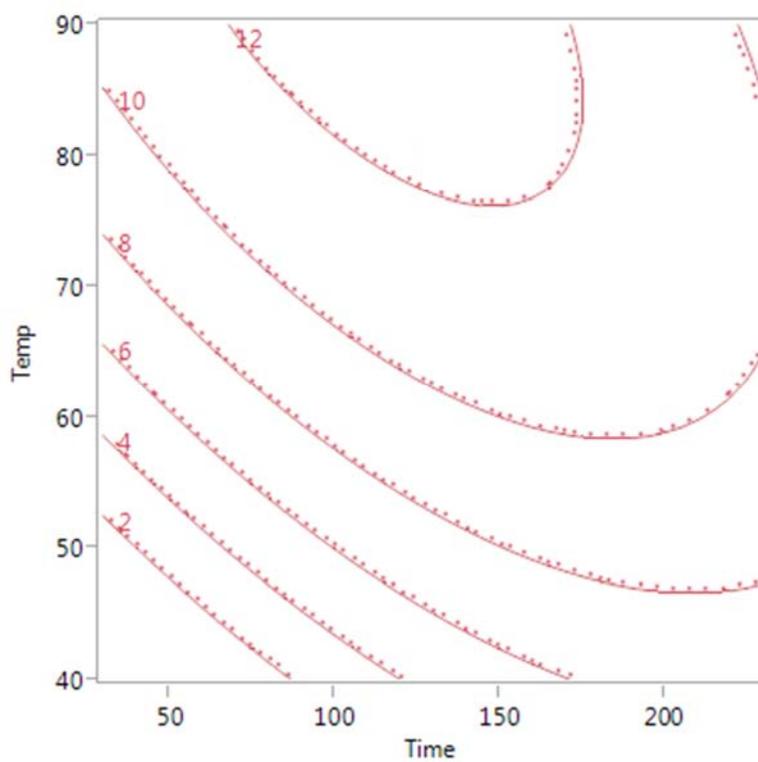
- 6) Exprimer formellement la variance des effets à partir de la variance de la réponse mesurée expérimentalement. Calculer l'estimation de la variance et de l'écart-type des effets.
- 7) Si on fixe  $\alpha$  à 1%, déterminer quels facteurs et interactions sont significatifs.
- 8) Suite à ces conclusions, les auteurs ont choisi d'effectuer un nouveau plan dont les conditions sont données dans le tableau 7.

N°Exp	Extraction time (min)	Temperature (°C)	HS-SPME SCCPs area
1	230	65	11,140
2	30	65	4,681
3	180	90	10,610
4	80	40	2,637
5	180	40	5,033
6	80	90	13,430
7-1	130	65	11,670
7-2	130	65	10,130
7-3	130	65	10,050
7-4	130	65	9,375
7-5	130	65	9,827
7-6	130	65	11,490
7-7	130	65	10,330
7-8	130	65	10,700
7-9	130	65	10,610

Tableau 7: Second plan

Justifier le choix des facteurs pour ce second plan.

- 9) De quel type de plan s'agit-il ?
- 10) Donner le modèle mathématique qu'il est possible d'utiliser avec ce type de plan.
- 11) Sans faire les calculs, donner l'expression analytique du vecteur des coefficients de ce modèle.
- 12) La représentation sous forme d'isoreponses est donnée figure 1.



*Figure 1 : Isoréponses*

Si on cherche à avoir une réponse supérieure à 12, quelles sont les conditions à respecter ? Comment cela se traduit-il en termes de contraintes sur la température et le temps d'extraction ? On pourra s'aider d'une représentation graphique.