II.1. Généralités

Une fois la méthode sélectionnée, il est souvent nécessaire d'effectuer plusieurs expériences pour l'optimiser et la valider. Cette optimisation de la méthode peut être très complexe avec une procédure originale. En effet, en raison du nombre important des paramètres impliqués dans le développement des méthodes d'analyse, il est difficile de trouver l'ensemble des niveaux optimaux des paramètres de la méthode analytique.

Généralement, pour optimiser les conditions opératoires d'une méthode analytique, les plans d'expériences, notamment la méthodologie des surfaces de réponse, sont utilisés. Les plans d'expériences font partie de la chimiométrie. Ils ont pour objectif de fournir à l'analyste, moyennant un nombre d'expériences restreint, un maximum d'informations pertinentes pouvant expliquer certains effets et prédire les réponses étudiées.

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» le mot facteur est aussi utilisé.

Pour pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences, une modélisation de la réponse par un polynôme est obligatoire . Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori".

II.2. Modélisation mathématique a priori de la réponse

II.2.1.Modélisation mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, a priori une loi d'évolution est donnée dont la formulation la plus générale est la suivante **(Eq 1)** :

$$\boldsymbol{Y = \int(x1, X2, X3, \dots Xn)} \qquad \textbf{(Eq 1)}$$

Une fonction mathématique est a priori choisie qui relie la réponse aux facteurs. Un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin est pris. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé **(Eq 2)** :

$$\boldsymbol{Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \cdots + \sum a_{ij} x_2 + a_{ij} \ldots z X_i X_j \ldots X_z} \text{(Eq 2)}$$

Où ;

• Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

• X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. Il est supposé même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

• a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

II.2.2. Le modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit.

- Le premier complément est le "manque d'ajustement". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement (lack of fit en anglais).
- Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, si une réponse est mesurée plusieurs fois en un même point expérimental, le même résultat n'est pas exactement obtenu et les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales. Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e.

Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors **(Eq 3)** :

$$\boldsymbol{Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + + \sum a_{ij} x_2 + a_{ij} \ldots z X_i X_j X_z + e} \text{(Eq 3)}$$

Remarque : Dans la méthodologie des plans d'expériences, tous les facteurs considérés sont étudiés simultanément.

La stratégie consiste à réaliser les expériences de manière programmée et raisonnée, en faisant varier les niveaux de tous les facteurs à la fois.

Le meilleur moyen pour y parvenir, tout en expliquant les phénomènes observés et en exploitant les résultats obtenus, est l'utilisation des outils mathématiques combinés aux outils statistiques ; ce qui rend complexe leur mise en œuvre. Cela n'est possible que par l'utilisation des logiciels développés qui rendent le travail accessible, facile et rapide.

Plusieurs types de plans sont définis pour réaliser les expériences et sont décrits dans la littérature. Cependant, pour le choix d'un plan adéquat, il y a un certain nombre de prérequis, tels que l'objectif poursuivi par l'analyste, le type et le nombre de facteurs à étudier, les informations à recueillir, et même les exigences de l'expérimentateur. **Le tableau** I donne une classification des plans d'expériences.

Tableau I : Classification des plans des expériences

Classe	Type de plan sélectionné
Détection des facteurs influents	Plans de Plackett-Burman Plans Factoriels Plans de Taguchi
Optimisation d'un processus (procédures)	Plan Cental Composite Plans de Box-Behenken Plans de Doehlert
Optimisation d'un mélange	Extrême Vertices Design
Comparer un grand nombre de produits	Blocs Incomplets Equilibrés

Nous nous contenterons ici d'expliquer brièvement quelques plans les plus utilisés dans la validation des méthodes analytique quantitatives :

II. 3. Plans factoriels complets à deux niveaux

Ces plans possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continus et pour les variables discrètes.

II.3.1. Plan à deux facteurs

Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré. Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur **(Eq 4)** :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + e \quad \text{(Eq 4)}$$

Où :

• Y est la réponse.

