

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Sécurité Environnementale et Alimentaire

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INDICES DE
RETENTION EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE**

Par

Madame Leila MESSADI – LOURICI

DIRECTEUR DE THESE : Djelloul MESSADI Professeur UBM-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Rachid MERDES Professeur U. Guelma

EXAMINATEURS : Salima ALI-MOKHNACHE Professeur UBM-Annaba

Mohamed ABDAOUI Professeur U. Guelma

Ali TAHAR Professeur UBM-Annaba

30 juin 2004

REMERCIEMENTS

Le travail que nous présentons a été réalisé au laboratoire de Sécurité Environnementale et Alimentaire, précédemment désigné Laboratoire Pollution, sous la direction de Monsieur le Professeur D. MESSADI, à qui nous devons notre formation en chromatographie.

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur A. TAHAR pour son aide en statistique et Madame le Docteur S. ALI-MOKHNACHE pour ses avis très critiques et son soutien tout au long de ce travail.

Toute notre gratitude va également à Messieurs les Professeurs M. ABDAOUI et R. MERDES pour toutes les critiques et remarques judicieuses dont ils nous ont fait part et pour avoir accepté, le premier, de participer à notre jury et, pour le second, de le présider.

Enfin nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur M.L. SOUCI pour la bonne atmosphère de travail qu'il a su créer, et nous remercions tous les camarades de Labo pour les encouragements.



LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
III.1	Résultats obtenus en rapportant les phtalates à des paraffines normales de référence: C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C22, C26, C28 et en utilisant un lissage par courbe de Bézier.	92
III.2	Résultats obtenus en rapportant les phtalates à des paraffines normales de référence à nombre impair d'atomes de carbone et en utilisant une B-spline d'ordre 1.	95
IV.1	Nature et symbole des plastifiants utilisés. La température d'ébullition est donnée sous la pression normale. A défaut la pression en mm de Hg est donnée en indice. a) J. Jousset, Matières plastiques, Tome I, Dunod, Paris, 1968. b) B. A. S. F. der Weichmacher, Ludwigshafen, 1957.	108
IV.2	Nature et symbole des organochlorés étudiés. Les températures d'ébullition, données sous la pression normale, sont tirées de la référence [12]	109
IV.3	Caractéristiques des 2 colonnes à garnissage SE-30 et Tenax-GC.	110
V.1	Indices de rétention de quelques phtalates élués en programmation de température ($T_i = 100^\circ\text{C}$, k_1 affiché = $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sur la colonne SE-30, en utilisant : - l'interpolation polygonale (I_L - moyenne de 5 mesures). - les B-splines d'ordres 1 à 6 ($\mathbf{I}_{BS}^1 \rightarrow \mathbf{I}_{BS}^6$) - le lissage par courbe de Bézier (I_{Be}) d'ordre 20.	116
V.2	Coefficients a et b de la droite des moindres carrés : $I = a + bI_L$; I_L = indice de rétention calculé par interpolation polygonale en utilisant les n-alcanes consécutifs du C8 au C28 ; I = indice de rétention calculé par interpolation à l'aide des B-splines et en utilisant un lissage par courbe de Bézier (Tableau V.1).	117
V.3	Calcul des indices de rétention en utilisant comme standards des n-paraffines successives à nombres pairs d'atomes de carbone (C8 à C28). Courbe de Bézier d'ordre 10.	118
V.4	Calcul des indices de rétention en utilisant comme standards des n-paraffines successives à nombres impairs d'atomes de carbone (C9 à C27). Courbe de Bézier d'ordre 9.	120
V.5	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone. I_L est l'indice de rétention calculé de façon classique.	121
V.6	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone. I_L est l'indice de rétention calculé de façon classique.	122
V.7	Indices de rétention des phtalates rapportés au mélange: C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C20, C22, C26, C28.	123

N°	Titre	Page
V.8	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés au mélange : C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C20, C22, C26, C28.	126
V.9	Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-splines d'ordre 1 et 2.	127
V.10	Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 3.	127
V.11	Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 4.	128
V.12	Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 5.	128
V.13	Températures de rétention (°C) prédites en utilisant un lissage par courbe de Bézier.	129
V.14	Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant les B-splines d'ordre 1 et 2.	130
V.15	Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 3.	130
V.16	Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 4.	131
V.17	Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 5.	131
V.18	Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant un lissage par courbe de Bézier.	132
V.19	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 3 ($x = I_L$; $y = I$).	133
V.20	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 4 ($x = I_L$; $y = I$).	133
V.21	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 5 ($x = I_L$; $y = I$).	134
V.22	Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Lissage par courbe de Bézier ($x=I_L$; $y=I$).	134
V.23	Application de la méthode décrite au calcul des indices de rétention de quelques phtalates rapportés aux n-alcane : C12, C13, C14, C15, C18, C20, C22, C26, pour une vitesse de chauffe égale à 6°C/min en maintenant constants tous les autres paramètres de la programmation. 1: I_{BS}^2 ; 2: I_{BS}^3 .	135
V.24	Corrélation entre les indices de rétention obtenus en utilisant notre méthode (Tableau V.23) et les indices de rétention calculés de façon classique. 1: I_{BS}^2 ; 2: I_{BS}^3 .	136

N°	Titre	Page
V.25	Indices de rétention en élution programmée ($T_{\text{initiale}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$; vitesse de chauffe affichée = $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de quelques phtalates rapportés à un jeu complet de n-alcanes (C12 – C30), en utilisant soit une interpolation polygonale, I_L , soit des B-splines d'ordres 1 à 10 ($I_{BS}^1 = I_L$; I_{BS}^{10}).	138
V.26	Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{BS}^i = a + b I_L$ ($i = 2, 3, \dots, 10$) et analyse de la variance quand les phtalates sont rapportés a un jeu complet de n-alcanes (C12 – C30).	138
V.27	Indices de rétention calculés en rapportant successivement les phtalates tests à des n-alcanes consécutifs à nombre d'atomes de carbone pairs puis impairs. représente la valeur absolue de la différence maximale entre les indices ainsi obtenus pour chaque composé.	139
V.28	Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{BS}^i = a + b I_L$ ($i = 2, 3, 4, 5$) quand les phtalates sont rapportés a un jeu complet de n-alcanes à nombre d'atome de carbone soit pairs, soit impairs.	140
V.29	Comparaison des indices de rétention calculés en rapportant les phtalates à des mélanges incomplets de n-alcanes [*) : C12 - C13 – C14 – C15 – C16 – C20 – C21 – C22 – C23 – C24 – C25 - C30 ; **) : même mélange mais en restreignant l'intervalle (C25 – C30) à (C25 – C29), et en utilisant la méthode décrite.	141
V.30	Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{BS}^2 = a + b I_L$, dans les conditions (* et **) précisées précédemment (cf : tableau V.26).	142
V.31	Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 19 n-paraffines de C12 à C30.	143
V.32	Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 15 n-paraffines de C16 à C30.	144
V.33	Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 12 n-paraffines de C18 à C29.	144
V.34	Analyse de régression de $I (= I_{BS}^2 ; I_{Be})$ en I_L .	146
V.35	Comparaison des droites de régression : droite I : I_{BS}^2 (C16 – C30) ; droite II : I_{Be}^I (C18 – C29) ; droite III : I_{BS}^5 (C16 – C30) – Calculs intermédiaires.	147
V.36	Valeurs des indices de rétention calculés de façon classique (I_L) et en utilisant un lissage par courbe de Bézier d'ordre 6 (I_{Be}^6) [C10-C16], et leurs écarts-types. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.	151
V.37	Analyse de régression de I_{Be}^6 en I_L . Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.	152
V.38	Valeurs des indices de rétention calculés de façon classique et en lissant les données de calibration (C6 – C20) par une courbe de Bézier d'ordre 14. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.	153

N°	Titre	Page
V.39	Analyse de régression de I_{Be}^{14} en I_L . Influence de la vitesse de chauffe. Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.	153
V.40	Comparaison des droites de régression : droite I : I_{Be}^6 (C10 – C16), 3 °/min ; droite II: I_{Be}^6 (C10 – C16), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.	154
V.41	Comparaison des droites de régression : droite III : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 3 °/min; droite IV: I_{Be}^{14} (C6 – C20), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.	155
V.42	Valeurs des indices de rétention calculés par la méthode de Van den Dool et Kratz (I_L) et en utilisant un lissage par courbe de Bézier d'ordre 14 (I_{Be}^{14}). représente la différence : $I_L(2\%) - I_L(0,5\%)$. Colonne Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30.	157
V.43	Analyse de régression de I_{Be}^{14} en I_L . Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30.	158
V.44	Comparaison des droites de régression : droite III : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 3 °/min; droite IV: I_{Be}^{14} (C6 – C20), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.	159
V.45	Indices de rétention (moyennes de 10 mesures) calculés de façon classique (I_L), et en utilisant une courbe de Bézier d'ordre 7 (I_{Be}^7) ainsi que les écarts-types correspondants.	162



LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
I.1	Illustration du principe de partage en chromatographie en phase gazeuse pour trois composés A, B, C. Les flèches indiquent le degré d'affinité pour la phase liquide.	7
I.2	Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse.	9
I.3	Chromatogramme relatif à un constituant unique.	11
IV.1	Tenax – GC.	105
V.1	Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes consécutifs.	119
V.2	Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes consécutifs.	119
V.3	Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone.	124
V.4	Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone.	124
V.5	Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone.	125
V.6	Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone.	125

_____ : كروماتوغرافيا الطور الغازي /

/ طريقة مستقلة () / حليلة

_____ : إن بيانات الدوال الإستكمالية غير الخطية، المستعملة من حساب

(السبلين التكعيبية الطبيعية،

كثير الحدود متعدد الدرجة) ثم تعديلهم إجماليا عندما ننقل العقدة، وهذا لا يمكننا

من التنبأ بتغيرات مؤشرات الإستبقاء عند تبديل مجموعة المعايير، و يحدد

إستغلال معطيات المراجع و التي هي غالباً ما تنتج في الشروط الغير متجانسة.

تجنباً لهذه العقبة، إن الدوال β -سبلين، و منحنيات بيزيه، المتغيرة

الرتبة، و التي تملك خاصية المراقبة المحلية، أي التي تتكيف مع مخالفات

محلية، دون أن تثير تغير في الشكل العام لمنحنياتها.

مهما تكون شروط التحليل، فإن مؤترات الإستبقاء المحسوبة بإستكمال

β -سبلين ذات الرتبة 2، تُنتج بصورة أفضل مؤشرات الإستبقاء الكلاسيكي

(التقليدية)، التي هي أكثر مطابقة () إلى شكل ثابت الإستبقاء هذا.

نتطبيق هذه التقنية على خليط من الألكانات العادية، أين يكون حدان

تاليان، لا يختلفان على أكثر من 4 ذرات، فإنه من الممكن إيجاد مؤشرات

الإستبقاء المحسوبة بطريقة كلاسيكية.

_____ :

1. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 2, 107 (1999).
2. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, Analusis, 27, 249 (1999).
3. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 3, 309 (2000).
4. L. Lourici, M.L. Souici, A. Tahar et D. Messadi, J. Soc. Alg. Chim., 11 (1), 131 (2001).

Key Words : Gas chromatography / Temperature programming / Retention index /
Method independent of local properties.

Abstract : Graphs of non-linear interpolating functions used for the calculation of temperature – programmed retention indices (natural cubic splines; polynomials of different orders) are modified globally by displacement of one node, which doesn't allow to predict the variations of the retention indices when the standards are changed, then limiting the exploitation of the scientific literature data, often obtained in heterogeneous conditions. The B-spline functions or the Bezier curves, of different orders, which possess the property of local control, that is, which graphs fit local irregularities without destroying their global shape, avoid this inconvenience.

Whatever the analysis conditions may be, the retention indices computed using B-spline interpolation of order two reproduce to the best of the classical retention indices, and are more consistent with the scheme of this retention parameter.

In applying this technique to a mixture of reference n-alkanes, which two successive members do not defer of more than four carbon atoms, it is possible to recover classical retention indices.

Bibliography :

1. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 2, 107 (1999).
2. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, *Analisis*, 27, 249 (1999).
3. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 3, 309 (2000).
4. L. Lourici, M.L. Souici, A. Tahar et D. Messadi, J. Soc. Alg. Chim., 11 (1), 131 (2001).

Mots clés : Chromatographie en phase gazeuse / Programmation de température /
Indice de rétention / Méthode indépendante des propriétés locales.

Résumé: Les graphes des fonctions d'interpolation non linéaires utilisées pour le calcul des indices de rétention en programmation de température (splines cubiques naturelles, polynôme de différents ordres) sont modifiés globalement quand on déplace un nœud, ce qui ne permet pas de prévoir les variations des indices de rétention quand on change le jeu de standards, et limite l'exploitation des données de la littérature, souvent obtenues dans des conditions hétérogènes. Les fonctions B-splines et les courbes de Bézier, de différents ordres, qui possèdent la propriété de contrôle local, c'est-à-dire qui s'adaptent à des irrégularités locales sans bouleverser la forme générale de leurs graphes, évitent cet inconvénient.

Quelles que soient les conditions d'analyse, les indices de rétention calculés par interpolation B-spline d'ordre 2 reproduisent au mieux les indices de rétention classiques, et sont plus conformes au schéma de ce paramètre de rétention.

En appliquant cette technique à un mélange de n-alcanes, dont deux membres successifs ne diffèrent pas de plus de quatre atomes de carbone, il est possible de retrouver les indices de rétention déterminés de façon classique.

Bibliographie :

1. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 2, 107 (1999).
2. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, *Analisis*, 27, 249 (1999).
3. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 3, 309 (2000).
4. L. Lourici, M.L. Souici, A. Tahar et D. Messadi, J. Soc. Alg. Chim., 11 (1), 131 (2001).



SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Apolane 87	:	24,24 – diéthyl – 19,29 – dioctadécylheptatétracontane.
$B_{i,m}(t)$:	Polynôme de Bernstein.
BBGP	:	Bis (butylglycol) phtalate.
BMPG	:	Bis (méthylglycol) phtalate.
CGPT	:	Chromatographie en phase gazeuse à température programmée.
2 – CP	:	2 – Chlorophénol.
4 – CP	:	4 – Chlorophénol.
CPG	:	Chromatographie en phase gazeuse.
C_i^m	:	Coefficients du binôme.
C_Z	:	Paraffine normale à Z atomes de carbone.
DAP	:	Diallyl phtalate.
DBA	:	Dibutyl adipate.
DBP	:	Dibutyl phtalate.
1,2 – DCB	:	1,2 – Dichlorobenzène.
1,4 – DCB	:	1,4 – Dichlorobenzène.
2,4 – DCB	:	2,4 – Dichlorobenzène.
2,6 – DCB	:	2,6 – Dichlorobenzène.
DCHP	:	Di (cyclohexyl) phtalate.
DEP	:	Diéthyl phtalate.
DES	:	Diéthyl sébaçate.
DIF	:	Détecteur à ionisation de flamme.
DMP	:	Diméthyl phtalate.
DMS	:	Diméthyl sébaçate.
DOA	:	Dioctyl adipate.
DOP	:	Dioctyl phtalate.
$E(x)$:	Espérance mathématique de la variable aléatoire x.
F	:	rapport F $\left[= s_1^2/s_2^2 \right]$.
HCB	:	Hexachlorobenzène.
I_{Be}	:	Indice de rétention calculé en utilisant un lissage par courbe de Bézier.
I_L	:	Indice de rétention calculé de façon classique.
I_{BS}^i	:	Indice de rétention calculé par interpolation B-spline d'ordre i.
I_X^P	:	Indice de rétention en programmation de température du composé X.

