

REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUÉE

G. E. P. BOX

Plan statistique dans l'étude des méthodes de l'analyse chimique

Revue de statistique appliquée, tome 3, n° 1 (1955), p. 43-56

http://www.numdam.org/item?id=RSA_1955__3_1_43_0

© Société française de statistique, 1955, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « *Revue de statistique appliquée* » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

PLAN STATISTIQUE DANS L'ÉTUDE DES MÉTHODES DE L'ANALYSE CHIMIQUE

par

G. E. P. BOX

Imperial Chemical Industries Ltd

Lors du congrès international de chimie analytique (Oxford, 1952), plusieurs communications sur les applications et la méthode statistique dans la recherche chimique ont été présentées (MM. Box, Martin, Youden).

« The Society for Analytical Chemistry » a bien voulu nous autoriser à reproduire en traduction française la communication de M. Box publiée dans « The Analyst », 1952, 77, p. 879-891. Cette communication a été aussi publiée dans « Proceedings of the International Congress on Analytical Chemistry », Oxford, 1952, p. 323-355, publiés par MM. W. Hiffner and Sons Ltd Cambridge.

L'objet de cette étude est de discuter l'application des principes des plans d'expériences aux méthodes de recherche de l'analyse chimique. Les recherches qui y sont envisagées sont celles dans lesquelles l'expérimentateur se propose d'étudier les effets des variations contrôlées de certaines variables telles que la concentration des réactifs, la température... d'une manière générale, ces variables expérimentales seront appelées **facteurs** et les valeurs particulières de la concentration, de la température... envisagées dans l'expérience seront appelées **niveaux de ces facteurs**.

L'organisation rationnelle de telles expériences est dans une certaine mesure semblable à la préparation d'opérations militaires en ce sens que l'on doit y envisager deux types de problèmes correspondant aux problèmes tactiques et aux problèmes stratégiques. A ces deux points de vue, l'étude de ces questions doit être adaptée aux conditions particulières présentes.

Les caractères particuliers que l'on rencontre généralement dans l'analyse chimique sont que :

- a) - l'erreur expérimentale est petite
- b) - l'information obtenue est progressive

Par information progressive, nous voulons dire que le résultat de chaque expérience isolée ou de chaque groupe d'expériences est connu avant que l'on en réalise de nouvelles et peut, par conséquent, être utilisé avant de décider comment on procédera ultérieurement. Ces circonstances favorisent la réalisation de groupes suffisamment denses d'expériences, l'importance de ces groupes étant suffisante pour permettre d'en tirer des conclusions valables sans toutefois mettre obstacle aux possibilités de manœuvre de l'expérimentateur.

Le problème tactique consiste à rechercher le meilleur arrangement, le meilleur plan pour chaque groupe particulier d'expérience, le problème stratégique consistant alors à rechercher de quelle manière l'information fournie par ce groupe d'expériences peut être utilisée pour conduire au résultat cherché.

Deux types de recherches intéressant le chimiste analyste seront étudiés :

- a) - celles qui ont pour but de déterminer la sensibilité de la méthode d'analyse à des modifications de la technique utilisée.

- b) - celle dont le but est de déterminer les conditions dans lesquelles la variable soumise à l'observation (par exemple, la quantité obtenue d'un produit en fin de réaction) est maximum

Les problèmes qui se présentent dans le premier type de recherche sont surtout sur le plan tactique et concernent l'organisation des groupes d'expériences susceptibles de donner le maximum d'information. A ce point de vue, les deux problèmes présentent des ressemblances marquées.

Dans la présente note, on examinera quelques aspects du premier type de recherche, suivis d'une brève étude de la stratégie qui peut être employée pour traiter les problèmes du second type.

MÉTHODES D'ORGANISATION RATIONNELLE DU PLAN EXPÉRIMENTAL

Les recherches impliquant l'observation des variations d'un résultat observé en fonction des variations dans le niveau des facteurs se rencontrent dans la plupart des domaines de la recherche scientifique. On admet souvent que de telles expériences doivent toujours être conduites de manière à étudier séparément chaque facteur, tous les autres facteurs étant maintenus constants. Cette méthode convient évidemment lorsque l'expérimentateur se propose de préciser l'effet de chaque facteur uniquement pour un ensemble particulier de niveaux des autres facteurs.

La conclusion plus large qui en est généralement tirée - à savoir que des effets analogues seraient obtenus pour d'autres ensembles de niveaux de ces derniers facteurs - implique l'hypothèse supplémentaire, souvent non vérifiée, que les facteurs se comportent indépendamment. D'ailleurs, même si cette hypothèse est justifiée, on peut montrer que, toutes choses égales d'ailleurs, la méthode qui consiste à étudier un seul facteur à la fois est moins efficace que ne le sont d'autres techniques.

Il arrive souvent que l'on ne peut admettre l'hypothèse d'une action indépendante des facteurs. On peut en citer des exemples évidents : ainsi l'effet d'une variation de concentration d'un réactif sera souvent différent pour différentes concentrations d'un autre réactif ou à différentes températures. Lorsque les facteurs ne se comportent pas de manière indépendante, on dit qu'il y a interaction : pour préciser la nature d'une **interaction**, il est nécessaire de déterminer l'effet de chaque facteur pour diverses conditions des autres facteurs.