• X_i représente le niveau attribué au facteur i.

• a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

• a_1 est l'effet (ou effet principal) du facteur 1.

• a_2 est l'effet (ou effet principal) du facteur 2.

• a_{12} est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

• e est l'écart.

II.3.2. Plans factoriels à k facteurs à 2 niveaux

Le nombre de facteurs est augmenté et l'espace expérimental possède autant de dimensions qu'il y a de facteurs et le modèle mathématique correspond à la relation. Un plan comportant k facteurs à deux niveaux est noté 2 k.

• Le k en exposant signifie qu'il y a k facteurs étudiés.

• Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur.

II.4. Plans à plusieurs niveaux

Les plans à deux niveaux sont très utilisés parce qu'ils sont économiques en nombre d'essais. Mais il n'y a aucune raison de ne pas considérer des plans ayant des facteurs prenant plus de deux niveaux.

Il faut donner à chaque facteur le nombre de niveaux nécessaires aux exigences de l'étude. Il existe, là aussi, des plans complets et des plans fractionnaires qui permettent de réduire le nombre des essais malgré l'augmentation du nombre de niveaux.

II.4.1. Les table de Taguchi

A l'origine ces plans étaient utilisés avec un modèle sans interaction. Aujourd'hui, certaines personnes leur appliquent les résultats et les principes de la théorie classique. La présentation des plans d'expériences selon les principes de Taguchi est très prisée dans le domaine de la qualité.

II.4.2. Les plans sursaturés

Un plan saturé est un plan qui comporte autant d'essais que de coefficients à déterminer dans le modèle mathématique. Les plans de **Rechtschaffner,** les plans de **Plackett** et **Burman**et les tables de **Taguchi** sont souvent des plans saturés.

Un plan sursaturé est un plan qui comporte moins d'essais que de coefficients à déterminer dans le modèle mathématique.

II.4.3. Plans complets à trois niveaux

S'il y a deux facteurs prenant chacun trois niveaux, il faut exécuter 9 essais, ce plan est noté 32. S'il y a trois facteurs prenant chacun trois niveaux (plan 33), il faut exécuter 27 essais, ce qui commence à faire beaucoup.

C'est la raison pour laquelle les plans fractionnaires correspondants sont introduits qui portent le nom de carrés latins.

II.4.4. Carrés latins

Les carrés latins sont des plans pour étudier 3 facteurs prenant chacun 3 niveaux. 9 essais sont réalisés au lieu de 27 pour le plan complet. Ce sont des plans factionnaires 33^{-1}.

La disposition des points expérimentaux est telle que tous les niveaux sont représentés et qu'il n'y a pas de répétition. Ces plans sont souvent utilisés pour les variables discrètes et le modèle mathématique est souvent un modèle sans interaction.

II.5. Les plans pour surfaces de réponse

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues.

II.5.1. Les plans composites

Un plan composite est constitué de trois parties :

1. Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux.
2. Au moins un point expérimental situé au centre du domaine d'étude.
3. Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs.

La Figure (1) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan 22. Le point E est le point central qui peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux qui forment ce que l'on appelle le plan en étoile. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés et il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnues.