I_X^T	:	Indice de rétention isotherme (indice de Kováts) du composé X.
K	:	Perméabilité de la colonne.
L	:	Longueur de la colonne.
Log	:	Logarithme népérien.
MCB	:	Monochlorobenzène.
$N_{i,m}(t)$:	Terme récursif servant à définir une B-spline.
P	:	Probabilité.
$P_{0,m}(t), P_i, P_i^m(t)$:	Expressions de vecteurs.
SE(I)	:	Erreur standard de l'indice de rétention I.
Squalane	:	2,6,10,15,19,23 – hexaméthyltétracosane.
S_{xx}	:	Somme des carrés des écarts par rapport à la moyenne \bar{x} .
S_{xy}	:	Somme des produits rectangles des écarts par rapport à la moyenne \bar{x} et \bar{y} .
S_{yy}	:	Somme des carrés des écarts par rapport à la moyenne \bar{y} .
s_1^2	:	Variance due à la régression.
s_2^2	:	Variance résiduelle.
TBPh	:	Tributyl phosphate.
1,2,4 – TCB	:	1,2,4 – Trichlorobenzène.
1,3,5 – TCB	:	1,3,5 – Trichlorobenzène.
2,4,6 – TCP	:	2,4,6 – Trichlorophénol.
$T_R(n)$:	Température de rétention de la paraffine normale à n atomes de carbone
$T_R(X)$:	Température de rétention du composé X.
T_x	:	Moyenne arithmétique de la grandeur x.
T_y	:	Moyenne arithmétique de la grandeur y.
V(x)	:	Variance de la grandeur x.
$\sqrt{V(y)}$:	Erreur standard sur y.
a, b	:	Paramètres de la droite des moindres carrés.
a_{-m}, a_{k-1}	:	Coefficients de la combinaison linéaire servant à définir une spline quelconque dans la base des B-splines.
Cov (x,y)	:	Covariance des deux variables aléatoires x et y.
$f(x_i; \dots; x_{k+1})$:	Différences divisées d'ordre k.
log	:	Logarithme décimal.

m	:	Ordre de la courbe de Bézier.
n	:	Nombre d'atomes de carbone d'une paraffine normale.
p_i	:	Probabilité associée au résultat x_i .
$r(x,y)$:	Coefficient de corrélation de x et y .
$r_j^{(M)}$:	Indices de rétention du soluté j , calculé par la méthode M.
$s(t)$:	Fonction spline.
t	:	Paramètre variant entre 0 et 1 ; Statistique de Student.
t_M	:	Temps mort ou temps de rétention d'un composé non retenu.
t_R	:	Temps de rétention.
t'_R	:	Temps de rétention réduit = $t_R - t_M$.
u	:	Paramètre variant dans l'intervalle $[0,1]$.
x	:	Variable aléatoire discrète.
$x(y)$:	Grandeur mesurée (théorique).
(x_i, y_i)	:	Ensemble de points ($i = 0, m$) servant à définir la courbe de Bézier d'ordre m .
z	:	Nombre d'atomes de carbone d'un alcane.
Σ_M	:	Somme des carrés des différences secondes divisées calculée pour la méthode M.
\sum_j	:	Sommation sur j .
$\prod_{i \neq j}$:	Produits sur les i différents de j .
σ	:	Ecart-type.
σ^2	:	Variance.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	p. 01
-----------------------	-------

PREMIERE PARTIE : RAPPELS ET COMPLEMENTS DE CPG

I – GENERALITES	p. 07
I.1 - Le gaz porteur	p. 09
I.2 - Echantillonnage	p. 10
I.3 - Séparation des éléments	p. 10
I.4 - Détection des éléments séparés	p. 10
I.5 - Section d'enregistrement	p. 11

II – SELECTIVITE DES PHASES STATIONNAIRES EN

CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

II.1 – Interaction soluté – phase stationnaire	p. 14
II.1.1 - Les forces de dispersion de LONDON	p. 14
II.1.2 - Interactions dipôle – dipôle ou forces d'orientation	p. 15
II.1.3 - Interactions dipôle – dipôle induit	p. 15
II.1.4 – Liquides stationnaires sélectifs	p. 18
II.1.5 - Séparation des stéréoisomères et diastéréoisomères	p. 19
II.1.6 – Chromatographie gaz – solide	p. 21
II.2 – Evaluation de la polarité des colonnes par chromatographie gazeuse	p. 23

BIBLIOGRAPHIE	p. 29
---------------	-------

DEUXIEME PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	p. 34
-------------------------------	-------

CONCLUSION	p. 49
------------	-------

BIBLIOGRAPHIE	p. 52
---------------	-------

TROISIEME PARTIE : MODELISATION

I – LISSAGE DES COURBES	p. 57
I.1 – Propriétés	p. 57
I.1.1 - Points de contrôle	p. 57
I.1.2 - Valeurs multiples	p. 57
I.1.3 - Indépendance par rapport au repère	p. 57
I.1.4 - Contrôle local	p. 57
I.1.5 – Lissage	p. 57
I.1.6 – Continuité	p. 57
I.2 - Représentation paramétrique	p. 58
I.3 – Courbes de Bézier	p. 58
I.4 - Approximation par fonctions B-splines	p. 60
II – QUELQUES ELEMENTS DU CALCUL DES DIFFERENCES FINIES	p. 61
II.1 – Les opérateurs fondamentaux du calcul des différences	p. 61
II.1.1 – L’opérateur	p. 61
II.1.2 – L’opérateur E	p. 62
II.1.3 –Linéarité des opérateurs E^n et E^n	p. 62
II.2 – Formules fondamentales	p. 63
II.3 – Différences successives d’une fonction	p. 63
II.4 – Différences divisées	p. 64
Programme de calcul, en Gw-basic de la somme des carrés des différences secondes divisées.	p. 66
III - REGRESSIONS LINEAIRES	p. 67
III.1 - Rappels de statistiques	p. 67
III.2 - Estimation de la droite de régression	p. 68
III.3 - Analyse de la variance en fonction de la régression	p. 68
III.4 - Calcul de l’intervalle de confiance	p. 70
III.5 – Comparaison de deux moyennes de variables appariées	p. 71
Emploi de la loi de Student	
III.5.1 – Conditions de validité	p. 71
III.5.2 – Exposé de la méthode	p. 71

III.5.2.1 – Calcul de la valeur expérimentale t	p. 71
III.5.2.2 – Détermination des limites $t_{1.}$ et $t_{1.2}$	p. 72
III.5.2.3 – Décision	p. 72
III.6 – Comparaison de deux droites de régression	p. 73
III.6.1 – Comparaison des ordonnées des deux droites au point moyen	p. 73
III.6.2 – Comparaison des pentes des deux droites	p. 74
III.6.3 – Comparaison des variances résiduelles	p. 74
IV – INDICE DE RETENTION	p. 75
IV.1 - Indice de rétention de KOVÁTS	p. 75
IV.2 - Extension de l'indice de rétention en chromatographie gazeuse à programmation de température (CGPT)	p. 78
V – TRAITEMENT DES RESULTATS : EXEMPLES	p. 79
V.1 - Programmes de calculs des courbes de Bézier et des B-splines	p. 79
V.1.1 - Programmes de calculs, en Turbo Pascal, des courbes de Bézier, compatible sur PC	p. 79
V.1.2 - Programme de calcul, en Turbo Pascal, des B-splines, compatible sur PC.	p. 79
V.2 - Exemples de calculs	p. 84
V.2.1 - Indices de rétention	p. 91
V.2.2 - Calcul des températures de rétention des standards manquants	p. 91
V.2.3 - Somme des carrés des différences secondes divisées	p. 97
V.2.4 - Droite des moindres carrés et analyse de variance	p. 98
BIBLIOGRAPHIE	p.101

QUATRIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODE

I – Conditions opératoires	p.104
I.1 - Dimensions de la colonne	p.104
I.2 – Support	p.104
I.3 - Phases stationnaires	p.105

II – NATURE DES COMPOSES ETUDIES	p.106
II.1 – Les plastifiants	p.106
II.2 – Les phénols	p.108
II.3 – Les organochlorés	p.109
III – CONDITIONS D’ANALYSES	p.110
BIBLIOGRAPHIE	p.114

CINQUIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

I – COLONNE A GARNISSAGE SE-30	p.116
I.1 - Températures de rétention mesurées	p.116
I.2 - Indices de rétention mesurés et calculés	p.116
I.2.1 - Utilisation d’un jeu complet de standards	p.116
I.2.2 Utilisation de paraffines normales alternées	p.118
I.2.3 - Cas d’un mélange quelconque de n-paraffines	p.122
I.3 - Essai d’amélioration des résultats quand les phtalates sont rapportés à un mélange quelconque de n-alcanes	p.126
II – COLONNE A GARNISSAGE TENAX – GC	p.137
II.1 – Application des fonctions B-splines	p.137
II.2 – Techniques B-splines et courbes de Bézier : effet d’intervalle	p.143
II.2.1 – Comparaison des droites (I) et (II)	p.147
II.2.2 – Comparaison des droites (I) et (III)	p.148
III – COLONNE A GARNISSAGE TENAX – GC MODIFIE	p.150
III.1 – Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30	p.150
III.1.1 – Comparaison des droites de régression I et II d’une part, III et IV d’autre part	p.155
III.1.2 – Comparaison des droites de régression I et III d’une part, II et IV d’autre part	p.156
III.2 – Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30	p.157
III.2.1 – Comparaison des droites de régression V et VI	p.158

III.2.2 – Comparaison des droites de régression (III) et (V) d'une part, (IV) et (VI) d'autre part	p.160
IV – COLONNE CAPILLAIRE A PAROIS INTERNES IMPREGNEES D'UNE COUCHE DE SILICONE OV-101	p.161
BIBLIOGRAPHIE	p.167
CONCLUSION GENERALE	p.168



INTRODUCTION GENERALE

James et Martin, les inventeurs de la chromatographie gaz – liquide, ont signalé, dans leur travail originel [1], l'importance du calcul et de la détermination a priori des grandeurs de rétention.

Le travail poursuivi dans ce domaine par des centaines de chercheurs et d'équipes de recherche, sur plus de quatre décennies, n'a pas pour autant épuisé le sujet [2].

L'importance accrue de la prévision de la rétention chromatographique dans des branches diverses (chimie fine, chimie de l'environnement, ...) a conduit à la multiplication des approches utilisées, que l'on peut classer en trois grandes tendances.

La caractérisation des phases stationnaires par des grandeurs de rétention absolues (paramètres de solubilité d'Abraham et al. [3] de Carr et al. [4] ...) ou relatives (constantes de Rohrschneider [5], de Mc Reynolds [6], permet en théorie la prévision des grandeurs de rétention absolues ou relatives respectivement.

Le choix a priori de la phase stationnaire et de la température de la colonne, ne conduit pas nécessairement à des prévisions fiables.

Une autre tendance consiste à exploiter les relations qui peuvent être établies entre la structure ou certains paramètres physico-chimiques des substances considérées et leurs grandeurs de rétention [7]. Différents descripteurs ont été utilisés : indices topologiques [8], paramètres quantochimiques déterminés à partir des méthodes empiriques en traitant séparément les électrons π (méthode de Hückel) et les électrons σ (méthode de Del Ré), ou semi-empiriques (méthodes CNDO/2, AM1, MNDO [9,10]).

Les progrès réalisés dans la technologie de préparation des colonnes par les fabricants ont permis l'émergence, depuis une vingtaine d'années, d'une troisième tendance : la prédiction de la rétention et de la dispersion en élution programmée à partir de mesures isothermes réalisées, pour un petit nombre de températures, avec la même colonne et pour les mêmes conditions de débit [11,12].

En chromatographie en phase gazeuse isotherme l'indice de rétention de Kováts (I_{iso}) constitue la donnée la plus pratique et la plus fiable pour l'identification des constituants d'un mélange. Pour l'analyse de certains échantillons complexes comportant des substances qui présentent un large intervalle de points d'ébullition, la chromatographie en phase gazeuse à programmation linéaire de température (CGPT) est utilisée préférentiellement pour ses avantages : diminution du temps d'analyse et augmentation de la résolution des derniers composés élués. Par conséquent la détermination des indices de rétention en élution programmée (I_{prog}) est plus intéressante que celle des indices de Kováts pour les analyses

qualitatives de routine. En outre, l'utilité de (I_{prog}) et des grandeurs de rétention isothermes, qui sont disponibles en grand nombre dans la littérature scientifique et les laboratoires spécialisés, est un fait reconnu.

Dans le but de prédire les indices de rétention en programmation à partir des valeurs isothermes, de nombreuses relations liant ces deux grandeurs ont été proposées [13]. Une autre démarche consiste à calculer les temps de rétention en programmation à partir des temps de rétention isothermes. Les modèles utilisent alors comme relation de base, l'équation fondamentale de la CGPT [14] modifiée selon la programmation considérée : linéaire ou multilinéaire (avec ou sans palier (s)) [14-17].

En plus des sources d'erreurs inhérentes à la détermination des indices de Kováts, il faut tenir compte pour le calcul des indices de rétention en CGPT de la moins bonne linéarité des relations au sein d'une série homologue large [18], et du moins bon contrôle de la température surtout avec l'appareillage ancien. (Les derniers chromatographes apparus sur le marché permettent un contrôle serré de la programmation : $0,01^\circ$ par degré).

On minimise ces erreurs en utilisant des hydrocarbures de référence consécutifs (tout au moins pour le domaine d'intérêt considéré) de manière à interpoler sur l'intervalle le plus étroit possible. Des considérations pratiques pouvant rendre caduque cette précaution, d'autres voies ont été essayées [19,20].

Cette mise au point rapide des données de la littérature fait ressortir les traits caractéristiques de la simulation de la rétention (et de la dispersion) en chromatographie en phase gazeuse, qui se poursuit sans relâche depuis environ un demi siècle.

1/ - Les travaux portent essentiellement sur des colonnes mettant en jeu un mécanisme de rétention simple (partage), obtenu souvent avec un liquide stationnaire peu polaire.

2/ - Les résultats publiés ces dernières années sont obtenus, de plus en plus, avec des colonnes de faibles diamètres (colonnes capillaires), pour des conditions expérimentales hétérogènes.

3/ - Les indices de rétention sont calculés à partir d'interpolations sur des intervalles limités (mélanges de standards en nombre restreint), qui dépendent du choix des nœuds.

4/ - Aucune méthode n'est décrite qui permette de ramener les résultats de la littérature scientifique aux normes fixées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

Le problème de la simulation de la rétention en chromatographie en phase gazeuse étant encore loin d'être résolu, il nous a paru intéressant d'apporter notre pierre à l'édifice.

Des modèles permettant des réductions importantes sur les temps d'analyse de mélanges complexes sont proposés. Ils utilisent des fonctions possédant la propriété de contrôle local, c'est-à-dire des fonctions capables de s'adapter à des irrégularités locales sans bouleverser la forme générale du modèle. Ces modèles seront validés sur différentes classes de composés, séparés dans des conditions de programmation différentes, sur des colonnes mettant en jeu divers mécanismes de rétention. Nous étudierons la stabilité des indices de rétention, et nous comparerons les écarts-types associés aux indices de rétention prévus par chaque modèle à ceux correspondants aux indices de rétention obtenus de façon classique (test – t pour échantillons associés par paires).

Notre thèse sera divisée en cinq parties.

- Dans une première partie nous rappellerons quelques définitions utiles concernant la chromatographie en phase gazeuse.

- Dans une deuxième partie, nous ferons un examen des principaux résultats bibliographiques susceptibles de nous apporter des informations intéressantes.

- Dans la troisième partie nous préciserons certains concepts théoriques (mathématiques, statistique) puis nous élaborerons nos modèles, que nous illustrerons par quelques exemples de calculs.

- La quatrième partie décrit le matériel et les méthodes utilisés.

- Enfin dans la cinquième partie nous rapporterons, en les discutant, les résultats obtenus, qui montrent l'intérêt à rendre plus commode l'emploi d'un système comme celui des indices de Van den Dool et Kratz, et à obtenir des valeurs plus précises.



BIBLIOGRAPHIE

- 1- A.T. James et A.J.P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
- 2- J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 799, 185 (1998).
- 3- M. H. Abraham, J. A. Haftavan, I. Hamerton, C. F. Poole et T. O. Kollie, *J. Chromatogr.*, 646, 351 (1993).
- 4- J. Li, et P. W. Carr, *Anal. Chem.*, 65, 1443 (1993).
- 5- L. Rohrschneider, *Chromatographia*, 37, 250 (1993).
- 6- W. O. Mc Reynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
- 7- C. Cao et Z. Li, *J. Chromatogr. Sci.*, 17, 138 (1997).
- 8- J. K. Labanowski, I. Motoc et R. A Dammkoehler, *Computers. Chem.*, 15, 47 (1991).
- 9- K. Osmialowski, J. Halkiewicz et R. Kaliszan, *J. Chromatogr.*, 361, 63 (1986).
- 10- M. Karelson, *Molecular Descriptors in QSAR / QSPR*, Wiley Interscience, New York (2000).
- 11- D. E. Bautz, J. W. Dolan, W. D. Raddatz et L. R. Snyder, *Anal. Chem.*, 62, 1560 (1990).
- 12- T. C. Gerlino, G. Garbarino et P. Petit – Bon, *Amm. Chim. (Rome)*, 86,63 (1996).
- 13- L. Erdey, J. M. Takács et E. S. Szalenczy, *J. Chromatogr.*, 46, 29 (1970).
- 14- W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, J. Wiley, New York (1966).
- 15- D. Messadi et J. M. Vergnaud, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1215 (1979).
- 16- E. V. Dose, *Anal. Chem.*, 59, 2414 (1987).
- 17- A. S. Saïd, dans P. Sandra et G. Redeud (Editors), *Proceeding of the 10th Symposium on Capillary Chromatography*, Huting, Heidelberg (1989) p. 63.
- 18- F. Halaïmia, B. Boumahrez, H. Sissaoui et D. Messadi, *Analisis*, 17, 596 (1989).
- 19- S. Ali – Mokhnache, *Thèse de Doctorat d'Etat ès – Sciences*, Université de Annaba, 16 mars 1994.
- 20- L. Nouar, *Thèse de Doctorat d'Etat ès – Sciences*, Université de Annaba, 03 décembre 2003.

PARTIE I



**RAPPELS ET COMPLEMENTS DE
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE**

I – GENERALITES

La chromatographie est la méthode de séparation la plus générale, la plus puissante et la plus simple qui soit actuellement disponible [1].

La chromatographie sépare les substances en fonction de la différence de leurs vitesses de migration dans un système diphasé. Le système est conçu de manière à rendre maximum les constantes des vitesses des cinétiques de transfert de masse entre les deux phases.

Pour la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, les colonnes sont conçues de deux façons différentes. Dans la conception la plus ancienne, encore de très loin la plus importante en chromatographie liquide, l'une des deux phases (la phase stationnaire) est un lit de particules non consolidé (c'est-à-dire une colonne à garnissage) ; l'autre phase (phase mobile) est un fluide qui s'écoule au travers du lit (Figure I.1). D'autre part, la colonne peut être constituée d'un tube vide, dont les parois internes sont recouvertes d'une couche de phase stationnaire [2].

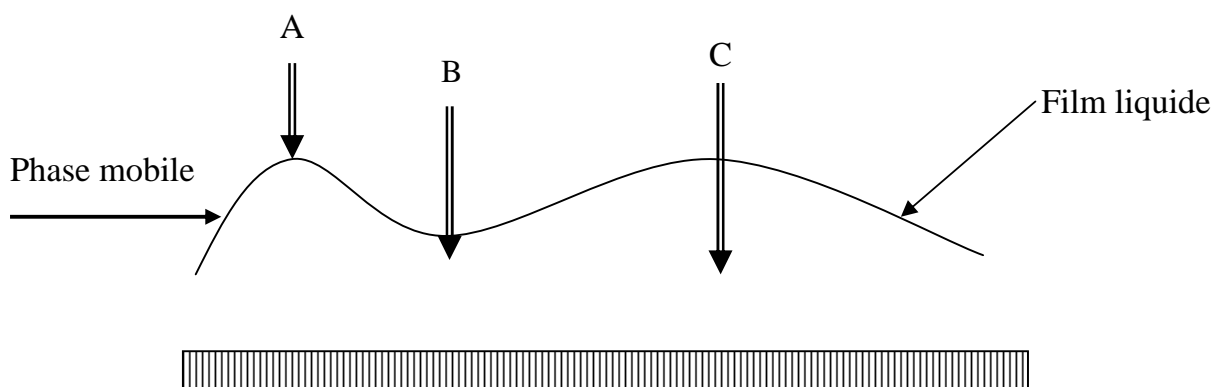


Figure I.1 – *Illustration du principe de partage en chromatographie en phase gazeuse pour trois composés A, B, C. Les flèches indiquent le degré d'affinité pour la phase liquide.*

Dans les deux cas des échanges rapides entre les deux phases sont essentiels pour atteindre une efficacité de séparation élevée. Les composés qui peuvent interagir réversiblement et rapidement avec la phase stationnaire sont retenus et l'amplitude de cette rétention dépend de la constante d'équilibre de leur mécanisme d'interaction.