La manière la plus simple de réaliser cela est d'utiliser ce que l'on nomme un **plan factoriel** dans lequel un certain nombre de niveaux différents sont choisis pour chaque facteur, toutes les combinaisons de ces différents niveaux de facteurs étant alors expérimentées.

Si le nombre des facteurs ou le nombre des niveaux des facteurs est élevé, une telle méthode pourrait exiger un nombre prohibitif de déterminations séparées. Heureusement, cependant, on peut employer des plans d'expérience dans lesquels on ne fait appel qu'à une partie du plan total, mais qui conservent une part importante des avantages des plans factoriels. Avant de discuter ces plans factoriels partiels, il nous faut considérer le plan factoriel complet. Pour la simplicité de l'exposé, nous nous contenterons d'étudier un plan factoriel dans lequel chaque facteur n'intervient qu'à deux niveaux.

Un exemple de plan factoriel

Dans l'exemple ci-après, on se propose d'étudier les effets des modifications que l'on peut apporter à une méthode d'analyse chimique. Le but de cet exemple est de montrer ce qu'est un plan factoriel et d'exposer la méthode d'analyse statistique des résultats. L'étude de la signification chimique des résultats trouvés, qui nécessiterait une discussion de l'ensemble des expériences dont l'exemple ci-après n'est qu'une petite partie, ne sera pas envisagée.

La méthode envisagée avait pour but d'obtenir un certain précipité à partir de l'action de soude, ce précipité étant ensuite lavé et filtré, puis séché jusqu'à

obtention d'un poids restant constant. Ce poids de produit, exprimé en pourcentage d'une quantité théorique est appelé dans ce qui suit **produit brut**. La pureté de ce produit brut était alors déterminée par titration à l'acide. Le produit brut multiplié par le pourcentage de pureté donnait le résultat en produit pur ou **produit final**. Les résultats donnés sont exprimés en % d'une certaine valeur de comparaison (**ou contrôle**) de telle sorte que l'on trouve des pourcentages supérieurs à 100.

On se proposait d'étudier l'effet de quatre facteurs sur les résultats de l'analyse, chacun de ces quatre facteurs étant étudié à deux niveaux, ainsi qu'il est indiqué ci-après :

Facteur		Niveau	
A	Quantité d'alcali	Normal	Excès
B	Vitesse d'addition de l'alcali	Lent	Rapide
C	Température de filtration	Chaud	Froid
D	Intensité du lavage du précipité	Normal	Excès

Les termes : normal, excès, ..., sont employés ici pour simplifier le langage dans ce qui suit ; dans l'expérience réelle, les niveaux des facteurs étaient évidemment définis avec précision et contrôlés. Par exemple, la filtration à chaud était effectuée à 60° C et la filtration à froid effectuée à 20°.

Le plan factoriel comprenant $2^4 = 16$ combinaisons de ces 4 facteurs, chacun à deux niveaux est donné dans le Tableau I ainsi que pour chaque cas le produit brut, la pureté et le produit final

TABLEAU I-
Plan factoriel / Niveau des facteurs et résultats observés

Facteurs	Niveau des facteurs							
A (quantité d'alcali)	normal							
B (vitesse d'addition)	lent				rapide			
C (température de filtration)	chaud		froid		chaud		froid	
D (lavage)	N ⁽¹⁾	E ⁽¹⁾	N	E	N	E	N	E
Produit brut	101,7	101,2	102,5	101,8	101,3	100,0	102,7	101,0
Pureté	99,1	98,8	99,2	99,0	96,4	97,2	94,9	95,4
Produit final	100,8	100,0	101,7	100,8	97,7	97,2	97,5	96,4
Numéro de l'expérience	1	2	3	4	5	6	7	8

Facteurs	Niveau des facteurs							
A (quantité d'alcali)	Excès							
B (vitesse d'addition)	lent				rapide			
C (température de filtration)	chaud		froid		chaud		froid	
D (lavage)	N	E	N	E	N	E	N	E
Produit brut	101,3	100,5	102,1	101,6	101,4	99,6	102,2	100,6
Pureté	99,2	99,1	99,1	99,0	96,3	97,2	94,8	95,6
Produit final	100,5	99,6	101,2	100,6	97,6	96,8	96,9	96,2
Numéro de l'expérience	9	10	11	12	13	14	15	16

(1) - N : Normal - E : excès de lavage

Effets principaux :

Le plan factoriel permet un examen très complet des effets des facteurs et de leurs interactions. Considérons, par exemple, l'effet du facteur D et portons, pour l'instant, notre attention sur le produit brut. Une estimation de l'effet de ce facteur (lavage normal remplacé par excès de lavage), toutes choses égales d'ailleurs en ce qui concerne les autres facteurs, est donnée par la différence des résultats des expériences (2) et (1), c'est-à-dire par

$$101,2 - 101,7 = - 0,5$$

Une seconde estimation de cet effet, dans des conditions comparables (mais différentes), en ce qui concerne les autres facteurs, est donnée par la différence des résultats des expériences (4) et (3), c'est-à-dire par

$$101,8 - 102,5 = - 0,7$$

Au total, l'effet de ce facteur peut être estimé huit fois, en utilisant les différences (2) - (1), (4) - (3) , (16) - (15).

On voit que chacune des 16 expériences a donné son information sur cet effet. La moyenne de ces huit différences est appelée l'**effet principal** du facteur D et peut être désignée par la lettre correspondante D.