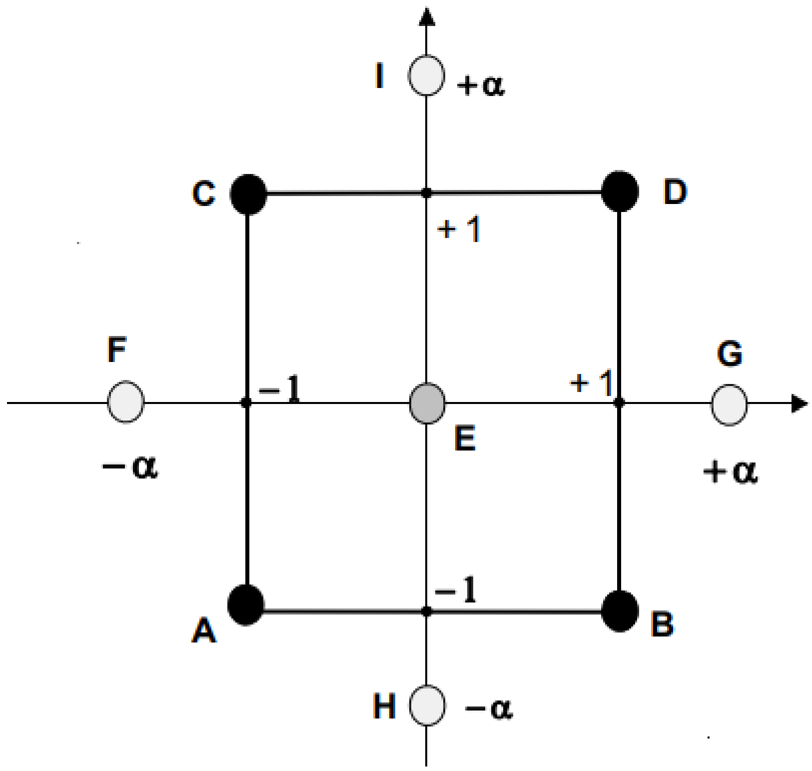

Figure1 : plan composite pour deux facteurs

II.5.2. Les plans de Box-Behnken

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube**(figure 2).** Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre. Les plans de Box-Behnken répondent à un critère d'optimisation particulier :

L'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hyper sphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le critère d'isovariance par rotation. Le plus connu des plans de **Box-Behnken** est celui qui permet d'étudier trois facteurs

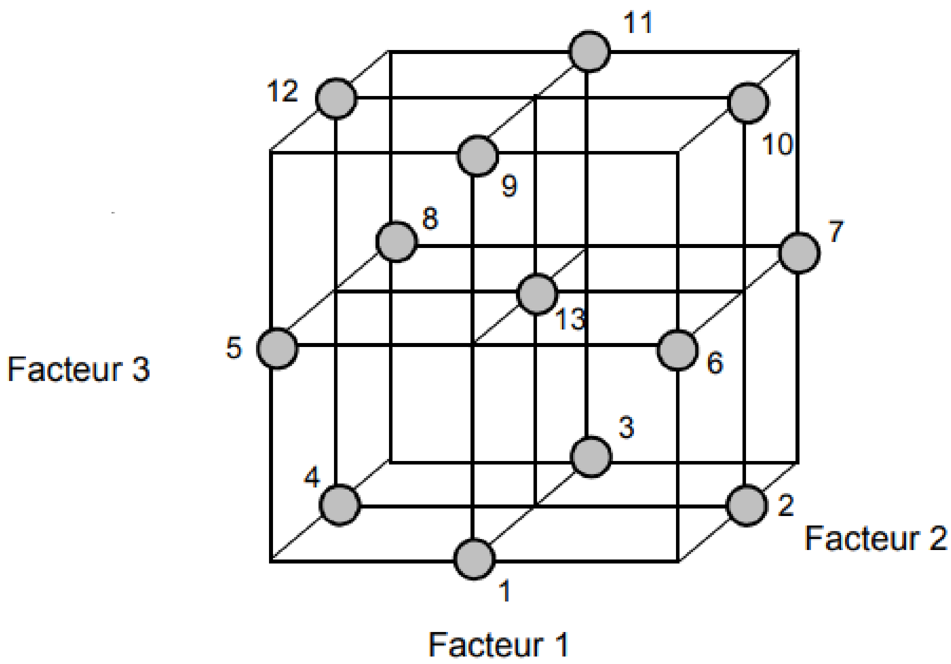

Figure 2 : Les plans de Box-Behnken

II.6. Les plans de mélanges

Les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%.

Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélanges sont traités à part.

Les plans de mélanges sont aussi caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants :

1. La contrainte fondamentale des mélanges

Les mélanges sont également caractérisés par des contraintes : contraintes basses, contraintes hautes ou contraintes relationnelles.