Les colonnes modernes sont balayées à débit constant par un courant de phase mobile (gazeuse ou liquide) qui transporte l'échantillon à analyser de l'injecteur en tête de colonne, puis à travers la colonne jusqu'à un détecteur placé en série. Le signal de ce détecteur est traité par des circuits électroniques appropriés et le chromatogramme résultant est alors enregistré. Son interprétation permet de connaître la nature des composés présents dans l'échantillon analysé et leurs concentrations, et d'obtenir de précieuses informations sur la thermodynamique et la cinétique des interactions moléculaires à la base du mécanisme de rétention mis en jeu.

La phase stationnaire utilisée en CPG (chromatographie en phase gazeuse) est soit un adsorbant, tel que le charbon activé, l'alumine, les tamis moléculaires de différents grades, la silice libre ou chimiquement liée, le noir de carbone graphitisé etc.... (chromatographie gaz-solide: CGS), soit un liquide non volatil dispersé à la surface d'un support macroporeux de grande inertie chimique (terres de diatomée, brique broyée, chromosorb) ou déposé sur la paroi interne (métal, verre, silice) d'un long tube fin (chromatographie gaz-liquide: CGL).

Les séparations chromatographiques nécessitent un appareillage spécial approprié. Le gaz utilisé comme phase mobile, est chassé par pression dans la colonne et le détecteur qui lui est associé. Ceci nécessite une source de gaz porteur (ou vecteur) et des régulateurs de pression ou de débit.

La colonne doit être chauffée en isotherme, ou en programmant la température selon une loi reproductible. Ce qui ne peut se faire que dans une enceinte thermostatique, un four, muni d'un dispositif de contrôle de la température.

On doit également prévoir des dispositifs pour l'injection dans le courant gazeux d'échantillons de tailles convenables, ainsi que pour l'acquisition et le traitement des données.

La figure I.2 reproduit le schéma de principe d'un chromatographe.

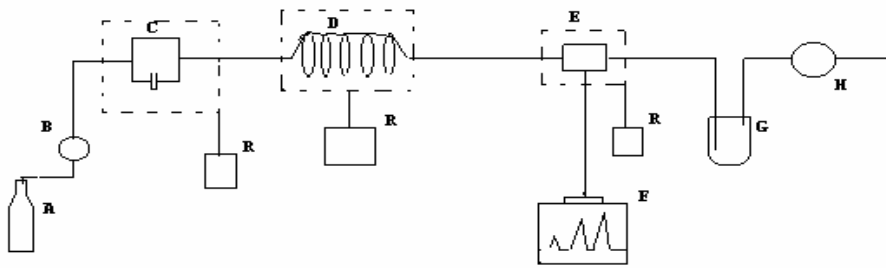


Figure I.2 – Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

A. Réserve de gaz sous pression; B. contrôle et régulation de pression (ou de débit);
 C. système d'injection; D. colonne; E. détection ; F. amplification et détection;
 G. piégeage; H. mesure de débit; R. contrôle et régulation de température.

I.1 - Le gaz porteur

Le gaz vecteur doit être inerte et ne pas réagir avec l'échantillon ou la phase stationnaire. Pratiquement, n'importe quel gaz permanent (à l'exception de l'oxygène et de l'air) peut servir de gaz porteur. Un nombre restreint d'autres gaz, comme le CO₂, ont également été utilisés comme phases mobiles. L'influence de la nature du gaz porteur sur la rétention est négligeable, sauf pour les colonnes les plus efficaces. Les paramètres dont dépend le choix du gaz sont : sa viscosité, sa disponibilité, son prix, et les règles de sécurité le concernant.

Les gaz vecteurs sont livrés, sous haute pression, dans des cylindres. Pour obtenir des résultats reproductibles, le débit doit être contrôlé durant l'analyse.

En pratique, le gaz vecteur est délivré à la colonne soit à débit constant, soit à pression d'entrée constante. En chromatographie en phase gazeuse isotherme, ce résultat peut être réalisé en contrôlant soit la pression d'entrée de la colonne, soit le débit massique à travers la colonne. Ce dernier résultat est obtenu grâce à un manomètre différentiel de pression qui, à température ambiante, maintient constante la perte de charge via un réducteur.

En chromatographie en phase gazeuse à température programmée les deux opérations ne sont pas équivalentes.

I.2 - Echantillonnage

C'est l'étape la plus importante pour le succès d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse. Une quantité convenable d'échantillon doit être introduite dans le courant gazeux vecteur, sans perte, et vaporisée intégralement (la plupart des échantillons analysés sont liquides). L'opération doit être globalement reproductible. Une grande variété de dispositifs ont été développés pour répondre aux exigences des échantillons gazeux, liquides et solides dont les propriétés diffèrent considérablement.

Un septum en caoutchouc résistant à la chaleur obture la partie supérieure de l'orifice du système d'échantillonnage (injecteur).

La température de la section d'entrée de l'échantillon est réglée de façon indépendante ou semi-indépendante de celle de la section de séparation des éléments. Cette méthode permet d'augmenter la température de l'échantillon afin de faciliter sa vaporisation.

I.3 - Séparation des éléments

Les éléments de l'échantillon sont séparés dans cette section du chromatographe. La colonne utilisée à cet effet est placée dans une étuve thermostatique à l'abri des fluctuations de température.

I.4 - Détection des éléments séparés

Une chromatographie en phase gazeuse peut difficilement se faire sans un détecteur en ligne pour contrôler l'élution des constituants de l'échantillon analysé. Le détecteur est un "sondeur" de composition, qui transforme les variations dans la composition du courant gazeux en voltage ou en courant qu'on peut mesurer et enregistrer.

Le détecteur doit être sensible, reproductible, et fidèle. Idéalement, il doit fournir une réponse proportionnelle à la concentration dans le courant gazeux et posséder un temps de réponse court. Evidemment il n'existe pas de détecteur idéal.

En pratique les détecteurs sont caractérisés par leur bruit, leurs facteurs de réponse, et leur domaine dynamique linéaire.

Beaucoup de détecteurs sont disponibles; l'un des plus sensibles et des plus utilisés est le détecteur à ionisation de flamme (DIF).

I.5 - Section d'enregistrement

Les chromatographes sont équipés d'enregistreurs électroniques et automatiques. Suivant le but recherché par l'analyse chromatographique, des enregistreurs à deux plumes sont parfois utilisés.

La sensibilité des enregistreurs est, d'ordinaire de 1 mv pour l'ensemble de l'échelle de mesure; la vitesse de balayage de plume ne devant pas dépasser une seconde pour l'ensemble de l'échelle.

L'enregistrement en continu, de la variation de la concentration d'un soluté en fonction du temps est le chromatogramme (Figure I.3).

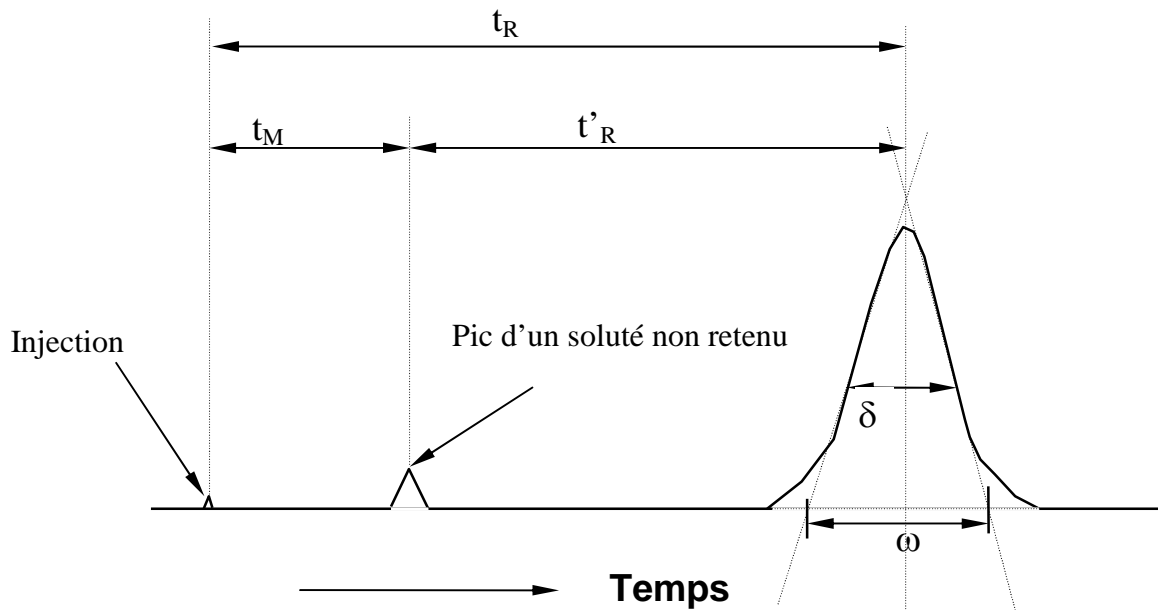


Figure I.3 - Chromatogramme relatif à un constituant unique.

Sur le chromatogramme de la figure I.3, on appelle t_M le temps de rétention d'un composé non retenu injecté simultanément avec le soluté, t_R le temps de rétention du soluté et $t'_R = (t_R - t_M)$ le temps de rétention réduit ou corrigé.

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est dite isotherme et isobare lorsque la température de la colonne et le débit du gaz vecteur à la sortie de celle-ci sont constants, pendant la durée de l'analyse.

L'effet le plus important de la température, en CPG isotherme, porte sur la distribution des solutés entre la phase stationnaire et la phase mobile, donc sur les temps de rétention.

Pour une température donnée, les composés les plus volatils du mélange parcourent la colonne à une vitesse élevée, et sont élués en des temps trop courts, ce qui provoque un tassement des pics nuisible à leur séparation.

Par contre, les composés les moins volatils, très solubles dans la phase stationnaire, émergent après des temps trop longs, avec des pics très larges de faibles hauteurs, difficilement exploitables.

Il est donc pratiquement impossible de réunir sur un même chromatogramme, les pics des constituants d'un mélange doués de volatilités très différentes. Ceci constitue une limitation à la CPG isotherme, d'autant plus que l'efficacité de séparation est optimale lorsque la température de la colonne est voisine de la température d'ébullition des solutés. (La CPG isotherme est intéressante lorsque les différences des températures d'ébullition des constituants du mélange n'excèdent pas 80°C).

Pour pallier cet inconvénient différentes techniques ont été proposées :

- programmation de pression
- inversion du débit du gaz porteur (back flush)
- programmation de température (CGPT).

La programmation de température est une technique d'analyse importante en CPG, qui a été développée dès 1952 [3]. Elle consiste à élever progressivement la température de la colonne, à une vitesse définie, pendant l'analyse d'un mélange de solutés, en quantités variables, et doués de volatilités très différentes.

Il peut être fait appel à la CGPT pour étaler, sur une grande période, l'injection d'un échantillon, sans perte de l'efficacité de colonne, et en minimisant la dégradation de l'échantillon. De plus la CGPT permet de réduire le temps d'analyse, et d'améliorer la résolution des derniers composés élués.

Si le contrôle de la température ne soulève pas de difficultés en CGI (il suffit de stabiliser la température pendant une période qui n'est pas excessive), par contre en CGPT (chromatographie en phase gazeuse à programmation de température) l'équilibre thermique four – colonne est difficilement atteint (gradient de température entre les parois de la colonne et son axe) et fait que les températures du four et du gaz vecteur, dans la colonne, sont différents. Ce décalage se répercute sur la vitesse d'élévation de la température de la colonne, comme on le montre ci-après.

Durant la programmation de la température, la température du four T_F , est généralement plus élevée en raison de la capacité calorifique du matériau de garnissage. Ces deux températures sont reliées par l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{I-1})$$

avec [4] :

$$= \frac{T_F - T_{col}}{T_F - T_0} \quad (\text{I-2})$$

et pour les conditions aux limites et initiales :

$$\begin{cases} = 0 & \text{pour } r = R \text{ (rayon de la colonne)} \\ \frac{\partial}{\partial r} = 0 & \text{pour } r = 0 \\ = 1 & \text{pour } t = 0 \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

k est le coefficient de diffusion thermique du matériau de garnissage et T_0 la température en début de programmation.

L'équation (I-1) admet [5] la solution :

$$= \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \exp(-k \alpha_n^2 t) \quad (\text{I-4})$$

avec :

$$A_n = \frac{2}{R^2 J_1^2(\alpha_n R)} \int_0^R r J_0(\alpha_n r) dr \quad (\text{I-5})$$

α_n étant la racine de l'équation :

$$J_0(\alpha_n R) = 0 \quad (\text{I-6})$$

où J_0 est la fonction de Bessel du premier type, d'ordre 0.

En remplaçant dans (I-4), A_n par sa valeur, on obtient :

$$= \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-k \alpha_n^2 t) \frac{J_0(\alpha_n r)}{\alpha_n J_1(\alpha_n R)} \quad (\text{I-7})$$

Si \bar{T}_{col} désigne la température moyenne de la colonne, alors :

$$\frac{T_F - \bar{T}_{col}}{T_F - T_0} = \frac{2}{R} \int_0^R r \, dr = \frac{4}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-k \frac{R^2}{n^2} t) \quad (I-8)$$

Si :

$$T_F = T_0 + k t$$

et

$$\bar{T}_{col} = T_0 + k' t$$

on déduit l'équation (I-9) :

$$k' = \left[1 - \frac{4}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-k \frac{R^2}{n^2} t) \right] \quad (I-9)$$

Cette dernière équation montre que la vitesse apparente d'élévation de température de la colonne, k' , est inférieure à la vitesse d'élévation de la température du four, k , et dépend à la fois du rayon de la colonne, de la diffusivité thermique du garnissage et du temps.

Dans le traitement de nos résultats, nous ferons intervenir, pour la colonne, quand cela est nécessaire, une montée en température (donc une température de rétention) corrigée.

II – SELECTIVITE DES PHASES STATIONNAIRES EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

II.1 – Interaction soluté – phase stationnaire

L'interaction d'un soluté avec une phase stationnaire liquide est très complexe, et reste déterminée par différentes forces qui opèrent dans la solution, et qui découlent de la constitution chimique des molécules. La forme et la taille de celles-ci, quoique de peu d'influence en général, peuvent parfois devenir significatives.

Les forces attractives qui interviennent lorsque la distance entre les molécules est grande, comparativement à leurs tailles, sont principalement au nombre de trois.

II.1.1 - Les forces de dispersion de LONDON

La variation très rapide des dipôles formés par les noyaux et les électrons, lors du déplacement des molécules, produit un champ électrique. Les forces de dispersion proviennent de l'action de ce champ électrique sur la polarisation des autres molécules, avec pour conséquence l'apparition de dipôles induits en phase avec les dipôles instantanés qui leur ont donné naissance. Ces forces sont le mieux décrites par la mécanique quantique [6,7].

Pratiquement, l'énergie de l'interaction de dispersion est donnée par la formule de London [8] :

$$E_L = -\left(\frac{3}{2}\right) \frac{I_1 I_2}{r^6 (I_1 + I_2)} \quad (\text{I-10})$$

Les indices 1 et 2 se rapportent aux deux atomes en cohérence, de polarisabilité α et de potentiel d'ionisation I , dont les centres sont distants de r .

Quoique l'équation de London ne s'applique, en toute rigueur, qu'aux atomes, elle peut être utilisée pour les molécules en additionnant les termes de chaque interaction individuelle entre paires d'atomes, un atome de chaque molécule évidemment. Le terme en r^{-6} montre que les forces de dispersion (comme toutes les forces intermoléculaires) décroissent très rapidement quand la distance entre centres en interaction augmente. Avec les molécules organiques complexes, comme celles rencontrées en chromatographie gazeuse, on peut considérer que la cohérence survient uniquement à la surface des molécules [9,10].

Les forces de dispersion qui sont indépendantes de la température, sont toujours présentes dans n'importe quel système soluté – phase stationnaire ; ce sont les seules sources d'attraction entre deux substances non polaires.

II.1.2 - Interactions dipôle – dipôle ou forces d'orientation

Les forces d'orientation résultent de l'interaction entre deux dipôles permanents. L'énergie moyenne qui en résulte [11,12] est :

$$E_k = -\left(\frac{2}{3}\right) \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 k T} \quad (\text{I-11})$$

μ_1 et μ_2 sont respectivement les dipôles permanents du soluté et du solvant, r la distance entre ces deux dipôles, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Les forces d'orientation décroissent quand on augmente la température, et tendent vers zéro aux très hautes températures, quand toutes les orientations sont équiprobables. Les phases liquides dont la sélectivité aux faibles températures dépend des forces d'orientation, deviennent inefficaces pour les températures élevées.

II.1.3 - Interactions dipôle – dipôle induit

Les forces d'induction résultent de l'interaction entre un dipôle permanent soit du soluté soit de la phase stationnaire, et un dipôle induit de l'autre.

L'énergie moyenne est exprimée par l'équation de Debye [13].

$$E_D = -\left(\frac{1}{r^6}\right) \left(\mu_1^2 + \mu_2^2 \right) \quad (\text{I-12})$$

α étant la polarisabilité.

Les interactions dipôle – dipôle induit ne sont pas isotropes, et dépendent de l'orientation relative des molécules.

L'énergie de solution, à dilution infinie, d'un soluté polaire, est la somme des énergies d'interactions de dispersion et d'induction, entre lui-même et le solvant. L'interaction d'orientation ne peut y contribuer, parce qu'il n'y a qu'un seul dipôle dans un océan de matériau apolaire. Ainsi, une estimation fiable de la contribution de la dispersion à l'énergie du soluté polaire, permet d'évaluer son énergie d'induction par différence. On a montré [14] que les forces d'induction contribuent pour 1 kcal, environ, à l'énergie totale d'attraction. Elles ne sont certainement pas négligeables, comme il a été souvent admis [15-17].