De la même manière, on peut obtenir huit estimations séparées de l'effet du facteur C (filtration à chaud remplacée par filtration à froid), en calculant les différences (3) - (1), (4) - (2), (7) - (5) ... (16) - (14).

Leur moyenne donnera l'effet principal C. Le lecteur trouvera sans difficulté les huit comparaisons analogues qui peuvent être utilisées en ce qui concerne les facteurs B et A.

Etant donné que la moyenne des différences est la même que la différence des moyennes, il suffit, en pratique, de calculer la moyenne pour les huit préparations dans lesquelles le facteur considéré est à un certain niveau, la moyenne des huit préparations dans lesquelles ce facteur est à l'autre niveau, et de calculer la différence.

Procédant ainsi, on voit que - en ce qui concerne le produit brut - les effets principaux des quatre facteurs sont

A (alkali)	B (vitesse d'addition)
Excès - Normal	Rapide - lent
- 0,4 %	- 0,5 %
C (temps de filtration)	D (lavage)
Froid - Chaud	Excès - Normal
0,9 %	- 1,1 %

Par conséquent, l'excès d'alkali diminue le produit brut de 0,4 % ... Si les facteurs se comportent indépendamment, on voit que le plan factoriel permet d'estimer l'effet individuel de chacun des quatre facteurs avec la même précision que siles seize expériences avaient été faites en vue de l'étude de ce seul facteur.

Cependant, le plan factoriel fournit encore d'autres informations, car son emploi permet d'estimer non seulement les quatre effets principaux, mais aussi les **interactions** qui peuvent exister entre eux.

Interactions

Considérons, par exemple, l'interaction qui peut éventuellement exister entre les effets des facteurs C (température de filtration) et D (intensité du lavage).

Utilisant à nouveau les résultats relatifs au produit brut, on voit que les seize valeurs individuelles peuvent être groupées en quatre tables 2 x 2 (voir tableau II). Dans chacun de ces tableaux, les conditions relatives aux deux autres

facteurs A et B sont fixées de telle sorte que les valeurs à l'intérieur de chaque tableau sont directement comparables et que l'effet d'interaction dans l'ensemble peut être calculé à partir des moyennes de C et D pour les quatre combinaisons possibles de A et B. Ces valeurs moyennes sont données dans le petit tableau intitulé "Comparaison des moyennes".

L'étude du tableau des moyennes montre que dans cet exemple particulier, il n'y a aucune manifestation de l'existence d'une interaction entre C et D. En effet, si l'on s'en tient à la précision donnée par une seule décimale, l'effet obtenu en remplaçant la filtration à chaud par une filtration à froid est le même quelle que soit l'intensité du lavage (normal ou en excès) : dans les deux cas, on constate une augmentation de 1 % dans le produit brut. De même, l'effet obtenu en remplaçant un lavage normal par un lavage en excès réduit le produit brut de 1,1 %, que la filtration soit effectuée à chaud ou à froid.

Cette interaction, que l'on désigne par CD, peut être estimée numériquement en calculant : Effet de C au niveau supérieur de D - Effet de C au niveau inférieur de D et en divisant par 2. Le même résultat peut être obtenu en permutant C et D. Par conséquent :

$$CD = 1/2 \left[(101,3 - 100,3) - (102,4 - 101,4) \right] = 0$$

cette expression pouvant encore s'écrire :

$$CD = 1/2 \left[(101,3 + 101,4) - (100,3 + 102,4) \right]$$

La valeur numérique de l'interaction est donc donnée par la différence des moyennes des deux diagonales du tableau d'interaction.

De nouveau, on voit que l'estimation de cette interaction utilise l'ensemble des seize résultats : c'est encore une comparaison de la moyenne de huit résultats à la moyenne des huit autres.

On peut de la même manière préparer des tableaux montrant la nature des interactions pouvant être envisagées entre les autres paires de facteurs. Au total, il y a six effets de cet espèce (appelés interactions à deux facteurs ou du premier ordre), que l'on notera AB, AC, BC, BD, CD.

TABLEAU II-

Etude de l'interaction entre les facteurs C et D (en ce qui concerne le produit brut)

<u>Comparaison des résultats individuels</u>											
		normal				excès					
		lent		rapide		lent		rapide			
		chaud	froid	chaud	froid	chaud	froid	chaud	froid		
A (quantité d'alcali)											
B (vitesse d'addition)											
C (température de filtration)											
D (lavage) {		Excès		101,2	101,8	100,0	101,0	100,5	101,6	99,6	100,6
		Normal		101,7	102,5	101,3	102,7	101,3	102,1	101,4	102,2
<u>Comparaison des moyennes</u>											
Lavage {		Température de filtration									
		chaud				froid					
		Excès		Normal		Excès		Normal			
				100,3		101,3					
				101,4		102,4					

ABC, ACD, BCD. Enfin, on peut encore considérer l'interaction entre quatre facteurs (ou du troisième ordre) désignée par ABCD. L'estimation de chacun de ces effets résultera toujours d'une comparaison d'un certain groupe de huit résultats au groupe des huit autres, faisant ainsi appel à l'ensemble des expériences.

On peut assez généralement admettre que les interactions du deuxième ordre ou d'ordre plus élevé sont négligeables et peuvent être ignorées. Les comparaisons qui leur correspondent peuvent alors être utilisées pour obtenir une estimation de l'**erreur expérimentale** qui sera définie ci-après :

Erreur expérimentale

On vient déjà de voir qu'un gain appréciable d'efficacité et de clarté est obtenu par l'emploi d'un plan factoriel, même si l'on se contente d'un simple examen des moyennes et des tableaux d'interaction ainsi qu'il a été fait ci-dessus.