Si l'on note par x_i la teneur en constituant i, la somme des teneurs de tous les constituants du mélange satisfait la relation (**Eq 5)** :

$$\sum_{i=n}^{i=n} X_I = 100 \qquad \textbf{(Eq5)}$$

Si, au lieu d'utiliser les pourcentages, on ramène la somme des teneurs des différents constituants à l'unité on a (**Eq 6**) :

(Eq6)

$$\sum_{i=n}^{i=n} X_I = 1$$

Cette relation s'appelle la contrainte fondamentale des mélanges. Les représentations géométriques des plans de mélanges sont différentes de celles utilisées pour les plans d'expériences classiques et les modèles mathématiques sont eux aussi profondément modifiés.

2. Représentation géométrique des mélanges

On utilise un triangle équilatéral pour représenter les mélanges à trois composants. Les produits purs sont aux sommets du triangle équilatéral. Les mélanges binaires sont représentés par les côtés du triangle. Par exemple, le côté gauche du triangle (**Figure 3)** représente les mélanges composés uniquement des produits A et B.

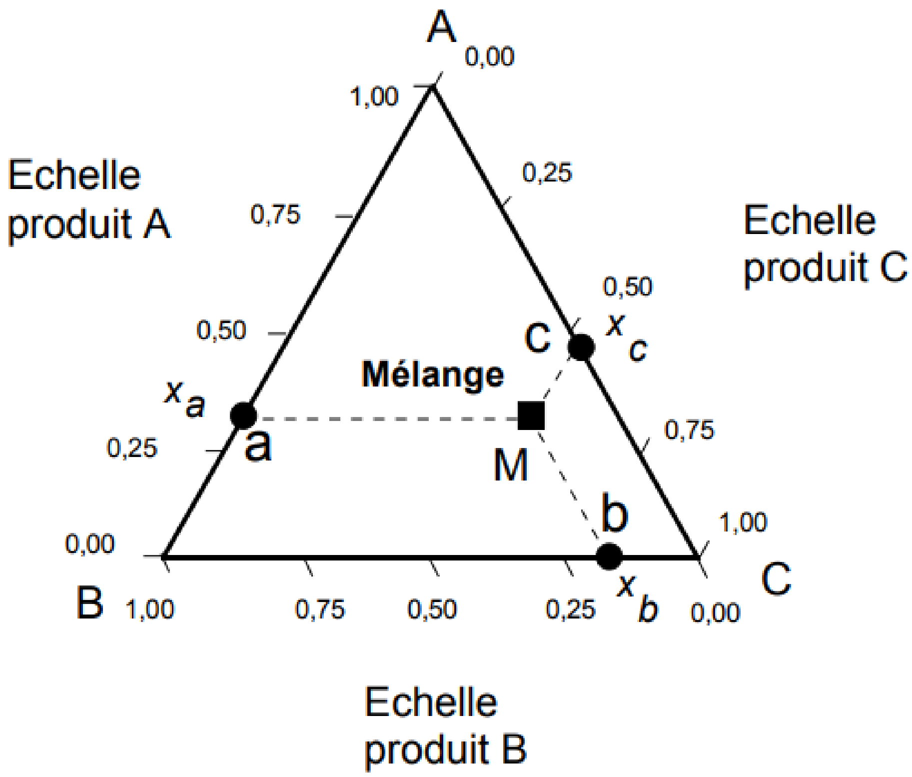

Figure 3 : Représentation géométrique des mélanges.

3. Emplacement des points expérimentaux

Il existe plusieurs manières de disposer les points expérimentaux dans le domaine d'étude (Figure 4) :

1. plans de mélanges en réseaux (Simplex lattice designs) :
2. plans de mélanges centrés (Simplex-Centroid Designs) ;
3. Plans de mélanges centrés augmentés (Augmented Simplex-Centroid Designs).