A l'énergie d'attraction en r^{-6} correspond une force attractive en r^{-7} .

On appelle forces de Van der Waals les forces attractives en r^{-7} correspondant à l'un ou à plusieurs des effets rappelés ci-dessus.

Outre ces forces, provenant de l'interaction de multipôles électriques moléculaires permanents ou temporaires, il existe d'autres forces à longue portée. De telles forces sont dues aux interactions de multipôles magnétiques [18,19]. Comme seulement un nombre limité de molécules sont paramagnétiques, et que même dans ce cas les forces magnétiques sont relativement faibles, les interactions magnétiques ne jouent, dans la plupart des cas, qu'un rôle secondaire.

Pour certains types de molécules, on a établi que les forces d'interactions demeurent attractives même lorsque ces molécules sont éloignées les unes des autres, comparativement à leur taille. Mais au fur et à mesure que les molécules se rapprochent, les forces attractives se transforment en forces hautement répulsives. Ces forces attractives dites de moyenne portée, conduisent à la formation de complexes moléculaires. La nature des liaisons dans les complexes moléculaires n'est pas entièrement élucidée, mais l'on pense que ce sont des liaisons covalentes lâches, plus au moins polarisées. Cependant, il n'est pas impossible qu'une part importante de l'énergie de stabilisation soit due aux forces de Van der Waals.

Les complexes moléculaires peuvent être classés en deux groupes :

a/ Complexes donneurs – accepteurs, pour lesquels la liaison résulte du transfert électronique partiel à partir d'une orbitale non liante de la molécule donneuse, vers une orbitale vacante de la molécule réceptrice. On peut inclure dans cette catégorie les complexes de transfert de charge, aussi bien que les complexes par liaison hydrogène.

b/ Complexes donneurs – rétrodonneurs, dans lesquels la liaison est la conséquence d'un double transfert de charges entre partenaires. Le modèle le plus couramment admis suppose qu'un transfert électronique partiel s'effectue à partir d'une orbitale remplie d'une molécule vers une orbitale vacante de la molécule associée, et que celle-ci agit à son tour pareillement vis-à-vis de la molécule donneuse initiale.

La formation de liaisons par pont hydrogène entre deux molécules, l'une portant un groupement fortement polaire AH (FH, OH, NH) et l'autre un atome très fortement électro-négatif B (F, O, N) est d'une grande importance pour une large gamme de séparations par chromatographie gazeuse. La littérature [20-23] établit d'ailleurs une analogie entre les complexes par liaisons hydrogène, et les complexes par transfert de charge.

Pearson [24,25] a proposé le principe des "acides et des bases durs et mous", qui peut être intéressant pour le classement et l'exploitation des interactions moléculaires. Ce principe, qui fut discuté par Langer et Sheehan [26] pour la chromatographie gaz – liquide, énonce que "les acides durs réagissent préférentiellement avec les bases dures, et les acides mous avec les bases molles". Ces interactions sont considérées dans le cadre de la théorie de Lewis, pour qui les acides sont des entités pouvant recevoir des électrons (c'est-à-dire possédant une orbitale vacante), et les bases des entités pouvant céder des électrons [c'est-à-dire possédant en général des doublets non liants, ou des densités électroniques locales élevées (liaisons multiples)].

Rappelons brièvement que :

- Une base molle, est un centre donneur fortement polarisable, facilement oxydable, auquel sont associées des orbitales vacantes énergétiquement faibles, et caractérisé par une faible électro-négativité (R_2S ; RSH ; RS^- ; I ; Br^- ; R_3P ; R_3As ; $(RO)_3P$; RNC ; C_2H_4 ; C_2H_6).

- Une base dure, est un centre donneur caractérisé par une faible polarisabilité, une électro-négativité élevée, et qui est difficilement oxydable; il est associé à des orbitales vides, énergétiquement élevées donc inaccessibles (H_2O ; F ; CH_3COO^- ; ClO_4^- ; NO_3^- , ROH ; RO^- ; R_2O ; RNH_2 ; N_2H_4).

- Un acide mou, est un centre accepteur qui porte une charge positive faible, qui est de grande taille et qui possède des électrons externes facilement excitables (tétracyanoéthylène ; quinones ; trinitrobenzène ; Cu^+ ; Au^+ ; Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$; BH_3 ; Br_2).

- Un acide dur, est un centre accepteur de petite taille, portant une charge positive importante, mais pas d'électrons externes facilement excitables (H^+ ; K^+ ; Cr^{3+} ; Co^{3+} ; Fe^{3+} ; UO_2^{2+} ; BF_3 ; $\text{B}(\text{OR})_3$; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$; HX ; molécules à enchaînements par liaisons hydrogène ; RSO_2^+ ; SO_3).

En dépit de la simplicité de la classification des interactions en dures et molles, il ne faut pas perdre de vue que, le plus souvent, la séparation en chromatographie gaz – liquide est la résultante de plusieurs interactions.

II.1.4 – Liquides stationnaires sélectifs

Certaines séparations particulières sont réalisées grâce à des phases liquides mettant en jeu des interactions sélectives convenables.

Les phases stationnaires constituées de cristaux liquides sont largement utilisées pour séparer des mélanges d'isomères, tels que les benzènes substitués, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphényles polychlorés (PCB), et les stéroïdes [27-29]. L'état cristal liquide représente un état particulier de la matière, intermédiaire entre un solide cristallin et un liquide isotrope. Ainsi, dans l'état cristal liquide, la phase présente les propriétés mécaniques caractéristiques d'un liquide, alors que certaines propriétés anisotropes du solide sont conservées à cause de la préservation d'un ordre plus élevé que dans les liquides. Les cristaux liquides utilisés comme phases stationnaires sont de type thermotrope, c'est-à-dire que l'état cristal liquide, qui commence à la fusion, demeure thermiquement stable jusqu'à la transition vers un liquide isotrope, obtenue pour une certaine température dite température de clarté.

Selon la manière dont les molécules sont ordonnées, les cristaux liquides thermotropes sont classés en types nématique, cholestérique et smectique. Les phases smectiques possèdent des arrangements bidimensionnels, dans lesquels des molécules allongées en forme de bâtonnets tendent à s'arranger parallèlement les uns aux autres pour donner une structure en couches, dont l'épaisseur est approximativement égale à la longueur des molécules comprises dans la couche. Dans la phase nématique l'orientation parallèle est maintenue, mais la structure en couches n'existe pas, et les molécules sont libres de se mouvoir dans les limites de la configuration parallèle. La phase cholestérique est une structure nématique tordue qui se

manifeste dans les composés possédant des centres chiraux. La majorité des phases stationnaires cristaux liquides utilisées en chromatographie gazeuse sont de type nématique, du fait qu'elles présentent l'intervalle de température d'utilisation le plus large. Les types les plus courants sont des bases de Schiff, des esters et des azoxybenzènes.

L'efficacité des colonnes garnies de supports solides imprégnés de cristaux liquides est en général inférieure à celle des colonnes garnies classiques, à cause de leur viscosité élevée et de leurs mauvaises propriétés de transfert de masse [30]. Cette efficacité peut être améliorée en mélangeant les phases liquides avec des phases stationnaires classiques [31], ou en utilisant des mélanges eutectiques de deux, ou plus, phases cristaux liquides [32].

Au contraire des phases isotropes conventionnelles, dont le mécanisme de séparation est surtout déterminé par la volatilité et la polarité du soluté, les cristaux anisotropes séparent en fonction de la différence de forme des solutés. La sélectivité de forme remarquable montrée par de telles phases est liée de près à l'alignement parallèle des molécules mésophases, qui exercent une solubilité préférentielle pour les molécules linéaires rigides, et une différenciation stérique pour les molécules volumineuses. L'ordre d'élution est, généralement, en accord avec les rapports de la longueur à la largeur des solutés. Par ailleurs, les molécules planes sont en général davantage retenues que celles qui ne le sont pas.

II.1.5 - Séparation des stéréoisomères et diastéréoisomères

Des stéréoisomères ont des formules moléculaires identiques, mais diffèrent par la distribution spatiale de leurs atomes qui peut se traduire par l'existence d'un centre ou d'un plan d'asymétrie, avec la possibilité de faire tourner un faisceau de lumière polarisée. Deux stéréoisomères qui ne sont pas images superposables l'un de l'autre dans un miroir, sont dits énantiomères. Ceux-ci possèdent des propriétés physiques identiques, sauf qu'ils font tourner la lumière polarisée dans des directions opposées.

L'intérêt de la résolution chromatographique d'énantiomères n'est pas lié uniquement à cette dernière propriété. La différence spatiale, dans la distribution des atomes qui affecte le sens de rotation d'un faisceau de lumière polarisée, détermine également la manière d'interagir des molécules biologiques des systèmes vivants. Dans la plupart des cas, des énantiomères sont doués d'activités biologiques différentes, conséquence de la différence de leur force d'interaction avec le récepteur, obéissent à des mécanismes de transport différents, et peuvent être métabolisés selon différentes voies. Ainsi, cette chiralité caractéristique est une donnée inhérente au mécanisme biologique par lequel les enzymes, les agents chimiques, et les médicaments réalisent les fonctions qui leur sont prescrites. Pour cette raison, la

connaissance de la pureté énantiomérique a une importance considérable en biologie et en médecine.

Il y a deux approches pour la séparation des énantiomères par chromatographie. La voie directe, qui met en jeu une phase chirale pour distinguer la différence spatiale entre formes énantiomères ; la voie indirecte qui nécessite la synthèse de dérivés diastéréoisomères à partir d'un agent de dérivation optiquement pur, et une séparation ultérieure à l'aide d'un système chromatographique non chiral.

La dérivation à l'aide d'un réactif optiquement fonctionnel pouvant réagir, conduit à un mélange de diastéréoisomères. La formation de ces derniers ne garantit pas en elle – même la résolution, mais la rend possible avec, uniquement, un système non chiral. L'importance de la différence physique entre diastéréoisomères, ainsi que la sélectivité et l'efficacité du système chromatographique influent sur le degré de la résolution.

Les détails pratiques pour la séparation de réactifs optiquement purs, et les conditions pour la formation et la séparation de dérivés diastéréoisomères sont passés en revue dans les références [33-36].

La résolution de diastéréoisomères est souvent facilitée lorsque les centres des énantiomères de départ et du réactif sont très proches dans le composé dérivé, et lorsque le réactif porte des groupements à conformations immobiles ou contient des groupements volumineux liés directement au centre chiral.

La possibilité pour le réactif de provoquer une certaine racémisation durant la réaction de dérivation, ou de réagir à des vitesses différentes avec les énantiomères par suite d'états de transitions énergétiquement différents, constituent des sources d'erreurs potentielles lors de l'établissement de la composition énantiomérique d'un mélange. Cependant, la principale limitation de la méthode réside dans la nécessité de disposer d'un réactif de dérivation optiquement pur.

La séparation directe d'énantiomères est intéressante particulièrement lorsque les échantillons sont dépourvus de groupements fonctionnels pouvant réagir ; elle ne sera pas limitée par la nécessité d'utiliser des réactifs de haute pureté optique. En outre, la manipulation de l'échantillon, la préparation et la séparation seront simplifiées. Cependant, tout comme il n'y a pas de réactif de résolution universel pour les séparations des diastéréoisomères, il n'y a pas de phase stationnaire chirale unique pour la résolution de tous les mélanges d'énantiomères.

La séparation d'énantiomères à l'aide d'une phase stationnaire chirale, en chromatographie gazeuse, est possible du fait que les interactions entre ces énantiomères et la

phase stationnaire entraînent la formation d'associations complexes de diastéréoisomères avec des enthalpies de solvation différentes, et par conséquent des caractéristiques de rétention différentes [37].

Un modèle général, dit à trois points, a été utilisé pour décrire les conditions nécessaires pour la séparation d'énantiomères par une phase stationnaire déterminée [38-42]. Ce modèle requiert, à la limite, trois interactions significatives entre l'un des énantiomères et la phase stationnaire chirale, l'une au moins de ces interactions devant être à contrôle stéréochimique. Lochmuller suppose la "chiralité environnementale" comme exigence principale pour la séparation d'énantiomères et que le "rattachement" direct n'était pas une nécessité [43].

II.1.6 – Chromatographie gaz – solide

Le mécanisme de l'adsorption des molécules sur une surface est plus simple que celui de la solvation des molécules dans un solvant. Une fois éliminé l'effet d'hétérogénéité de surface et de pores, par traitement de surface (chimiquement ou par adsorption), les propriétés d'adsorption des colonnes en chromatographie gaz – solide seront essentiellement déterminées par la chimie de la surface adsorbante. La structure chimique de la surface solide détermine la nature et l'énergie des interactions moléculaires entre le solide, les molécules et les substances à séparer.

En solution, toutes les molécules sont mobiles et sont entourées de toutes parts par d'autres molécules, alors que les molécules adsorbées sur une surface suffisamment lisse interagissent avec les centres de force fixes, les plus proches, du solide. Durant l'adsorption une gamme d'interactions, de non spécifiques à spécifiques, conservant l'individualité des partenaires, peut être mise en jeu. Cette individualité se perd, évidemment, au profit d'un "nouveau composé" surface – adsorbant, au fur et à mesure de l'augmentation des ces interactions [44].

En chromatographie gaz – solide Kiselev [45] classe les adsorbants en trois types et les molécules en quatre groupes selon leur constitution chimique, celle-ci prédéterminant l'aptitude à donner des interactions non spécifiques et spécifiques.

Les interactions non spécifiques se manifestent en toutes circonstances. Ce sont, en général, des forces de dispersion associées au mouvement cohérent des systèmes en interaction. Les interactions spécifiques sont dues à des distributions de densités électroniques locales particulières, c'est-à-dire à la concentration de charges négatives ou positives à la périphérie des liaisons et des enchaînements des systèmes en interaction. Selon Kiselev, les

interactions spécifiques ne sont pas généralement de type classique ; elles peuvent se réduire à des interactions électrostatiques coulombiennes dans des cas particuliers.

Outre la nature chimique de la surface, il est établi que l'adsorption dépend de la structure des pores de l'adsorbant. La structure mécanique des substances poreuses peut être caractérisée par les paramètres suivants :

- le diamètre moyen des pores \bar{d}_p (Å) ;
- la surface spécifique S (m²/g) ;
- le volume spécifique des pores V_p (ml d'adsorbat liquide / g) ;
- la fonction de distribution $dV_p/d\bar{d}_p = f(\bar{d}_p)$ = distribution de la taille des

pores.

Les valeurs de ces grandeurs sont habituellement obtenues par des mesures d'adsorption de gaz (azote, gaz rares, hydrocarbures). Les critères les plus importants dans l'adsorption des gaz et des vapeurs sur des substances solides poreuses sont le diamètre moyen des pores \bar{d}_p et son rapport à la taille de la molécule adsorbée.

En général, la rétention des solutés est déterminée, d'abord, par la structure géométrique des pores de la surface adsorbante et de sa nature chimique, ensuite, par la masse molaire et la structure géométrique et électronique des molécules des substances à analyser et, enfin, par la température de la colonne.

La rétention en chromatographie gaz – liquide est souvent un processus complexe qui peut impliquer un partage avec la phase stationnaire liquide, et une adsorption interfaciale à la surface du support et/ou la surface du liquide [43-48]. Ce qui peut s'exprimer [49] sous la forme :

$$V_N^* = V_L K_L + A_{GL} K_{GL} + A_{LS} K_{GLS} \quad (I-13)$$

où V_N^* est le volume de rétention corrigé par gramme de garnissage de la colonne, V_L le volume de phase stationnaire liquide par gramme de garnissage de la colonne, K_L le coefficient de partage gaz – liquide, A_{GL} l'aire de l'interface gaz – liquide par gramme de garnissage de la colonne, K_{GL} le coefficient d'adsorption à l'interface gaz – liquide, A_{LS} l'aire de l'interface liquide – solide par gramme de garnissage de la colonne, et K_{GLS} le coefficient d'adsorption à l'interface liquide – solide. L'équation (I-13) fut d'abord proposée par Martin [50], puis, dans les limites des contraintes discutées plus bas, reconnue comme une représentation précise du processus de rétention en chromatographie gaz – liquide par Purnell et ses collaborateurs [51,52], Riedo et Kováts [53,54], Liao et Martire [55], Nikolov [56],

Karger et Liao [57], Castello et ses collaborateurs [58,59], Berezkin [49], et Poole et ses collaborateurs [46,47,60-64] ; les applications générales de l'équation (I-13) sont passées en revue dans les références [46-49,60,65,66].

L'établissement de l'équation (I-13) requiert plusieurs approximations : les mécanismes de rétention individuels sont indépendants et additifs ; la concentration du soluté se trouve dans un domaine tel que s'appliquent les approximations de dilution infinie et de recouvrement de surface nul ; les contributions à la rétention de la couche de phase liquide structurée en contact étroit avec la surface du support peuvent être négligées (ce qui est généralement le cas des phases avec des taux d'imprégnation élevés).

II.2 – Evaluation de la polarité des colonnes par chromatographie gazeuse

Une première approche, empirique, a été adaptée à partir de la classification, par Ewell et al. [67], de nombreux composés organiques selon leur propension à établir des liaisons par pont hydrogène. Le classement, selon cette méthode, de phases stationnaires et de solutés a été réalisé par Mc Nair et Bonelli [68].

Le système d'indices de rétention de Kováts pour la quantification de la rétention [69] est à la base des méthodes de Rohrschneider et de Mc Reynolds.

La relation :

$$I = I_x^p - I_x^a \quad (I-14)$$

qui représente la différence des indices de rétention [cf : *Partie III ; IV-1*] d'un soluté X sur une phase polaire (I_x^p) et sur une phase apolaire (I_x^a), est d'une grande importance, parce qu'elle est le point de départ de certaines généralisations. Selon l'une d'elles [70] :

- plus le ΔI d'un soluté est grand et plus grande est la polarité de la phase stationnaire ;

- plus le ΔI est grand pour une même paire de phases stationnaires et plus la polarité du soluté est élevée.