La valeur de la méthode s'accroît si l'on associe au plan factoriel une analyse statistique des résultats. L'exposé détaillé de cette méthode d'analyse statistique des expériences factorielles a été présenté par YATES (1). Dans cette note, nous nous contenterons d'en envisager les idées générales, illustrées par l'exemple considéré.

L'objet essentiel de cette analyse statistique est de distinguer les effets constatés qui sont vraisemblablement réels de ceux qui peuvent être expliqués de manière plausible, comme pouvant provenir de l'erreur expérimentale ou de fluctuations aléatoires.

Dans la terminologie statistique, les effets du premier type sont dits **statistiquement significatifs**, les autres étant **non statistiquement significatifs**.

L'emploi d'une telle technique nous assure que les conclusions de l'expérimentateur sont **probablement** fondées et lui économise la peine de consacrer de vains efforts d'ingéniosité à expliquer des effets qui, très probablement, n'existent pas.

La technique de cette méthode d'analyse, due à FISHER (2,3), est appelée **analyse de la variance**.

Le principe essentiel de cette méthode est le suivant : Considérons les seize observations relatives au produit brut : 101,7; 101,2 100,6. Leur moyenne est 101,3 et les écarts à partir de cette moyenne 0,4; -0,1;; -0,7. Une mesure de la variabilité des résultats est obtenue en calculant la somme des carrés de ces écarts soit $0,16 + 0,01 + \dots + 0,49 = 11,17$ (En conservant deux décimales à la moyenne, dont la précision est plus grande que celle des valeurs individuelles, un calcul plus précis donne 11,14, valeur qui sera utilisée ci-après)

Cette dernière quantité est désignée brièvement sous le nom de somme des carrés. Elle caractérise la variabilité dans l'ensemble des seize valeurs. Elle est associée à 15 degrés de liberté. Le nombre des degrés de liberté est le nombre des comparaisons indépendantes qui peuvent être faites entre les résultats (tous les écarts ci-dessus étant liés par le fait que leur somme est nulle).

Cette somme totale des carrés peut maintenant être décomposée en sommes composantes de carrés respectivement associées aux quinze comparaisons d'effets qui peuvent être envisagées (quatre effets principaux, six interactions à deux facteurs, quatre interactions à trois facteurs, une interaction à quatre facteurs). Chaque effet peut être calculé à partir d'une unique comparaison entre deux groupes de huit résultats et correspond alors à un seul degré de liberté.

Par ailleurs, on peut démontrer que chacune des composantes de la somme des carrés, correspondant aux quinze effets individuels fournit une estimation de la quantité $4E^2 + \sigma^2$, où E est l'effet réel (c'est-à-dire le vrai effet principal ou le vrai effet d'interaction) et σ est l'écart-type de l'erreur expérimentale.

Si un effet particulier peut être considéré comme négligeable, le terme correspondant de l'analyse de variance fournira une estimation de σ^2 , **variance** de l'erreur expérimentale. Ainsi, si l'on admet que les interactions entre trois et quatre facteurs sont négligeables, la moyenne des sommes de carrés corres-

pondantes donnera un **carré moyen** (obtenu en divisant la somme des carrés par le nombre correspondant de degrés de liberté) qui fournira une estimation de la variance σ^2 de l'erreur expérimentale, estimation basée sur $4 + 1 = 5$ degrés de liberté.

La réalité des autres effets peut alors être jugée en comparant les carrés correspondant à ces effets à ce **carré moyen résiduel** (variance résiduelle).

Il y a lieu de noter que si certaines des interactions d'ordre 2 et 3 ne sont pas petites, le carré moyen résiduel tend à surestimer l'erreur. Ceci conduit l'expérimentateur à être trop pessimiste plutôt que trop optimiste en ce qui concerne la réalité des effets. Dans la pratique, l'expérimentateur aura souvent une assez bonne notion de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale qui peut être envisagé dans une situation donnée et cette connaissance jointe à l'examen des grandeurs individuelles des interactions d'ordre élevé lui permettra généralement de voir quelles sont celles des interactions d'ordre supérieur qui peuvent être réelles.

Une estimation indépendante de l'erreur peut évidemment être toujours obtenue par répétitions des expériences, mais ceci sera rarement essentiel.

On trouvera dans le tableau III l'analyse de variance ainsi obtenue pour le produit brut, la pureté et le produit final.

Si l'on considère en particulier l'analyse de variance pour le produit brut, on voit que le carré moyen résiduel (variance résiduelle) est égal à 0,03, soit un écart-type égal à 0,17 pour l'erreur expérimentale.

Si l'on compare à cette variance les valeurs obtenues des carrés moyens, on voit que ces valeurs sont grandes pour A, B, et BD et très grandes pour C et D, tandis que tous les autres effets sont petits et d'une grandeur comparable à celle de la variance résiduelle.