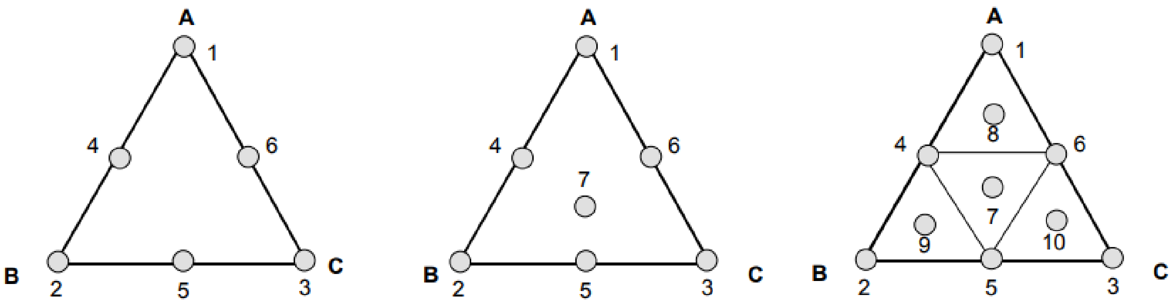

Figure 4: Plan de mélanges en réseaux (à gauche), plan de mélanges centrés (au milieu), plan de mélanges centrés augmentés (à droite).

4. Modèles mathématiques des mélanges

La contrainte fondamentale des mélanges fait disparaître la constante et les termes du second degré se réduisent aux termes rectangles. Pour trois composants, le modèle du premier degré est donc **(Eq7)** :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad \text{(Eq7)}$$

Et pour le second degré :

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Plus le degré du modèle est élevé, plus il faut réaliser de points d'expériences pour pouvoir déterminer tous les coefficients.

Ces coefficients sont calculés à partir de la relation de régression **(Eq 8)** :

$$\hat{b} = (\acute{X}X)^{-1}\acute{X}y \qquad \textbf{(Eq 8)}$$

II.7. Les logiciels de plans d'expériences

La construction des plans d'expériences est souvent facile et il suffit de choisir parmi les matrices déjà publiées. Mais, il importe que le plan soit adapté à l'étude et non pas l'inverse. Il y a donc des situations où il faut absolument tailler un plan sur mesure.

Les logiciels de plan d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire les plans sur mesures. En particulier, les plans de mélanges et les plans avec contraintes sur le domaine d'étude nécessitent l'usage d'un logiciel pour construire le plan le mieux adapté à l'étude **(Tableau II).**

Tableau II. Les logiciels de plan d'expériences.

JMP	**http://WWW.jmpdiscovery.com**
Minitab	**http://WWW.miniab.fr**
Statistica	**http://WWW.intesoft.com/produits/tech/statistica**
Statgraphics	**http://WWW.sgmaplus.fr**
Unscrambler	**http://WWW.camo.no**
Pirouette	**http://WWW.infometrix.com**
Modde	**http://WWW.umtrics.com**

Remarque : généralement, la réalisation d'un plan d'expérience exige une préparation soignée et s'effectue en respectant les étapes suivantes :

1. Description de l'étude.
2. Définition des objectifs de l'étude.
3. Choix des réponses.
4. Etablissement de la liste des facteurs influents.
5. Choix du domaine de variation des facteurs.
6. Etablir la liste de l'ensemble des contraintes si possible.
7. Choix et construction du plan d'expériences.
8. Expérience aux bornes du domaine d'étude.

9. Eviter les confusions d'effet en recherchant l'orthogonalité entre des facteurs.
10. Utiliser les logiciels de construction de plans d'expériences quand cela est possible.
11. Validation statistique du modèle postulé.
12. Interprétation des résultats.

Conclusion de l'étude.

En conclusion, L'application des plans d'expérience pour l'optimisation des méthodes permettra non seulement de trouver les niveaux de facteurs qui répondront le plus adéquatement au problème analytique rencontré, mais Il fournira également un outil pour obtenir l'optimisation robuste de la méthode analytique ; En effet, la surface de réponse permettra de trouver une région dans le domaine expérimental où de légères modifications délibérées des paramètres n'affectent pas les réponses étudiées.