On peut donc écrire :

$$\Delta I = a x \quad (I-15)$$

où a et x sont les "facteurs de polarité" du soluté et de la phase stationnaire respectivement.

L'équation (I-15) étant trop simple pour permettre l'évaluation de l'indice de rétention de n'importe quel soluté sur n'importe quelle phase stationnaire, Rohrschneider [71-73]

augmenta à cinq le nombre de facteurs de polarité, pour chaque soluté et pour chaque phase stationnaire. Dans ces conditions, pour un couple soluté – phase stationnaire donné, il vient :

$$\Delta I = a x + b y + c z + d u + e v \quad (I-16)$$

où (x, y, z, u, v) et (a, b, c, d, e) sont, respectivement, les facteurs de polarité caractérisant la phase stationnaire et le soluté.

En chromatographiant chacun des m solutés sur chacune des n phases stationnaires, on obtient m.n résultats qui permettent la détermination de 5m facteurs de polarité pour les solutés, et de 5n facteurs de polarité pour les phases stationnaires. Un système de m.n équations à 5 (m + n) inconnues est obtenu :

$$I_i^j = a_j x_i + b_j y_i + c_j z_i + d_j u_i + e_j v_i \quad (I-17)$$

$$i = 1, \dots, n \quad ; \quad j = 1, \dots, m$$

Le système (I-17) étant indéterminé, Rohrschneider attribua arbitrairement des valeurs à x, y, z, u et v dans le but de le résoudre.

Mc Reynolds [74] recommanda d'utiliser davantage de substances de référence.

L'ensemble des composés tests doivent caractériser correctement les principales interactions moléculaires responsables de la rétention en chromatographie gazeuse : dispersion, orientation, induction et complexes donneurs – accepteurs (y compris les enchaînements par pont hydrogène).

Les deux ensembles de composés de référence utilisés et la méthode de calcul des constantes sont précisés ci-après.

<i>ROHRSCHEID ER</i>	<i>Symbole</i>	<i>Mc REYNOLDS</i>	<i>Symbole</i>
Benzène	x	Benzène	x
Ethanol	y	n-Butanol	y
Méthyl-éthyl cétone	z	Pentanone-2	z
Nitrométhane	u	Nitropropane	u
Pyridine	v	Pyridine	v
		Méthyl-2 pentanol-2	H
		Iodo-1 butane	J
		Octyne-2	K
		Dioxane-1,4	L
		cis Hyndrindane	M
$100 X = I_{\text{phase}} - I_{\text{squalane}}$		$X = I_{\text{phase}} - I_{\text{squalane}}$	

D'après Mc Reynolds les trois dernières substances situées en dessous du trait en pointillés "n'apportent que des améliorations mineures".

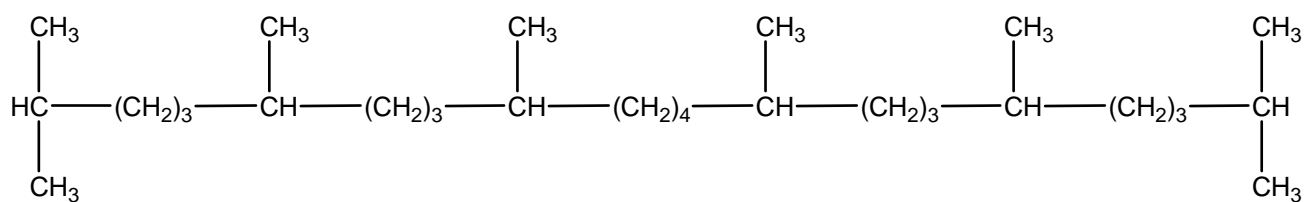
Le nombre obtenu en sommant les valeurs des cinq premières constantes de Mc Reynolds (Benzène – pyridine) $\sum_1^5 M_R$, permet en général, de comparer la sélectivité des phases : une phase est d'autant plus sélective que ce nombre est élevé. Deux colonnes ayant de tels nombres qui diffèrent de 30 unités environ ont des pouvoirs de résolution similaires; une différence de moins de 20 unités n'est pas significative.

Malheureusement, certains lits de polymères poreux réagissent avec le nitrométhane et le nitropropane qui ne peuvent donc pas être utilisés ; pour de telles colonnes on rapporte seulement la somme $\sum_1^4 n_R$ [75].

Une méthode basée sur les rapports des indices de rétention, au lieu de leurs différences, a été suggérée [76].

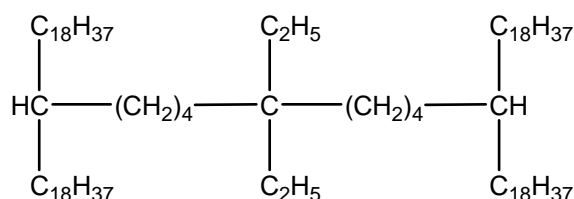
Le problème posé par ces techniques concerne la normalisation relativement au squalane comme phase de référence, et aux n-alcanes comme homologues de référence.

Le squalane, dont la température limite supérieure d'utilisation est 100 – 120 °C, est une phase stationnaire non polaire [77]. Le seul type d'interaction possible avec cette phase est la dispersion. En conséquence, les solutés non polaires sont élués dans l'ordre de leurs volatilités, alors que les solutés polaires sont élués essentiellement en fonction de leur hydrophobicité (taille de la partie non polaire), du fait que leur polarité n'est pas un facteur déterminant.



2,6,10,15,19,23 – hexaméthyltétracosane (Squalane)

Pour les analyses à hautes températures, le squalane peut être remplacé par une phase synthétique hydrocarbonée [78-81] appelée Apolane 87 (C₈₇H₁₇₆), qui a une masse molaire de 1222 et une température maximale d'utilisation comprise entre 280 et 300 °C



24,24 – diéthyl – 19,29 – dioctadecylheptatetracontane (Apolane 87)

Les valeurs des indices de rétention sur la phase Apolane 87 sont légèrement plus grandes que sur la phase squalane ; cette différence est attribuée à la différence des masses molaires des deux phases stationnaires.

L'utilisation de n-alcanes comme références sur les phases polaires et les polymères poreux est critiquable [82-84] du fait, qu'alors, la différence entre les valeurs de I est liée aux changements des valeurs des rétentions de ces n-alcanes, et non à un changement de la rétention des composés tests. L'utilisation de séries homologues différentes, ou de composés tests particuliers [85-89] ne résoud pas pour autant le problème, qui est lié aux conceptions fondamentales de ces méthodes, essentiellement "relatives" vis-à-vis de la phase stationnaire de référence et de la polarité des composés de référence. Pour le classement de la polarité des colonnes capillaires une méthode qui, en théorie, peut être étendue aux colonnes à garnissage, a été proposée par Chrompack International [90]. L'indice CP nécessite la détermination des valeurs I en utilisant le squalane, comme limite de polarité inférieure, et la cyanosilicone OV-275, comme limite supérieure ; l'exigence de deux colonnes de référence accroît, cependant, la complexité de cet indice.

L'utilisation de la phase squalane de référence pour le classement des polymères poreux a même conduit à des valeurs négatives [79,91]. Aux basses températures utilisées pour l'analyse des gaz, des méthodes de classement basées sur la séparation du CO₂ et des hydrocarbures en C₂ [92,93] et sur les composés de référence de Mc Reynolds, en utilisant la phase de référence Chromosorb 106 [94] (colonne de plus basse polarité trouvée), ont été proposées.

Le triangle de sélectivité de Snyder pour la chromatographie liquide [95,96], a été étendu à la chromatographie gaz – liquide par Klee et al. [97]. Le n-butanol, le nitroso-1 propane et le dioxane – 1,4 utilisés comme références ne semblent pas convenir pour une application en chromatographie gazeuse, parce qu'ils classent les phases de basse polarité, comme la SE-30, au niveau des Carbowax hautement polaires. D'ailleurs, le choix du nitro – 1 propane qui possède un moment dipolaire important (3,7 Debye) peut exagérer la polarisabilité de la phase stationnaire. D'autres solutés ont été utilisés [98,99], mais le calcul des valeurs relatives I de Mc Reynolds par rapport au squalane, sont encore nécessaires pour pouvoir utiliser le triangle de sélectivité. Hepp et Klee [100] appliquèrent la même procédure aux polymères poreux, mais en choisissant comme phase de référence le noir de carbone graphité, qui est considéré représenter le mécanisme de séparation de base des polymères poreux, et qui conduit à des grandeurs de rétention dues principalement aux forces de dispersion non spécifiques.

Les méthodes "relatives" rappelées ci-dessus nécessitent des phases ainsi que plusieurs composés de référence. Une méthode absolue qui nécessite uniquement les grandeurs de rétention des n-alcanes, a été proposée par Fernandez – Sanchez et al. [101], qui utilisent le coefficient K_c de Kováts, introduit par Tarjan et al. [102], et qui est défini comme le rapport entre l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite représentant les variations du logarithme du volume de rétention spécifique des n-alcanes, V_g , en fonction de leur nombre d'atomes de carbone. Les paraffines normales sont seulement nécessaires en tant que composés de référence, mais aucune colonne de référence n'est utilisée. Cependant, le calcul des valeurs de V_g est difficile, car il nécessite la connaissance de la masse exacte de la phase liquide dans la colonne, et une correction à l'aide du facteur de compressibilité de James et Martin [103]. De plus, seul l'effet de dispersion est pris en compte, alors que parfois la composante principale de la polarité d'une phase liquide est due à la liaison hydrogène. Swoboda [104] introduit le concept d'indice de rétention fonctionnel, du fait qu'une même substitution sur des composés semblables accroît la valeur de l'indice de rétention de la même quantité, pour une phase stationnaire déterminée [105]. Ainsi, la comparaison entre le comportement des n-alcanes, composés standards du système d'indice de Kováts, et d'une autre série homologue peut permettre la mesure de différents paramètres d'interactions par rapport aux forces de dispersion pures.

Une méthode, basée sur l'étude du comportement de n-alcanes et d'alcools, a été suggérée pour l'évolution du changement de polarité lorsque différentes colonnes capillaires sont montées en série [106] ; cette méthode peut être facilement appliquée aux colonnes capillaires et à garnissage, de même qu'aux lits de polymères poreux [107].



BIBLIOGRAPHIE

1. G. Guiochon et C. Guillemin - "Quantitative gas chromatography for laboratory analysis and on-Line process control", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1988).
2. M.J.E. Golay, dans "Gas chromatography" (1958), edited by D.H.Desty [Butterworths, London, UK (1956)], p.36.
3. J.H. Griffiths, D.H. James et C.S.G. Phillips, *Analyst*, 77, 897 (1952).
4. P.V. Shrotri, A. Mokashi et D. Mukesk, *J. Chromatogr.*, 387, 399 (1987).
5. H.S. Carslaw et J.C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. (1959).
6. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2nd edn., Wiley, New York, (1964).
7. A.D. Mc Lachlan, *Discuss. Faraday Soc.*, 40, 239 (1965).
8. F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937).
9. A.B. Littlewood, *J. Gas Chromatg.*, 1, 16 (1963).
10. N. Dyson et A.B. Littlewood, *Trans. Farad. Soc.*, 63, 1895 (1967).
11. W.H. Keesom, *Phys. Z.*, 22, 129 (1921).
12. W.H. Keesom, *Phys. Z.*, 23, 225 (1922).
13. P. Debye, *Phys. Z.*, 21, 178 (1920).
14. E.F. Meyer et R.A. Ross, *J. Phys. Chem.*, 75, 831 (1971).
15. R.F. Weimer et J.M. Prausnitz, *Hydrocarbon Process*, 44, 237 (1965).
16. E.F. Meyer et R.E. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 70, 3162 (1966).
17. E.F. Meyer et T.A. Renner et K.S. Stec, *J. Phys. Chem.*, 75, 642 (1971).
18. W.J. Meath, J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 44, 3197 (1966).
19. W.J. Meath, J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 44, 3210 (1966).
20. D. Hadzi et H. W. Thompson, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, Oxford, (1959).
21. G.C. Pimentel et A.L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, (1960).
22. N.D. Sokolov, *Annals. Chimie*, 10, 497 (1965).
23. S. Bratoz, dans P.O. Löwdin, ed., *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 3, Academic Press, New York, (1967).
24. R.G. Pearson, *Science*, 151, 172 (1966).
25. R.G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1827 (1967).

26. J. Langer et R. Sheehan dans J.H. Purnell, ed., *Progress in Gas Chromatography*, Interscience, New York, 1968, p.289.
27. H. Kelker, *Adv. Liq. Cryst.*, 3, 237 (1978).
28. G.M. Janini, *Adv. Chromatgr.*, 17, 231 (1979).
29. Z. Witkiewicz, *J. Chromatogr.* 251, 311 (1982).
30. J. Szulc et Z. Witkiewicz, *J. Chromatogr.* 262, 141 (1983).
31. R.J. Laub, W.L. Roberts et C.A. Smith, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 3, 355 (1980).
32. J. Szulc, Z. Witkiewicz et A Ziolk, *J. Chromatogr.* 262, 161 (1983).
33. K. Blau et G.S. King (Eds.), *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden, London, (1978).
34. D.R. Knapp, *Handbook of Analytical derivatization Reactions*, Wiley, New York, 1979.
35. I.S. Krull, *Adv. Chromatogr.*, 16, 175 (1978).
36. E. Gil-Av et D. Nurok, *Adv. Chromatogr.*, 10, 99 (1974).
37. C.H. Lochmuller et R.W. Souter, *J. Chromatogr.*, 113, 283 (1975).
38. W.H. Pirkle, J.M. Finn, J.L. Schreiner et B.C. Hamper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3964 (1981).
39. W.H. Pirkle, D.W. House et J.M. Finn, *J. Chromatgr.*, 192, 143 (1980).
40. S. Hara et A. Dobashi, *J. Chromatogr.*, 186, 543 (1979).
41. W.H. Pirkle et J.M. Finn, *J. Org. Chem.*, 46, 2935 (1981).
42. R. Audebet, *J. Liq. Chromatogr.*, 2, 1063 (1979).
43. C.H. Lochmuller et R.R. Ryall, *J. Chromatogr.*, 150, 511 (1978).
44. A.V. Kiselev, dans J.C. Giddings et R.A. Keller, eds., *Advances in Gas chromatography*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, 1967, p.113.
45. A.V. Kiselev et Ya.I. Yashin, *La Chromatographie Gaz – Solide*, Masson, Paris, 1969, p.228-29.
46. C.F. Poole et S.K. Poole, *Chem. Rev.*, 89, 377 (1989).
47. B.R. Kersten et C.F. Poole, *J. Chromatogr.*, 399, 1 (1987).
48. J.A. Jonsson, *Chromatography Theory and Basic Principles*, Marcel Dekker, New York, (1987).
49. V.G. Berezkin, *Gas – Liquid – Solid Chromatography*, Marcel Dekker, New York, (1991).
50. R.L. Martin, *Anal. Chem.*, 33, 347 (1961).
51. J.R. Condor, D.C. Locke et J.H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, 73, 700 (1969).
52. D.F. Cadogan, J.R. Condor et J.H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, 73, 708 (1969).

53. F. Riedo et E. sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 186, 47 (1979).
54. F. Riedo et E. sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 186, 63 (1979).
55. H.L. Liao et D.E. Martire, *Anal. Chem.*, 44, 498 (1972).
56. R.N. Nikolov, *J. Chromatogr.*, 241, 237 (1982).
57. B.L. Karger et H.S. Liao, *Chromatographia*, 7, 288 (1974).
58. E.L. Arancibia, R.C. Castells et A.M. Nardillo, *J. Chromatogr.*, 398, 21 (1987).
59. R.C. Castells, A.M. Nardillo et M.R. Delfino, *J. Chromatogr.*, 259, 413 (1983).
60. C.F. Poole, T.O. Kollie et S.K. Poole, *Chromatographia*, 34, 281 (1992).
61. B.R. Kersten, C.F. Poole et K.G. Furton, *J. Chromatogr.*, 411, 43 (1987).
62. B.R. Kersten et C.F. Poole, *J. Chromatogr.*, 452, 191 (1988).
63. R.M. Pommaville et C.F. Poole, *J. Chromatogr.*, 468, 261 (1989).
64. S.K. Poole, K.G. Furton et C.F. Poole, *J. Chromatogr. Sci.*, 26, 67 (1988).
65. C.F. Poole et S.K. Poole, *Chromatography Today*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
66. Y. Zhang, A.J. Dallas et P.W. Carr, *J. Chromatogr.*, 638, 43 (1993).
67. R.N. Ewell, J.M. Harrison et L. Berg, *Ind Eng. Chem.*, 36, 871 (1944).
68. H.M. Mc Nair et E.J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography*, Varian Aerograph, Walnut Creek, C A, 1965, p.40.
69. E. sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta.*, 41, 1915 (1958).
70. I.A. Pullin et R.L. Werner, *Nature*, 206, 393 (1965).
71. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 17, 1 (1965).
72. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22, 6 (1966).
73. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 39, 383 (1969).
74. W.O. Mc Reynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
75. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 366, 51 (1986).
76. Z. Szentirmai, G. Tarján et J. Takács, *J. Chromatogr.* 73, 11 (1972).
77. L.V. Semenchenko et M.S. Vidergauz, *J. Chromatogr.*, 245, 177 (1982).
78. F. Riedo, D. Fritz, G. Tarján, E. sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 126, 63 (1976).
79. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 269, 153 (1983).
80. L. Boksanyi et E. sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 126, 87 (1976).
81. J.K. Haken et D.K.M. Ho, *J. Chromatogr.*, 142, 203 (1977).
82. C.F. Poole et S.K. Poole, *Chem. Rev.*, 89, 377 (1989).
83. C.F. Poole, S.K. Poole, R.M. Pomaville et B.R. Kersten, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 10, 640 (1987).
84. J. Li, A.J. Dallas et P.W. Carr, *J. Chromatogr.*, 517, 103 (1990).