TABLEAU IIIa
Analyse de la variance
(la signification des astérisques est indiquée dans le texte)

Effet	Degrés de liberté	Carrés Moyens (variance)		
		Produit brut	Pureté	Produit final
A	1	0,53 **	0,01	0,47 **
B	1	0,95 **	38,13 ***	52,20 ***
C	1	3,52 ***	2,48 ***	0,08
D	1	4,95 ***	0,33 **	2,48 ***
AB	1	0,02	0,01	0,00
AC	1	0,00	0,01	0,01
AD	1	0,02	0,03	0,01
BC	1	0,05	2,64 ***	2,03 ***
BD	1	0,95 *	0,86 ***	0,00
CD	1	0,00	0,01	0,08
Résiduel	5	0,03	0,01	0,02
Total	15	11,14	44,50	57,46

TABLEAU IIIb
Effets principaux et Interactions

I. - EFFETS PRINCIPAUX

	Produit brut	Purété	Produit final
A (quantité d'alcali)	- 0,4**	0,1	- 0,3**
B (vitesse d'addition)	- 0,5**	- 3,1***	- 3,6***
C (température de filtration)	0,9***	- 0,8***	0,1
D (lavage)	- 1,1***	0,3**	- 0,8***

II. - INTERACTIONS

		Produit brut		Pureté		Produit final	
		C		C		C	
		chaud	froid	chaud	froid	chaud	froid
B	Rapide	100,6	101,6	96,8	95,2	97,3	96,8
	Lent	101,2	102,0	99,1	99,1	100,2	101,1
				***		***	
		Produit brut		Pureté		Produit final	
		D		D		D	
		normal	excès	normal	excès	normal	excès
B	Rapide	101,9	100,3	95,6	96,4	97,4	96,7
	Lent	101,9	101,3	99,2	99,0	101,1	100,3
		***		***			

Une étude théorique, basée sur des hypothèses assez généralement acceptables, permet de calculer la valeur que le rapport de la variance (due à un certain effet) à la variance résiduelle doit dépasser pour que l'on puisse affirmer avec un certain degré de confiance que l'effet constaté n'est pas dû au hasard. Ce rapport d'une variance particulière à la variance résiduelle, appelé rapport des variances, constitue ce que l'on appelle le test F.

Les tables de la distribution de F - que l'on trouve dans tous les manuels modernes - montrent que dans le cas présent, où la variance moyenne correspondant à un effet donné a un degré de liberté et la variance résiduelle, cinq degrés de liberté, des valeurs de F dépassant 6,6 - 16,3 - et 47,0 ne se présenteront sous l'effet du hasard qu'avec des fréquences respectives de 5 %, 1 % et 0,1 %

En conséquence, nous pouvons dire que l'effet A est significatif au niveau 1 % : le rapport 0,53/0,03 étant supérieur à 16,3, mais inférieur à 47, la pro-

babilité que son arrivée soit due au hasard et non à un effet réel est inférieure à 1 %. Le caractère significatif à ces divers niveaux d'un résultat observé est indiqué dans le Tableau III par un, deux ou trois astérisques respectivement. En pratique, le niveau 5 % est généralement accepté comme indiquant que le résultat constaté est vraisemblablement réel, les niveaux 1 % et 0,1 % impliquant un degré de certitude de plus en plus grand.

Interprétation des résultats

L'analyse de variance ainsi conduite indique à l'expérimentateur quels sont ceux des effets constatés qui sont vraisemblablement réels et doivent donner lieu à une interprétation technique.

La nature des effets principaux et des effets d'interaction est mise en évidence dans les deux Tableaux III_b (différences moyennes et tableaux 2 x 2) qui font suite au tableau d'analyse de variance.

Le facteur A (quantité d'alcali) qui ne donne lieu à aucune interaction avec les autres facteurs est interprété à partir du seul tableau des effets principaux qui conduit à la conclusion suivante :

I. - L'addition d'un excès d'alcali donne lieu à une légère diminution du produit brut, sans variation significative de la pureté et, par conséquent, à une légère diminution de produit final.

L'examen du Tableau III_a montre que l'effet de beaucoup le plus important est la perte notable de pureté qui accompagne une addition rapide d'alcali. Cependant, compte tenu de l'existence des interactions BC et CD, cet effet ne peut être convenablement interprété qu'après avoir étudié les tableaux d'interactions.

II. - B et C - On voit que dans le cas d'une addition lente de l'alcali, le résultat en produit brut est élevé ainsi que son degré de pureté.

Dans ces circonstances, la substitution d'une filtration à froid à la filtration à chaud entraîne une moindre perte de solution et un résultat plus élevé de produit brut de même pureté et, par conséquent, un résultat final plus grand de produit pur.

Dans le cas d'une addition rapide de l'alcali, le résultat en produit brut est inférieur et sa pureté très diminuée. La substitution d'une filtration à froid à la filtration à chaud a encore pour conséquence une moindre perte de produit brut, mais le produit obtenu alors est moins pur et le résultat final est alors qu'avec l'addition rapide d'alcali, la filtration à froid n'entraîne pas d'amélioration dans l'obtention du produit pur.

III. - B et D - L'excès de lavage entraîne une perte de produit brut, mais en raison de la différence de solubilité entre le produit et les impuretés, l'effet de cet excès de lavage est moins prononcé pour le produit plus pur obtenu en cas d'addition lente que pour le produit moins pur obtenu en cas d'addition rapide.

Cet effet différentiel est compensé par l'augmentation de pureté du dernier produit lorsqu'on a utilisé un lavage en excès. En conséquence, pour le produit final, l'effet de l'interaction n'apparaît plus.