85. G. Castello, G. D'Amato et E. Biagini, *J. Chromatogr.*, 41, 313 (1969).
86. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 54, 157 (1971).
87. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 150, 319 (1978).
88. T.J. Betts, G.J. Finucane et H.A. Tweedie, *J. Chromatogr.*, 213, 317 (1981).
89. M.B. Evans et J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 472, 93 (1989).
90. General Catalog, Chrompack International, Middelburg, 1986, p.7.
91. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 366, 51 (1986).
92. G. Castello, G. D'Amato et G. Canciani, *Anal. Chim. (Rome)*, 68, 255 (1978).
93. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 196, 245 (1980).
94. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 254, 69 (1983).
95. L.R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 92, 223 (1974).
96. L.R. Snyder, *J. Chromatogr. Sci.*, 16, 223 (1978).
97. M.S. Klee, M.A. Kaiser et K.B. Laughlin, *J. Chromatogr.*, 279, 681 (1983).
98. T.J. Betts, *J. Chromatogr.*, 354, 1 (1986).
99. T.J. Betts, *J. Chromatogr.*, 504, 186 (1990).
100. M.A. Hepp et M.S. Klee, *J. Chromatogr.*, 404, 145 (1987).
101. E. Fernandez – Sanchez, A. Fernandez – Torres, J.A. Garcia – Dominguez et J.M. Santiuste, *Chromatographia*, 31, 75 (1991).
102. G. Tarjan, S. Nyiredy, M. Györ, E.R. Lombosi, T.S. Lombosi, M.V. Budahegyi, S.T. Meszaros et J.M. Takács, *J. Chromatogr.*, 472, 1 (1982).
103. A.T. James et A.J.P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
104. Swoboda, dans M. Van de Swaay (Editor), *Gas Chromatography*, 1960, Butterworths, London, 1962, p.36.
105. E. sz. Kovàts, *Adv. Chromatogr.*, 1, 239 (1965).
106. G. Castello, A. Timosi et T.C. Gerbino, *J. Chromatogr.*, 522, 329(1990).
107. G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 623, 289 (1992).

PARTIE II



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Il ne s'agit pas dans cette partie d'établir une liste exhaustive de tous les résultats parus à ce jour concernant la prévision de la rétention chromatographique. Elle permettra de suivre l'évolution des approches utilisées depuis les années 60, de préciser la problématique actuelle et de dégager les solutions préconisées. Elle permettra également de situer nos propres travaux.

- MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

L'importance accrue de la prévision de la rétention chromatographique dans des branches diverses (chimie fine, chimie de l'environnement) a conduit à la multiplication des approches utilisées.

C'est Kováts [1,2] qui, le premier, étudia la relation entre la structure moléculaire et l'indice de rétention. Les résultats qu'il obtint furent confirmés par Chovin [3], Baron et Maume [4], ainsi que par Zulaica et al. [5-7]. Depuis lors, de nombreux chercheurs ont investi ce domaine.

Jusqu'à la moitié des années 80, les modèles de calculs mettaient surtout en relation l'indice de rétention I avec la structure du soluté et les propriétés correspondantes. Les méthodes ont été passées en revue par Korol [8], Takács [9] et Dimov [10]. La plupart des données accumulées et des méthodes publiées se rapportent aux isoalcanes, séparés sur une colonne de squalane [10,11].

En 1967, Bonastre et Grenier [12] proposèrent l'équation suivante :

$$I_p = 100z + 100 \frac{\log P_z^0 - \log P_x^0}{\log P_z^0 - \log P_{z+1}^0} \quad (\text{II-1})$$

Les pressions de vapeur du soluté, P_x^0 , et des n-alcanes à z et (z + 1) atomes de carbone, peuvent être trouvées dans les références [13] et [14].

En 1968, Altenburg [15] propose une relation linéaire entre l'indice de rétention I, la masse molaire de la molécule M, la densité d_4^{20} , et une caractéristique géométrique de la molécule hydrocarbonée, K_R^2 , dont les valeurs ont été tabulées [15]. L'équation suivante a été proposée :

$$I = A + B (M \cdot d_4^{20}) + C \cdot K_R^2 \quad (\text{II-2})$$

Dimov et Shopov [16], en 1969, constatèrent que les écarts entre I_{exp} et I_p diminuent considérablement, particulièrement pour les cycloalcanes, si on inclut dans (II-1) les volumes molaires, V_{mol} , des composés. La nouvelle valeur obtenue est l'indice physico-chimique IPC :

$$\text{IPC} = 100z + 100 \frac{\log(P_z^0 \cdot V_z) - \log(P_x^0 \cdot V_x)}{\log(P_z^0 \cdot V_z) - \log(P_{z+1}^0 \cdot V_{z+1})} \quad (\text{II-3})$$

En 1971, ces deux auteurs proposèrent [17] l'indice physico-chimique corrigé (IPC-corrigé) en tenant compte des contributions de groupements structuraux particuliers déterminées expérimentalement.

A la suite des travaux d'Altenberg, Martinov et Vigdergauz [18], suggèrent, en 1970, l'équation suivante

$$I = 800 - 4,5 (125,655 - t_b) + 22,5 (2,0252 - K_R^2) \quad (\text{II-4})$$

qui conduit à des résultats améliorés pour les isoocanes, ainsi que les équations :

$$I = 900 - 4,7 (150,976 - t_b) + 15 (2,3657 - K_R^2) \quad (\text{II-5})$$

$$I = 175,813 + 2,243 (0,01 t_b) - 398,695 (2 d_4^{20}) - 87,973 K_R^2 + 1283,461 (2 d_4^{20})^2 + 38,774 (K_R^2)^2 \quad (\text{II-6})$$

pour les isononanes et les isodécanes ; t_b étant la température d'ébullition.

En 1971, en se basant sur une approche thermodynamique, Hammers et de Ligny [19] introduirent dans les modèles de calcul le volume molaire de la phase stationnaire $V_{\text{st,p}}$

$$I_{p,v} = 100z + 100 \frac{\text{Ln} \frac{P_z^0 \cdot V_z}{P_x^0 \cdot V_x} - \frac{V_z - V_x}{V_{\text{st,p}}}}{\text{Ln} \frac{P_z^0 \cdot V_z}{P_{z+1}^0 \cdot V_{z+1}} - \frac{V_z - V_{z+1}}{V_{\text{st,p}}}} \quad (\text{II-7})$$

La même année Robinson et Odell [20] définirent l'indice de rétention standard, I_{std} , calculé selon :

$$I_{\text{std}} = 100 z + 100 \frac{\log t_{\text{bx}} - \log t_{\text{bz}}}{\log t_{\text{bz}+1} - \log t_{\text{bz}}} \quad (\text{II-8})$$

Cet indice, destiné à caractériser les phases stationnaires, donne, pour les alcènes, des valeurs en très bonne coïncidence avec celles mesurées.

Dubois et Chrétien [21,22] appliquèrent la méthode DARC (Description, Acquisition, Retrieval and Computer-aided design) pour la description topologique de divers comportements moléculaires, au calcul des valeurs de l'indice d'isoalcane. Les équations utilisées comportent jusqu'à 23 paramètres.

Deux années plus tard Randi [23], l'auteur de l'indice de connectivité, χ , discuta certains des articles précédents, et proposa une équation topologique considérablement simplifiée, pour le calcul de I.

$$I = 200(-1,4142) + 300 + (T_3)^2 \quad (\text{II-9})$$

où T_3 limite les chaînes de butane, introduites par Altenburg [15], à celles portant des groupements méthyle aux deux bouts de chaîne.

Dans une série d'études démarrées en 1971, Takács et al. [24] développèrent l'idée selon laquelle I est la somme de trois contributions :

$$I = I_a + I_b + I_i(T) \quad (\text{II-10})$$

I_a est la contribution atomique, I_b la contribution de liaison, et le terme $I_i(T)$ caractérise l'interaction entre le soluté et la phase stationnaire, à la température T. Des valeurs arbitraires ont été attribuées à I_a et I_b :

$$I = 3,93(I_a + I_b) = 3,93 I_m \quad \text{et} \quad I_a = 1,2 z + 0,10 \quad (\text{II-11})$$

I_m étant ce qu'on appelle la contribution moléculaire, et z le nombre d'atomes de carbone. Environ 122 types de liaison C-C et 178 types de liaison C-H ont été définis pour le calcul de I_b , et leurs valeurs, en unité d'indice (u.i.), ont été tabulées [25].

En 1976, Dimov proposa une équation de régression pour le calcul des corrections de IPC [26], décrites comme le nombre structural Nst :

$$I = IPC + NSt \quad \text{avec} \quad NSt = A + \sum_i (B_i X_i) \quad (\text{II-12})$$

où X est n'importe quel élément structural et i le nombre de tels éléments. Parmi ces derniers, les cinq suivants sont considérés comme les plus importants : le nombre total d'atomes de carbone, le nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire de l'isoalcane, le nombre de groupements méthyle, le nombre d'atomes de carbone quaternaire et le nombre de chaînes butane n_B .

En 1977 Spivakovskii et al. [27] examinèrent de façon critique le principe d'additivité énoncé dès 1961, par Berezkin [28], pour la chromatographie en phase gazeuse. Leurs études corroborèrent l'idée que I est fonction de l'enthalpie libre de solution. Comme l'entropie molaire partielle dépend de la configuration moléculaire globale [29], la contribution de groupements structuraux identiques liés à des environnements différents ne peut être la même, ce qui est l'opinion de London [30] qui postula comme principe l'impossibilité de prédire par le calcul les indices de rétention des composés à partir de leur structure moléculaire. En dépit de cela, les auteurs proposèrent plusieurs équations pour le calcul de la valeur globale de I. Les résultats présentant le coefficient de corrélation le plus élevé ($r = 0,998$) sont obtenus en faisant intervenir 19 paramètres.

En 1980 Korol et Misjuk [31] publièrent, pour quelques 50 isoalcane, les valeurs des indices de rétention obtenues sur une base thermodynamique. Korol a été l'un des premiers à signaler le rôle important, en chromatographie en phase gazeuse, de l'entropie molaire partielle [32]. Korol définit [29,33] ce qu'il appela la sélectivité entropique, E^0 , de la phase stationnaire qu'il utilisa, en association avec des équations pour la détermination de l'enthalpie libre de solution, pour le calcul des indices de rétention.

L'équation de Papazova et al. [34], publiée en 1980, peut être reliée aux approches topologiques :

$$I = A + B \cdot \bar{I}_D^E + NSt \quad (\text{II-13})$$

On peut dire que cette équation est de la forme de l'équation (II-12) dans laquelle IPC est remplacé par la grandeur de distance \bar{I}_D^E [35].

En 1982, Saura-Calixto et Garcia-Raso [36] proposèrent une relation linéaire entre I et le volume de Van der Waals, V_w , des isoalcanes, calculé selon la méthode de Bondi [37]. L'équation :

$$I_{vw} = -30,23 + 9,3084 V_w \quad (\text{II-14})$$

présente un coefficient de corrélation $r = 0,9978$.

Saura-Calixto et al. [38] utilisèrent par la suite l'indice topologique \bar{I}_D^E et établirent un modèle mathématique sur une base purement topologique. Ils rapportèrent une précision de 1,25% pour les isoalcanes étudiés

En tenant compte des résultats publiés dans les articles cités, Dimov définit [10] trois groupes d'équations, en adoptant comme critère de classification l'ampleur des différences entre les valeurs des indices de rétention calculées et expérimentales. Si ces écarts sont statistiquement égaux à la répétabilité inter-laboratoires correspondante, en tenant compte des composés séparés et de la phase stationnaire utilisée, les équations sont adéquates. Dimov considéra une reproductibilité de ± 1 u.i comme écart maximum entre I_{cal} et I_{exp} pour les isoalcanes séparés sur le squalane.

Les équations conduisant à des variances statistiquement égales (quand elles sont supérieures à 1) pour les différents groupes d'hydrocarbures (C_6, C_7, C_8 , etc.....) et pour lesquels S_{max} est supérieur à ± 1 u.i mais inférieur à ± 5 u.i, sont considérées comme permettant de faire des prévisions.

Le troisième groupe d'équations doit de même posséder un coefficient de corrélation supérieur à 0,99, seulement les différences obtenues sont trop grandes et les méthodes ne sont pas satisfaisantes pour l'identification, ou pour être utilisées dans la prévision. Cependant, de telles équations ont une signification pratique, parce qu'elles fournissent des renseignements utiles concernant les caractéristiques les plus significatives du soluté. Ces équations sont dites corrélatives.

L'étude de Dimov montre que deux équations seulement, celles de Takács et al. [24] et de Dimov [26], peuvent être considérées comme adéquates, mais seulement pour les hexanes.

Les variances ont été testées en utilisant le test de Fisher F et $F_{fi,fj}^{0,95}$, ce qui a permis d'établir les équations pouvant être utilisées pour la prévision :

- Altenburg [15], pour les isoalcanes C_6-C_8 ;

$$F = 1,91 - F_{4;16} = 3,01 ; S_{\max} = 4,4 \text{ u.i}$$

- Dimov [17], pour les isoalcanes C_6-C_8 ;

$$F = 4,8 - F_{16;4} = 5,8 ; S_{\max} = 3,1 \text{ u.i}$$

- Dubois et Chrétien [21], pour les isoalcanes C_6-C_7 ;

$$F = 1,66 - F_{8;4} = 6,04 ; S_{\max} = 4,9 \text{ u.i}$$

- Takács et al. [24], pour les isoalcanes C_6-C_7 ;

$$F = 2,4 - F_{8;4} = 6,04 ; S_{\max} = 3,4 \text{ u.i}$$

- Chrétien et Dubois [22], pour les isoalcanes C_6-C_7 ;

$$F = 5,66 - F_{8;4} = 6,04 ; S_{\max} = 4,2 \text{ u.i}$$

- Dimov [26], pour les isoalcanes C_6-C_9 ;

$$F = 1,62 - F_{28;8} = 3,08 ; S_{\max} = 3,9 \text{ u.i}$$

- Korol et Misjuka [31], pour les isoalcanes C_9-C_{10} ;

$$F = 1,4 - F_{24;23} = 1,98 ; S_{\max} = 4,8 \text{ u.i}$$

Les données passées en revue, laissent penser que la combinaison de paramètres thermodynamiques et structuraux est la voie la plus prometteuse pour l'élaboration d'une équation prédictive convenable. Une telle équation devrait comporter deux contributions générales : l'une basée sur des propriétés thermodynamiques (facteurs extensifs) et dont la contribution serait majeure ; la seconde pourrait se présenter comme la somme de facteurs (intensifs) structuraux et / ou géométriques et qui serait une contribution d'ajustement.

En chromatographie en phase gazeuse les grandeurs de rétention relatives et absolues sont utilisées pour des raisons pratiques et théoriques. Alors que le chimiste analyste préfère les grandeurs de rétention relatives pour leur manipulation simple, le théoricien porte sa préférence sur les volumes de rétention absolus qui sont reliés directement aux grandeurs

thermodynamiques, par l'intermédiaire du processus de partage entre la phase gazeuse et la phase stationnaire.

La détermination expérimentale du volume de rétention spécifique absolu nécessite la connaissance de la température, la perte de charge et le débit du gaz porteur, ainsi que la masse de liquide stationnaire déposée dans la colonne. Les grandeurs de rétention relatives peuvent être calculées à partir des temps de rétention corrigés, pour n'importe quel système chromatographique isotherme, sans qu'il ne soit nécessaire de connaître le débit du gaz porteur, ni le taux d'imprégnation de la phase stationnaire dans la colonne.

Les phases stationnaires peuvent également être caractérisées aussi bien par des données absolues que relatives. Les coefficients de régression d'Abraham et collaborateurs [39,40] pour les phases ou les liquides stationnaires, ainsi que ceux de Carr et collaborateurs [41,42] sont fondés sur des grandeurs de rétention ou de solvation absolues, alors que les constantes des phases stationnaires de Rohrschneider [43-45] et de Mc Reynolds [46] sont basées sur des grandeurs de rétention relatives.

Il est important de savoir si les grandeurs de rétention absolues peuvent être calculées, à l'avance, en utilisant les paramètres caractéristiques des systèmes basés sur des grandeurs de rétention relatives, et vice versa. La raison en est la nécessité d'obtenir des renseignements sur les propriétés des phases stationnaires à partir de grandeurs de rétention relatives, ou d'être capable de prévoir des grandeurs de rétention relatives, y compris les valeurs des grandeurs des indices de rétention, à partir des constantes de phases caractérisant certaines interactions intermoléculaires.

En 1970, Rohrschneider [47] estima le volume de rétention spécifique du n-octane sur 72 phases stationnaires à l'aide de la régression multiple, à partir des temps relatifs ($\alpha = t'_{R2}/t'_{R1}$) du benzène et du décane par rapport au n-octane, avec une erreur moyenne de 14%. Selon Rohrschneider, les volumes spécifiques de rétention d'autres substances devraient pouvoir se calculer à partir de temps de rétention relatifs choisis avec, à la limite, la même précision. Cette relation entre les grandeurs de rétention absolues et relatives a été confirmée par Hartkopf [48] qui calcula le volume de rétention spécifique du n-octane sur 65 phases stationnaires, avec une erreur moyenne de 9%.

Abraham et al. [39] trouvent que les indices de rétention ne peuvent être calculés à l'avance, à partir des constantes des phases stationnaires qu'ils proposent. Pareillement, Poole, Kollie et Poole [49] déduisent que les volumes de rétention spécifiques ne peuvent être calculés à partir des indices de rétention.

En 1993, Rohrschneider [50] examina les relations entre les données de rétention absolues et relatives, en même temps que la possibilité de calculer les grandeurs de rétention absolues et relatives à partir de différents ensembles de constantes de phases stationnaires.

Plusieurs conclusions en ont été tirées.

Les constantes de phases basées sur une rétention absolue permettent le calcul des volumes de rétention spécifiques avec différents degrés de précision. Les coefficients des phases stationnaires d'Abraham et al., qui sont reliés à différentes interactions intermoléculaires conduisent à des corrélations presque aussi bonnes que celles obtenues avec les ensembles de données de rétention les mieux adaptées. A partir de ces constantes, les indices de rétention peuvent, être calculés, mais avec une moins bonne précision seulement.