De ce qui précède, il résulte que les circonstances favorables sont caractérisées par :

- une quantité normale d'alcali
- une addition lente de l'alcali,
- une filtration à froid
- un lavage normal

En particulier, il est très important de contrôler la vitesse d'addition de l'alcali : des pertes importantes d'environ 3 à 4 % étant possibles si l'alcali est ajouté trop rapidement.

PLANS FACTORIELS INCOMPLETS

On peut montrer que, quel que soit le plan expérimental adopté, il faut au moins autant d'expériences qu'il y a d'effets à estimer.

Ainsi, dans les expériences envisagées ci-dessus, il faut au moins seize observations pour estimer la moyenne, les quatre effets principaux, les six interactions à deux facteurs, les quatre interactions à trois facteurs et l'interaction à quatre facteurs.

Cependant, ainsi qu'il a déjà été indiqué ci-dessus, on peut souvent admettre que les interactions à trois facteurs et plus sont négligeables, et même dans certains cas on pourra envisager des investigations dans lesquelles il est vraisemblable que les facteurs agissent de manière indépendante et ne pas tenir compte alors des interactions à deux facteurs. Dans de telles circonstances, on peut penser que le plan factoriel constitue un gaspillage d'efforts puisqu'il exige la réalisation d'expériences supplémentaires conçues pour déterminer des effets qui normalement sont négligeables.

Un tel argument ne s'applique pas dans des domaines tels que la biologie et l'agriculture où l'erreur expérimentale est élevée et où il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'observations pour déterminer les effets principaux avec une précision suffisante.

Même lorsque l'erreur expérimentale est faible - comme c'est le cas dans la plupart des recherches en analyse chimique - il est fréquemment précieux de pouvoir disposer d'un ensemble de comparaisons résiduelles pour estimer l'erreur expérimentale (ainsi qu'il a été fait ci-dessus).

Cependant, le nombre d'observations supplémentaires à réaliser, simplement en vue d'obtenir une estimation de l'erreur, doit être limité particulièrement dans certains cas où une estimation de l'erreur - suffisamment précise pour juger approximativement le caractère significatif ou non des effets - peut être obtenue à partir d'expériences précédentes.

Il y a lieu alors d'envisager des plans d'expériences qui - tout en conservant les avantages d'un plan factoriel - n'exigent qu'un plus petit nombre d'expériences et permettent de déterminer les effets principaux dans l'hypothèse où les autres effets d'interaction sont négligeables.

Une classe particulière de plans d'expériences satisfaisant à ces desiderata peut être appelée **plans factoriels incomplets**. Ces plans sont basés sur le principe factoriel, mais il n'utilisent qu'une certaine sélection du nombre total des combinaisons factorielles.

PLACKETT et BURMAN -(4)- ont mis au point des plans de ce type à deux niveaux à l'aide desquels, si tous les autres effets peuvent être négligés, 3, 7, 11 effets principaux peuvent être déterminés en utilisant seulement 4, 8, 12 observations. Chaque estimation est basée sur la comparaison d'une moitié des résultats avec l'autre moitié comme dans le plan factoriel complet. Ces plans d'expérience doivent être utilisés avec précaution, car il est rare qu'un nombre important de facteurs susceptibles de produire des effets appréciables puissent être supposés agir indépendamment. Cependant, ces plans trouvent leur applications dans des recherches ayant pour but de déceler quelque défaut provenant vraisemblablement d'une ou deux causes seulement parmi un grand nombre de causes possibles ayant été envisagées. A l'aide de ces plans, une expérience mettant en cause une variation systématique de tous ces facteurs peut être réalisée sans un nombre prohibitif d'observations.

Les plans d'expériences factoriels avec répétitions partielles proposés par FINNEY -(5,6)- qui sont assez étroitement liés à ces méthodes, sont peut être d'un plus grand intérêt. La nature de ces plans peut être illustrée en se reportant à nouveau aux expériences décrites ci-dessus.

Supposons qu'au lieu de l'ensemble des seize expériences du plan factoriel étudié, on ait seulement réalisé les huit expériences N° 1, 4, 6, 7, 10, 11, 13 et 16. Le plan ainsi considéré est appelé demi-réplique du plan factoriel complet. On voit que dans cet ensemble de huit expériences, chaque facteur apparaît quatre fois à l'un des niveaux et quatre fois à l'autre. Si l'on suppose que les

interactions à trois et quatre facteurs sont négligeables, on peut en déduire comme précédemment des estimations de l'effet principal de chacun des facteurs A, B, C, D, en calculant la différence entre le résultat moyen à un niveau et le résultat moyen à l'autre.

Dans cet ensemble, les valeurs ainsi déterminées sont

	Produit brut	Pureté	Produit final
A	- 0,4	0,0	- 0,4
B	- 0,4	- 3,0	- 3,4
C	0,9	- 0,8	0,1
D	- 1,2	0,4	- 0,8

Ces valeurs sont sensiblement les mêmes que celles déduites du plan factoriel complet (cf. Tableau III). Par conséquent, pour cet exemple particulier, les quatre effets principaux peuvent être estimés avec précision à partir de seulement huit des seize combinaisons factorielles.