Les constantes de phases basées sur les valeurs des indices de rétention, permettent le calcul des indices de rétention avec une bonne précision, qui peut être encore améliorée en utilisant davantage de composés tests, choisis parmi ceux préconisés par Rohrschneider et Mc Reynolds [cf: *Partie I ; II.2*]. La prévision des volumes de rétention spécifiques absolus, à partir des grandeurs de rétention relatives, est, par contre, possible avec une moindre précision.

Le calcul a priori des grandeurs de rétention à l'aide du système unifié développé pour la chromatographie gaz-liquide (CGL) par Takács [51] convient pour le comptage multiple horizontal (calcul, pour une même phase stationnaire, à une température T_2 à partir d'une température T_1), et vertical (pour une température fixée, d'une phase stationnaire à une autre), sans aucune restriction, pour des conditions isothermes. Le système peut être utilisé en CGL, doublement programmée (débit et température) éventuellement.

Ce système qui est basé sur la conception de Rohrschneider [43] et le système de Mc Reynolds [46] [cf: *Partie I ; II.2*], s'accorde également avec les importantes méthodes faisant intervenir les paramètres de solubilité [52-61].

Son développement a été facilité par :

- la connaissance que l'on a, de la dépendance entre l'indice de rétention et la température de la colonne ;
- l'exploitation facile des relations établies (intermédiaires et finales) à l'aide des computers [62].
- La disponibilité de l'équation de Tekler initiale [63], et celle modifiée par Santiuste [64].

L'équation (II-15)

$$I_{X\ TC}^{ph.st.}/I_{X\ TC}^{ref.} = \sum_{i=1}^5 (I_i^{ph.st.}/I_i^{ref.})_{TC} \cdot S_i \quad (II-15)$$

exprime le rapport des indices de rétention du composé X sur la phase stationnaire étudiée, $I_{X\ TC}^{ph.st.}$, et sur la phase de référence, $I_{X\ TC}^{ref.}$, pour une température de colonne constante, $T_c(^{\circ}C)$. i , numéro d'ordre des cinq premiers composés de référence utilisés par Mc Reynolds : (1) benzène, (2) n-butanol, (3) pentanone-2, (4) nitro-propane, (5) pyridine.

$S_i = i^{ème}$ constante spécifique type du composé étudié (adimensionnelle) [65].

D'après Poole, les valeurs S_i dépendent théoriquement des interactions entre la substance étudiée et les composés de référence utilisés sur la colonne au squalane (SQ) selon :

$$f_i = I_{(i)}^{SQ}/I_{(x)}^{SQ} = [I_M(i)/I_M(x)] [(i)/ (x)] \quad (II-16)$$

f_i = rapport des valeurs d'interactions du $i^{ème}$ composé standard et de la substance étudiée ;
 π = valeur d'interaction individuelle, et I_M : contribution moléculaire à l'indice [66,67].

Comme les deux indices de rétention qui apparaissent dans l'équation (II-16) dépendent de la température de la colonne et de la nature de la substance étudiée, f_i doit théoriquement en dépendre également, de même que les facteurs spécifiques types. En omettant ces effets, on commet des erreurs de l'ordre de 0,1 à 0,5% sur les valeurs des grandeurs de rétention calculées à l'avance [39].

L'équation de définition de la polarité de rétention [66] met en évidence le lien entre l'indice de rétention et la phase stationnaire utilisée, ce qui permet d'écrire :

$$I_{i,TC}^{ph.St} = \frac{a_{i,1} + a_{i,2} PR^{ph.St} (120, 0[^{\circ}C])}{1 + a_{i,3} PR^{ph.St} (120, 0[^{\circ}C])} \quad (II-17)$$

PR = polarité de rétention (adimensionnelle) [66] ; $a_{i,1}$, $a_{i,2}$, $a_{i,3}$ sont des constantes dans l'équation (II-17).

La polarité de rétention peut être obtenue à partir des valeurs ΔI des cinq premières substances de référence de Mc Reynolds [cf : *Partie I ; II.2*]., en appliquant la relation (II-18)

$$PR^{ph.St}(TC) = 20 \sum_{i=1}^5 (I_i / I_i^{SQ})_{TC} \quad (II-18)$$

avec
$$I = I_i^{ph.St.} - I_i^{SQ} \quad (II-19)$$

Comme les indices, la polarité de rétention dépend de la température. La loi de variation est exprimée par l'équation (II-20) :

$$PR^{ph.St}(TC) = \frac{A_{PR} + B_{PR} TC}{1 + C_{PR} TC} \quad (II-20)$$

A_{PR} , B_{PR} et C_{PR} étant des constantes.

Notons que Santiuste [68] présenta de très bons résultats pour la polarité de rétention, à différentes températures de colonne et pour diverses phases stationnaires.

L'équation (II-21) exprime la variation avec la température des constantes de Mc Reynolds des substances de référence :

$$A_{i,j} = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{Tc + C_{i,j}} \quad (II-21)$$

j est le numéro d'ordre des constantes (j = 1,2,3 respectivement) ; A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} sont des constantes.

En combinant les équations (II-17) et (II-21), on obtient :

$$I_{i,Tc}^{ph.St} = \frac{A_{i,1} + \frac{B_{i,1}}{Tc + C_{i,1}} + \left(A_{i,2} + \frac{B_{i,2}}{Tc + C_{i,2}} \right) PR^{ph.St.}(120,0[^\circ C])}{1 + \left(A_{i,3} + \frac{B_{i,3}}{Tc + C_{i,3}} \right) PR^{ph.St.}(120,0[^\circ C])} \quad (II-22)$$

relation qui permet le calcul, à l'avance, des indices de rétention.

En plus des grandeurs physico-chimiques, d'autres descripteurs ont été utilisés pour la prévision des indices de rétention en chromatographie en phase gazeuse : indices topologiques, paramètres quanto-chimiques [69].

Les formules de constitution des composés chimiques sont reliées à leur topologie moléculaire [70], et l'on utilise des graphes simples (squelettes de molécules obtenus par suppression des atomes d'hydrogène) pour les représenter [71]. On considère les indices topologiques (dont plus de 120 ont été décrits dans la littérature) comme des moyens de coder l'information structurale par des nombres, en utilisant différents invariants des graphes de constitution [72-74].

Les grandeurs quanto-chimiques [énergies totale, HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital) ; charge et polarisabilité atomiques ; ordre de liaison ; moments dipolaires] sont déterminées à partir de méthodes empiriques en traitant séparément les électrons π (méthode de Hückel [75-80]) et les électrons σ (méthode de Del Re [81], ou semi-empiriques (méthode CNDO/2 [82], méthode AM1 [83]).

Les indices de rétention d'ensembles de molécules mono et bi-fonctionnelles ont été déterminés pour une gamme de phases stationnaires de polarités différentes [Squalane ; SE-30 ; PEG et DEGS]. La régression à plusieurs dimensions et l'analyse factorielle ont été utilisées pour établir des corrélations entre indices de rétention et paramètres structuraux (indices topologiques ; grandeurs physico-chimiques ; données quanto-chimiques) [84]. Sur les phases stationnaires apolaires, la rétention est mieux expliquée par des modèles qui combinent des indices topologiques obtenus à l'aide des méthodes quanto-chimiques. Pour les phases stationnaires polaires, les modèles basés sur des charges quanto-chimiques, reliées à la polarité locale, décrivent mieux la rétention.

Des paramètres liés à la polarisabilité électronique (indice de réfraction; volume de Van der Waals ; volume molaire) ont été corrélés avec les indices de rétention d'alkylbenzènes obtenus en chromatographie en phase gazeuse isotherme (100°C) sur des colonnes apolaires (Squalane) et très polaires (Carbowax 20M), une équation biparamétrique en a été déduite ; elle a été utilisée pour identifier les constituants de mélanges industriels de naphta aromatiques [85].

Les indices de rétention de 26 mono et 13 dinitro HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) déterminés sur une colonne capillaire SE-52 sont reliés linéairement aux connectivités moléculaires. Les courbes de corrélation obtenues ont permis de déterminer les indices de rétention d'autres composés qui ne figurent pas dans l'ensemble des composés de départ (validation du modèle) [86].

Trois indices topologiques différents : indices de connectivité moléculaire, nombres de Wiener [88] et indice de Balaban [89] ont été testés dans le but de prévoir les indices de rétention en chromatographie en phase gazeuse de chlorobenzènes sur des phases stationnaires polaires (Carbowax 20M) et apolaires (OV-101), en prenant comme critères de bon ajustement les coefficients de corrélation et les ordres d'élution. Les analyses de régression montrent que le modèle basé sur la connectivité moléculaire conduit aux plus grands succès dans les prévisions. La taille moléculaire des chlorobenzènes constitue la propriété structurale majeure contrôlant le comportement chromatographique [90].

Deux voies multidimensionnelles permettant la prévision des indices de rétention en chromatographie en phase gazeuse d'une série de HAP mononitrés, séparés sur une colonne SE-52, ont été décrites. Le premier modèle met en jeu une technique de régression linéaire pas-à-pas, permettant d'obtenir une équation à 6 descripteurs reliant les indices de rétention aux connectivités moléculaires. Le second modèle travaille dans le cadre d'une régression inverse, pour estimer un vecteur de descripteurs de connectivité moléculaire en fonction des indices de rétention. Les modèles combinés sont utiles pour la prévision et la validation d'indices de rétention, et des exemples reproduisant à $\sim 1\%$ les valeurs réelles sont donnés [91].

Pour les études de relations quantitatives structure-rétention (RQSR) Kaliszan et al. proposèrent un paramètre sub-moléculaire Δ (obtenu par les méthodes quanto-chimiques) qui reflète la plus grande différence des charges atomiques dans une molécule de soluté donné [92-94]. Ce paramètre est un descripteur moléculaire, empirique, du pouvoir d'un soluté particulier d'établir des interactions spécifiques ou polaires avec les phases chromatographiques. Lorsqu'il est utilisé avec les descripteurs moléculaires globaux non spécifiques dans des équations de régression bi-paramétriques, le paramètre Δ améliore la qualité des corrélations structure-rétention, comparativement à d'autres descripteurs de polarité, comme par exemple les moments dipolaires totaux [95,96]. Cependant, ces

corrélations ne sont intéressantes qu'avec des phases stationnaires non polaires. Ainsi, des équations de régression hautement significatives statistiquement ont pu être établies entre les grandeurs de rétention, en chromatographie gaz-liquide, d'amines aliphatiques et hétérocycliques, et des indices quato-chimiques calculés par la méthode CNDO/2 : l'énergie totale, E_T , et le descripteur de polarité Δ . Si des corrélations acceptables ont été obtenues avec le liquide stationnaire méthyl silicone, non polaire, OV-101, par contre les tentatives de corrélérer E_T et Δ avec les indices de Kováts sur les phases polaires, méthyl phenyl cyclopropyl silicone (OV225) et neopentyl glycol adipate (NGA) ont échoué.

Pour caractériser quantitativement les différences dans les propriétés polaires ou spécifiques des solutés, un indice topologique électronique, T^E , a été proposé [97]. Les équations RQSR biparamétriques, en E_T et T^E , sont statistiquement hautement significatives pour les grandeurs de rétention obtenues aussi bien sur les phases stationnaires apolaires que polaires.

Un modèle de régression multidimensionnelle capable de prévoir les caractéristiques de dibenzofurannes polychlorés (PCDF) en chromatographie en phase gazeuse à programmation linéaire de température a été développé [98]. Le modèle relie la structure moléculaire, par l'intermédiaire des descripteurs de connectivité moléculaire, et les indices de rétention déterminés expérimentalement sur une colonne capillaire en silice, dont les parois internes sont imprégnées de phase stationnaire DB-5. Les variables du modèle sont : le nombre d'atomes de chlore présents, la position et la relation sur chaque cycle aromatique, l'interaction de l'atome de chlore avec les deux cycles, et la structure du squelette de chaque PCDF isomère. Des comparaisons ont été établies entre les indices mesurés et prédits.

Les indices de rétention de 30 composés (coumarines, tétralones et composés à structure apparentée) ont été mesurés sur deux colonnes (1,8 m \times 3,2 mm d.i.) garnies respectivement de Chromosob WAWDMCS et de Chromosob W imprégné à 15% d'Apiezon L ; le débit de l'azote vecteur est de 30 ml/min ; la détection étant assurée par un DIF ; la température est réglée en fonction des composés à examiner. Des tentatives ont été faites pour corrélérer les indices de rétention avec les indices de connectivité moléculaire (χ). Au moins deux paramètres χ doivent être utilisés pour l'obtention de corrélations satisfaisantes [99].

Seize alkylbenzènes et treize naphthalènes ont été chromatographiés sur les colonnes OV-101, UCON LB 550 et Carbowax-20M et leurs indices de rétention calculés. Le degré de corrélation de ces indices avec quarante descripteurs a été établi. Les corrélations ont été utilisées pour classer les descripteurs en substantiels ($r > 0,99$), importants ($r = 0,80 - 0,99$), vraisemblables ($r = 0,50 - 0,80$) et spécifiques ou structuraux. Les descripteurs substantiels sont facilement obtenus expérimentalement (point d'ébullition, pression de vapeur et grandeurs dérivées) et fournissent d'excellents résultats avec les phases non polaires. Avec les phases plus polaires, de meilleurs résultats ont été obtenus en les combinant avec les descripteurs spécifiques.

Les combinaisons entre des descripteurs importants et spécifiques fournissent également des résultats convenables pour la modélisation, mais le groupe vraisemblable ne conduit pas à des résultats satisfaisants même par combinaison avec des descripteurs des autres groupes [100].

Les indices de rétention en programmation de température de HAP non substitués, de poids moléculaires compris entre 178 et 350, ont été corrélés avec un ensemble de descripteurs ; connectivités valentielles du 1^{er} ordre, potentiels d'ionisation, moments quadripolaires, longueurs et hauteurs des HAP. Les indices de rétention des HAP péricondensés sont prédits avec plus de précision que ceux des HAP catacondensés [101].

Des échantillons (1 μ l) de HAP ont été injectés dans une colonne en silice (15 m \times 0,32 mm d.i.) imprégnée de SPB-5 ou de SPA-20 (df = 0,25 μ m) balayée par de l'hélium vecteur (1,26 et 1,03 ml/min, respectivement). L'intervalle de température utilisé pour les premiers composés légers va de 100 à 130°C et de 200 à 230°C pour le reste des composés sur la colonne SPB-5. Sur la colonne SPA-20, l'intervalle de température est fixé à 130-160°C pour le premier groupe et à 230-260°C pour le deuxième groupe de composés. Les valeurs des indices de Kováts ont été extrapolées à 180°C. Les indices de rétention ont été mesurés en triple à quatre températures différentes. Un certain nombre de descripteurs moléculaires pour la précision des indices de rétention des HAP sur les phases stationnaires ont été tabulés. L'analyse montre que la régression linéaire basée sur l'indice de connectivité et sur l'énergie de déformation des molécules, comme variables indépendantes, fournit les meilleurs coefficients de corrélation [102].

Des équations de corrélation entre les indices de rétention de Kováts de n-alcènes et n-alcynes obtenus sur les colonnes OV-101, OV-275 et PEG-20M, la température de la colonne et le nombre d'atomes de carbone ont été présentés par Orav et Kailas [103]. Les équations sont utiles pour le calcul d'une rétention particulière à une température déterminée pour chaque homologue, ce qui offre la possibilité d'édification d'une base de données pour les indices de rétention.

Les indices topologiques de Balaban, Wiener et les indices d'état électrotopologique et de forme moléculaire d'isomères d'alkylbenzènes à chaînes linéaires comportant 10 à 14 atomes de carbone ont été déterminés et corrélés avec les indices de rétention correspondants, mesurés en chromatographie en phase gazeuse sur des colonnes imprégnées de phase stationnaire SE-54 et DB-1. Les résultats sont tabulés, et seuls les indices de Wiener conduisent à une bonne corrélation linéaire simple pour les indices de rétention, et à un ordre d'élution correct [104].

Des descripteurs pour la prévision de la rétention de solutés en chromatographie en phase gazeuse ont été classés en quatre groupes : substantiel, important, vraisemblable, spécifique, et exploités pour la prévision de la rétention d'isoalcanes et alcènes sur trois phases stationnaires différentes (Squalane, Citroflex et noir de carbone). Aucun descripteur ne permet à lui seul de prévoir la rétention de ces solutés, mais plusieurs paires de descripteurs (substantiel/spécifique) conduisent à des résultats satisfaisants. En chromatographie d'adsorption sur du noir de carbone comme phase stationnaire, le calcul de descripteurs quanto-chimiques a été proposé [105].

Des modèles topologiques successifs ont été développés pour estimer les indices de rétention de divers composés aromatiques, avec description des paramètres statistiques de ces modèles. Les types de liaison dans les composés considérés ont été utilisés comme descripteurs moléculaires dans les modèles. Les erreurs estimées pour les indices de rétention sont environ de l'ordre de 1% pour les composés comportant des hétéroatomes ou de substituants halogénés, et d'environ 2% pour ceux comportant l'azote et des substituants oxygénés. Les résultats ont été validés sur un groupe supplémentaire de composés aromatiques [106].

Des alkylbenzènes dont les indices de rétention sur une phase stationnaire polaire sont connus ont été utilisés pour construire un modèle RSQR. On a calculé un ensemble de six

descripteurs moléculaires (topologique, géométrique et électronique) sur la base de la structure moléculaire de 150 alkylbenzènes. Des méthodes statistiques ont été utilisées pour obtenir des sous-ensembles de trois descripteurs pouvant prédire les indices de rétention en chromatographie en phase gazeuse. Des régressions multilinéaires et des modèles de réseaux de calculs ont été utilisés pour la prévision des indices de rétention de composés à structure similaire, uniquement à partir de leur structure [107].

Une nouvelle méthode d'étude RQSR a été proposée par Li et al. [108] pour la prévision des indices de rétention de HAP, séparés par chromatographie en phase gazeuse sur des colonnes capillaires. La méthode est basée sur deux grandeurs physico-chimiques : la surface du système π pseudo-conjugué (S_π), et la quasi-longueur de la chaîne carbonée (N') qui représentent, respectivement, l'effet de la surface électronique moléculaire π conjugué et l'effet de la polarisabilité moléculaire des HAP, sur leurs indices de rétention respectifs en chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats établissent une bonne corrélation linéaire entre les indices de rétention de cent HAP séparés sur une colonne capillaire SE-52, et leurs grandeurs N' et S_π ; le coefficient de détermination étant $R^2 = 0,9936$.