Considérons maintenant les interactions à deux facteurs. On voit que chaque combinaison de paires de facteurs se présente deux fois dans les huit expériences retenues. Là encore, des tableaux 2×2 illustrent la nature des interactions. Ainsi, par exemple, les interactions AB et CD peuvent être obtenues en calculant les moyennes des résultats d'expériences présentés dans les tableaux ci-après :

		B				D	
		Lent	Rapide			Normal	Excès
A	Excès	(10)(11)	(13)(16)	C	Froid	(7)(11)	(4)(16)
	Normal	(1) (4)	(6) (7)		Chaud	(1)(13)	(6)(10)

Pour trouver les effets d'interaction, il y a lieu de calculer la différence entre les moyennes des diagonales du tableau. On voit, cependant, qu'exactement le même résultat sera inévitablement obtenu pour l'interaction AB et pour l'interaction CD, car chacune mesure la différence entre le groupe d'observations (6), (7), (10), (11) et le groupe (1), (4), (13), (16). Le plan d'expérience ne permet donc pas de distinguer un effet dû à l'interaction des facteurs A et B d'un effet dû à l'interaction des facteurs C et D.

La même difficulté se présentera en ce qui concerne AC et BD ou encore AD et BC. Ceci signifie que si nous essayons de calculer l'une quelconque des interactions à deux facteurs, nous obtiendrons, non pas une estimation de cet effet seul, mais une estimation de la somme d'une paire d'effets. Les deux effets ainsi liés sont dits réciproques l'un et l'autre.

Une telle situation pourrait être prévue, car entre les huit résultats, on ne peut faire que sept comparaisons indépendantes, quatre d'entre elles sont déjà utilisées pour estimer les effets principaux et les trois autres comparaisons mesurent les différences qui se trouvent partagées par paires entre les six interactions à deux facteurs.

Il en résulte, par conséquent, qu'un plan de cette espèce ne saurait permettre de déterminer sans ambiguïté la nature des interactions à moins d'hypothèses complémentaires. Par exemple, si des bases théoriques permettent d'admettre que le facteur A se comporte indépendamment des trois autres facteurs, les effets d'interaction pourraient être attribués aux trois effets ne dépendant pas de A, soit BC, BD et CD.

Dans un travail de recherche préliminaire, il peut être utile d'examiner les alternatives possibles en établissant les tableaux d'interaction appropriés pour chacun des groupes réciproques. Des connaissances chimiques préalables pourront quelquefois suggérer quel est l'effet dominant parmi les diverses combinaisons possibles. Evidemment, une étude ultérieure devra toujours être entreprise pour confirmer de telles conjectures.

Il existe de nombreux plans factoriels partiels susceptibles d'être utilisés. Ainsi, par exemple, il est possible de déterminer tous les effets principaux et toutes les interactions à deux facteurs pour une expérimentation impliquant cinq facteurs à deux niveaux, à partir de seize observations au lieu de trente-deux, sous réserve que l'on puisse faire l'hypothèse usuelle d'un effet négligeable des interactions d'ordre supérieur. Une excellente description de la construction de ces plans d'expérience a été donnée par DAVIES et HAY -(7)-

De nombreux autres types de plans peuvent quelquefois être utiles au chimiste, en particulier le carré latin qui est étroitement lié aux plans factoriels partiels étudiés ci-dessus.

Nous allons maintenant attirer l'attention des chimistes sur de récents développements dans un autre domaine, susceptibles aussi d'intéresser les techniciens de l'analyse chimique.

RECHERCHE D'UN MAXIMUM

Dans ce qui précède, nous avons étudié le problème de la détermination la plus efficace des effets d'un certain nombre de facteurs.

Un second problème étroitement lié, qui implique d'ailleurs le premier, consiste à rechercher empiriquement les niveaux auxquels il faut utiliser un ensemble de facteurs donnés pour obtenir un résultat maximum. Dans le domaine de la chimie analytique, le résultat à rendre maximum est souvent le pourcentage de récupération (ou rendement) d'un certain produit. BOX et WILSON -(8)- ont étudié récemment des méthodes permettant de traiter ce problème dans de bonnes conditions de précision en tirant parti des avantages des méthodes progressives.

Supposons qu'il s'agisse de rendre maximum le rendement d'une certaine réaction : si ce rendement ne dépend que de deux facteurs, par exemple, la température et la concentration, on peut représenter la relation entre la production et les deux facteurs par un modèle qui se présente comme une montagne construite sur une base rectangulaire. Deux côtés de cette base représenteront respec-

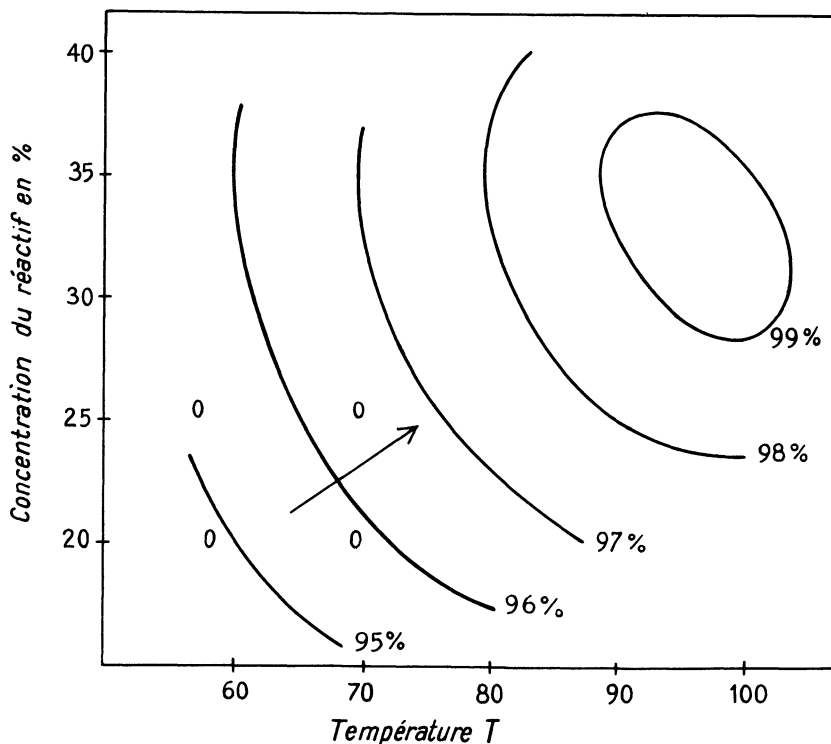


Fig. 1.- Représentation géométrique des résultats obtenus et plan factoriel d'expérience avec flèche montrant la direction de pente maximum.

tivement la température et la concentration, et la production correspondant à une valeur déterminée de chacun de ces deux facteurs sera représentée par la hauteur de la montagne au point de la base correspondant à ces niveaux des facteurs. On obtiendra ainsi la surface représentant la production en fonction des deux facteurs. La forme de cette surface peut encore être représentée dans un plan à l'aide des projections de ces courbes de niveau sur le plan de base (fig. 1)

Dans cette représentation à deux dimensions, les groupes d'expériences correspondant à diverses combinaisons des deux facteurs se présenteront comme des grappes de points. Le problème du plan expérimental est donc de choisir convenablement la forme de chaque grappe de manière à en tirer le maximum d'information. En particulier, les plans factoriels qui font appel à toutes les combinaisons d'un certain nombre de niveaux de facteurs se présenteront comme des ensembles rectangulaires, tel celui de la figure (deux niveaux des facteurs). D'autres combinaisons peuvent être utilement envisagées dans certains cas.

Il s'agit de trouver le sommet de la montagne. Théoriquement, ceci pourrait être réalisé en explorant tout le champ, mais une telle méthode exigerait un nombre prohibitif de mesures (particulièrement s'il y avait plus de deux facteurs). Au lieu de cela, la technique présentée utilise de petits groupes de mesures afin de déterminer localement la nature de la surface. Les résultats obtenus permettent de décider ce qu'il convient de faire ultérieurement.

La méthode comporte deux phases distinctes :

1. - Lorsque les conditions initiales de l'expérience sont loin du maximum, la région correspondante de la surface peut être assez souvent représentée par un plan. En étudiant la pente de ce plan, on peut calculer la direction suivant laquelle la production augmente le plus rapidement. Cette direction de pente maximum est perpendiculaire aux courbes de niveau (flèche de la figure 1). L'expérimentation suivante est poursuivie dans cette direction et cette technique est répétée de proche en proche. Les types de plans pouvant être utilisés pour déterminer les pentes de la surface sont les plans factoriels complets ou partiels. Dans une étude plus récente (9)-, on a envisagé de nouveaux plans présentant certains avantages et qui diffèrent du principe factoriel.
2. - Ce procédé de recherche de la plus grande pente contient sa propre limitation car l'approximation par un plan devient de moins en moins plausible à mesure que l'on monte sur la surface, la pente devient de plus en plus petite et la précision diminue.

De plus, la région cherchée peut admettre un seul sommet ou une ligne de crête, ou encore elle peut contenir un col qui ne correspond pas à un maximum. Il est important de pouvoir mettre en évidence de telles caractéristiques.

En particulier, une ligne de crête implique l'existence de régions différentes donnant lieu sensiblement au même résultat.

Il en résulte que s'étant déplacé aussi loin que possible en escaladant la surface, il y a lieu d'envisager un nouveau dispositif expérimental permettant de déterminer l'équation d'une surface courbe convenablement ajustée aux observations. Cette surface ajustée montre la nature et la position du sommet. De nouveaux plans d'expériences ont été mis au point qui permettent d'obtenir cette équation d'ajustement sans un nombre exagéré d'expériences, et des méthodes ont été proposées pour étudier cette équation de telle manière que la nature de la surface ajustée peut être déterminée même dans le cas d'un nombre important de facteurs rendant impossible une appréciation géométrique de la situation.

RÉFÉRENCES

- (1) - YATES F. The design and analysis of factorial experiments. Imperial Bureau of soil Science Technical Communication N° 35 - 1937.
- (2) - FISHER R. A. Statistical methods for research workers - Oliver and Boyd-Edinburgh - 1941
- (3) - FISHER R. A. The design of experiments - Oliver and Boyd - Edimburgh - 1942.
- (4) - PLACKETT R. L. and BURMAN J. P. - Biometrika - 1946 - 33 - 305.
- (5) - FINNEY D. J. - Ann. Eugen. Lond. - 1945 - 12 - 291.
- (6) - FINNEY- J. Agric. Sc. - 1946 - 36 - 184
- (7) - DAVIES O. L. and HAY W. A. - Biometrics - 1950 - 6 - 233.
- (8) - BOX G. E. P. and WILSON K. B. - Journal Royal Statistical Society B 1951 - 81.
- (9) - BOX G. E. P.-Biometrika - 1952 - 391.
- (10) - BOX G. E. P.-Biometrics - 1954 - 10 - 16.

Voir aussi dans les ouvrages français :

- VESSEREAU - Méthodes statistiques en biologie et agronomie - Baillière - Paris.