CONCLUSION

L'importance du calcul a priori de la rétention chromatographique a été soulignée, dès le départ, par James et Martin les inventeurs de la chromatographie gaz – liquide.

Outre les équations empiriques basées sur des propriétés physiques des composés étudiés, des équations plus ou moins complexes fondées sur la théorie chromatographique ont été proposées.

Les relations quantitatives entre la structure des solutés, représentée par des descripteurs moléculaires empiriques ou théoriques, et leurs données de rétention chromatographique sont largement étudiées pour trois raisons principales : explication du mécanisme de la séparation chromatographique ; prédiction des grandeurs de rétention et caractérisation des propriétés physiques du soluté.

L'analyse d'échantillons inconnus est rendue encore plus complexe par la présence de nombreux isomères du fait du déficit d'information sur leurs caractéristiques chromatographiques. La tentation d'exploiter la masse importante de données disponibles dans la littérature chromatographique et les laboratoires spécialisés ne serait pas sans risque. En effet, les données de rétention qui dépendent des conditions mêmes de leur obtention ne sont pas déterminées dans des conditions standards, et il n'existe aucune méthode permettant de ramener ces données aux conditions normalisées de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).



BIBLIOGRAPHIE

1. E. sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958).
2. E. sz. Kováts, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 181, 351 (1961).
3. P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 875 (1961).
4. C. Baron et B. Maume, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1113 (1962).
5. F. J. Zulaica et G. Guiochon, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 255, 254 (1962).
6. F. J. Zulaica, C. Landault et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1294 (1962).
7. F. J. Zulaica et G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1242 (1963).
8. A. N. Korol, *Usp. Khim.*, 51, 1225 (1981).
9. M. V. Budahegyi, E. R. Lombosi, T. S. Lombosi, S. Y. Meszáros, Sz. Nyiredy, G. Tarján, I. Timár et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 271, 213 (1983).
10. N. P. Dimov, *J. Chromatogr.*, 360, 25 (1986).
11. E. Matisová, J. Krupčík, P. Šellár et J. Garaj, *J. Chromatogr.*, 303, 151 (1983).
12. J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1395 (1967).
13. «Selected Values of properties of hydrocarbons», A.P.I. Research Project 44, Texas University, College Station, TX, (1966).
14. A. Tatevskii (Editor), *Fisiko-Khimicheskie Sovoistva Individualnikh Uglevodorodov*, Izdatelstvo Lenina, Moscow (1960).
15. K. Altenburg, dans P. Struppe (Editor), *Gas Chromatography 1968*, Akad. Verlag, Berlin, 1969, p.1.
16. N. Dimov et D. Shopov, *J. Chromatogr.*, 44, 170 (1969).
17. N. Dimov et D. Shopov, *J. Chromatogr.*, 63, 223 (1971).
18. A. A. Martinov et M. S. Vigdergauz, *Neftekhimiya*, 10, 76 (1970).
19. W. E. Hammers et C. L. de Ligny, *Recl. Trav. Chim., Pays Bas*, 90, 175 (1971).
20. P. G. Robinson et A. L. Odell, *J. Chromatogr.*, 57, 1 (1971).
21. J. E. Dubois et J. R. Chrétien, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 811 (1974).
22. J. E. Dubois et J. R. Chrétien, *J. Chromatogr.*, 126, 171 (1976).
23. M. Randi, *J. Chromatogr.*, 161, 1 (1978).
24. J. Takács, C. Szita et G. Tarján, *J. Chromatogr.*, 56, 1 (1971).
25. T. S. Lombosi, E. R. Lombosi, I. Bernát, Z. S. Bernoit, E. C. Takács et J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 119, 307 (1976).
26. N. Dimov, *J. Chromatogr.*, 119, 109 (1976).

27. G. I. Spivakovskii, A. L. Tishchenkó, I. I. Zaslavskii et N. S. Wulfson, *J. Chromatogr.*, 144, 1 (1977).
28. V. G. Berezkin, *Neftekhimiya*, 1, 169 (1961).
29. A. N. Korol, *Chromatographia*, 8, 385 (1975).
30. A. W. Ledon, *Chromatographia*, 4, 171 (1971).
31. A. N. Korol et L. Misjuk, *Teor. Eksp. Khim.*, 16, 792 (1980).
32. J. F. Buteiko et A. N. Korol, *Ukr. Khim. Zh., Russ. Ed.*, 6, 542 (1968).
33. A. N. Korol, , *Chromatographia*, 8, 335 (1976).
34. D. Papazova, N. Dimov et D. Bonchev, *J. Chromatogr.*, 188, 297 (1980).
35. D. Bonchev et N. Trinaistich, *J. Chem. Phys.*, 67, 4557 (1977).
36. F. Saura-Calixto et A. Garcia-Raso, *Chromatographia*, 15, 521 (1982).
37. A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, 68, 441 (1964).
38. F. Saura-Calixto, A. Garcia-Raso et I. Garcia-Raso, *J. Chromatogr.*, 322, 35 (1985).
39. M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty et W. I. Shuely, *J. Chromatogr.*, 518, 329 (1990).
40. M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty et W. I. Shuely, *J. Chromatogr.*, 587, 213 (1991).
41. J. Li, A. J. Dallas et P. W. Carr, *J. Chromatogr.*, 517, 103 (1990).
42. J. Li. Y.Zhang et P. W. Carr, *Anal. Chem.*, 64, 210 (1992).
43. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22, 6 (1966).
44. L. Rohrschneider, dans : *Advances in Chromatography*, J. C. Giddings et R. A. Keller, eds., Vol. 4, 1967, M. Dekker, Inc., New York, pp. 333-363.
45. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 39, 383 (1967).
46. W. O. Mc Reynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
47. L. Rohrschneider, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 105 (1970).
48. A. Hartkopf, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 145 (1972).
49. C. F. Poole, T. O. Kollie et S. K. Poole, *Chromatographia*, 34, 281 (1992).
50. L. Rohrschneider, *Chromatographia*, 37, 250 (1993).
51. J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 799, 185 (1998).
52. B. R. Kersten et C. F. Poole, *J. Chromatogr.*, 452, 191 (1988).
53. R. M. Pomaville, S. K. Poole, L. D. J. Davis et C. F. Poole, *J. Chromatogr.*, 438, 1 (1988).
54. S. K. Poole, B. R. Kersten, R. M. S. Pomaville et C. F. Poole, *LC-GC*, 6, 400 (1988).

55. E. F. Sanchez, A. F. Torres, J. A. G. Dominguez, J. M. Santiuste et E. P. Rimada, *J. Chromatogr.*, 457, 55 (1988).
56. M. H. Abraham, J. A. Haftavan, I. Hamerton, C. F. Poole et T. O. Kollie, *J. Chromatogr.*, 646, 351 (1993).
57. J. Li, Y. Zhang, A. J. Dallas et P. W. Carr, *J. Chromatogr.*, 550, 101 (1991).
58. J. Li, et P. W. Carr, *Anal. Chem.*, 65, 1443 (1993).
59. P. Laffort, P. Callegary et M. Devos, Poster on Theoretical Advancement in Chromatography, Ferrara, 1991.
60. P. Laffort, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 316, 105 (1993).
61. M. H. Abraham et G. S. Whiting, *J. Chromatogr.*, 594, 229 (1992).
62. M. V. Budahegyi, E. R. Lombosi, T. S. Lombosi et al., *J. Chromatogr.*, 271, 307 (1983).
63. Y. Tekler et J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 202, 179 (1980).
64. J. M. Santiuste, *Chromatographia*, 40, 28 (1995).
65. J. M. Takács, Z. Szentirmai, E. B. Molnár et D. Králik, *J. Chromatogr.*, 65, 121 (1972).
66. G. Tarján, Á. Kiss, G. Kocsis, S. Mészáros et J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 119, 327 (1976).
67. M. B. Evans, J. K. Haken et T. Tóth, *J. Chromatogr.*, 351, 155 (1986).
68. J. M. Santiuste, *Chromatographia*, 38, 701 (1994).
69. M. Karelson, *Molecular Descriptors in QSAR/QSPR*, J. Wiley, New York, 2000, 430p.
70. B. Prelog, *J. Mol. Cat.*, 1, 163 (1975).
71. N. Trinajsti, « *Chemical graph theory* » C. R. C. Press, Boca Raton, Fla. (1983).
72. A. T. Balaban, I. Motoc, D. Bonchev et D. Mekenyan, *Top. Curr. Chem.*, 114, 21 (1983).
73. I. Gutman et O. E. Polansky, « *Mathematical concepts in organic chemistry* », Springer, Berlin (1986).
74. L. B. Kier et L. H. Hall, « *Molecular connectivity in chemistry and drug design* », Academic Press, New York (1976).
75. E. Hückel, *Z. Physik*, 60, 423 (1930).
76. E. Hückel, *Z. Physik*, 70, 204 (1931).
77. E. Hückel, *Z. Physik*, 72, 30 (1931).
78. E. Hückel, *Z. Physik*, 76, 628 (1932).
79. E. Hückel, *Z. Physik*, 83, 623 (1933).
80. E. Hückel, *Z. Elektrochem.*, 43, 752 (1937).
81. G. Del Re, *J. Chem. Soc. London*, 4031 (1958).

82. J. A. Pople et D. L. Beveridge, « Approximate molecular orbital theory », Mc Graw-Hill ; New York (1970).
83. HyperchemTM and Chem PlusTM, Release 2, Hypercube, Waterloo, Ontario, Canada.
84. L. Buydens, D. L. Massart et P. Geerlings, Anal. Chem., 55, 738 (1983).
85. J. Bermeio, J. S. Canga, O. M. Gayol et M. D. Guillen, J. Chromatogr. Sci., 22, 252 (1984).
86. P. J. Doherty, R. M. Hoes, A. Jr Robbat et C. M. White, Anal. Chem., 56, 2697 (1984).
87. M. Randi , Anal. Chem., 97, 6609 (1975).
88. H. Wiener, J. Chem. Soc., 69, 17 (1947).
89. A. T. Balaban, Chem. Phys. Lett., 89, 399 (1982).
90. A. Sablji , J. Chromatogr., 319, 1 (1985).
91. A. Robbat, N. P. Corso, P. J. Doherty et D. Marshall, Anal. Chem., 58, 2072 (1986).
92. K. O mialowsky, J. Halkiewicz, A. Radecki et R. Kaliszan, J. Chromatogr., 346, 53 (1985).
93. R. Kaliszan, K. O mialowsky, S. A. Tomellini, S. H. Hsu, S. D. Fazio et R. A. Hatwick, Chromatographia, 20, 705 (1985).
94. R. Kaliszan, K. O mialowsky, S. A. Tomellini, S. H. Hsu, S. D. Fazio et R. A. Hartwick, J. Chromatogr., 352, 141 (1986).
95. R. Kaliszan, Chromatographia, 12, 171 (1979).
96. R. Kaliszan, et H. D. Höltje, , J. Chromatogr., 234, 303 (1982).
97. K. O mialowsky, J. Halkiewicz, A. et R. Kaliszan, J. Chromatogr., 361, 63 (1986).
98. A. Robbat et C. Kalogeropoulos, Anal. Chem., 62, 2684 (1990).
99. A. C. Arauda, V. E. F. Heinzen et R. A. Yunes, J. Chromatogr., 630, 251 (1993).
100. N. Dimov, A. Osman, O. Mekenyan et D. Papazova, Anal. Chem., Acta, 298, 303 (1994).
101. A. Bemgard, A. Colmsio et K. Wrangskog, Anal. Chem., 66, 4288 (1994).
102. R. Corbella, M. A. Rodriguez, M. J. Sanchez et F. Garcia-Montelongo, Chromatographia, 40, 532 (1995).
103. A. Orav et T. Kailas, Chromatographia, 41, 726 (1995).
104. V. E. F. Heinzen et R. A. Yunes, J. Chromatogr., 719, 462 (1996).
105. N. Dimov et A. Osman, Anal. Chem. Acta, 323, 15 (1996).
106. R. Gautzsch et P. Zinn, Chromatographia, 43, 163 (1996).
107. J. M. Sutter, T. A. Peterson et P. C. Jurs, Anal. Chem. Acta, 342, 113 (1997).
108. J. Kang, C. Cao et Z. Li, J. Chromatogr., 799, 361 (1998).

PARTIE III

- PARTIE THEORIQUE -

MODELISATION – EXEMPLES DE CALCULS

Nous présenterons dans cette partie les éléments de mathématiques et de statistiques utilisés dans cette thèse.

I – LISSAGE DES COURBES [1]

I.1 - Propriétés La méthode utilisée est destinée à permettre la description analytique de courbes planes possédant les propriétés que nous allons rappeler.

I.1.1 - Points de contrôle Le contrôle de la forme d'une courbe est obtenu en général à l'aide de points par lesquels la courbe doit passer ou qui déterminent la forme de la courbe de façon prévisible. Ces points sont appelés points de contrôle ou nœuds quand ils sont situés sur la courbe elle-même. Une courbe passant par tous les points est une courbe d'interpolation.

I.1.2 - Valeurs multiples En général, une courbe n'admet pas de représentation $y = f(x)$, quel que soit le repère choisi. Il sera donc indispensable de pouvoir décrire cette courbe par une représentation paramétrique.

I.1.3 - Indépendance par rapport au repère La forme de la courbe ne doit pas changer si l'on change le système de coordonnées par rapport auquel sont repérés les points de contrôle.

I.1.4 - Contrôle local Si l'on déplace un point de contrôle, la forme de la courbe ne doit changer qu'au voisinage de ce point (cette propriété est fondamentale pour la construction de la courbe).

I.1.5 - Lissage La courbe doit atténuer les irrégularités esquissées par les points de contrôle.

Plus précisément, si l'on trace une droite quelconque, le nombre d'intersections de cette droite avec la courbe doit être inférieur ou égal au nombre d'intersections de cette droite avec le polygone formé par les points de contrôle.

I.1.6 - Continuité Il est nécessaire de pouvoir obtenir des raccords continus jusqu'au deuxième ordre entre les courbes.

I.2 - Représentation paramétrique

Un point sur la courbe sera représenté par :

$$P(u) = \begin{bmatrix} x(u) \\ y(u) \end{bmatrix} \quad (\text{III-1})$$

Le point $P(u)$ va parcourir la courbe lorsque le paramètre u varie dans un intervalle donné, généralement l'intervalle $[0,1]$.

Plusieurs représentations paramétriques d'une même courbe sont possibles.

En général, les représentations paramétriques varient en diverses portions de la courbe. La courbe totale est alors définie comme un ensemble d'arcs ayant chacun une représentation paramétrique unique. Les raccords entre les arcs doivent posséder la propriété de continuité rappelée précédemment.

I.3 – Courbes de Bézier

Les polynômes de Bernstein permettent, par la définition d'une ligne polygonale, de construire une courbe joignant le premier point au dernier point de la ligne, les sommets intermédiaires servant à modéliser la forme de la courbe. De telles courbes sont appelées courbes de Bézier.

Soit un ensemble de points $\{(x_i, y_i), i = 0, \dots, m\}$. La courbe de Bézier d'ordre m , déterminée par $m+1$ points, est définie par l'équation paramétrique :

$$\begin{cases} x(t) = \sum_{i=0}^m B_{(i,m)}(t) x_i \\ y(t) = \sum_{i=0}^m B_{(i,m)}(t) y_i \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

t variant de 0 à 1, et $B_{(i,m)}(t)$ est un polynôme de Bernstein.

$$B_{(i,m)}(t) = C_i^m t^i (1-t)^{m-i} \quad (\text{III-3})$$

les coefficients du binôme :

$$C_i^m = \frac{m!}{i!(m-i)!} \quad (\text{III-4})$$

étant calculés par une relation de récurrence :

$$C_i^m = C_i^{m-1} + C_{i-1}^{m-1} \quad (\text{III-5})$$

En définissant les vecteurs :

$$P_{0,m}(t) = \begin{bmatrix} x(t) \\ y(t) \end{bmatrix} \quad (\text{III-6})$$

et

$$P_i = \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \end{bmatrix} \quad (\text{III-7})$$

les équations paramétriques peuvent être exprimées sous forme vectorielle :

$$P_{0,m}(t) = \sum_{i=0}^m B_{(i,m)}(t) P_i \quad (\text{III-8})$$

On peut en donner une interprétation géométrique en extrayant les premier et dernier termes de la somme :

$$P_{0,m}(t) = (1-t)^m P_0 + \sum_{i=1}^{m-1} C_i^m t^i (1-t)^{m-i} P_i + t^m P_m \quad (\text{III-9})$$

En utilisant l'expression récursive des coefficients du binôme, cette expression devient :

$$\begin{aligned} P_{0,m}(t) &= (1-t)^m P_0 + \sum_{i=1}^{m-1} C_i^{m-1} t^i (1-t)^{m-i} P_i + \sum_{i=1}^{m-1} C_{i-1}^{m-1} t^i (1-t)^{m-1} P_i + t^m P_m \\ &= (1-t) \left((1-t)^{m-1} P_0 + \sum_{i=1}^{m-1} C_i^{m-1} t^i (1-t)^{m-1-i} P_i \right) + t \left(\sum_{i=1}^{m-1} C_{i-1}^{m-1} t^{i-1} (1-t)^{m-i} P_i + t^{m-1} P_m \right) \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

d'où

$$P_{0,m}(t) = (1-t) P_{0,m-1}(t) + t P_{1,m}(t) \quad (\text{III-11})$$

Ainsi, chaque point de la courbe de Bézier d'ordre m définie par les points P_0, \dots, P_m est le barycentre pondéré des points correspondants sur les courbes de Bézier d'ordre $m-1$ définies respectivement par les points P_0, \dots, P_{m-1} et P_1, \dots, P_m .

I.4 - Approximation par fonctions B-splines

Soit à approximer une fonction g définie sur l'intervalle $[0,1]$, de telle sorte que l'interpolée π_g :

i/ coïncide avec g en un nombre fini de points $\tau_j, j = 1, \dots, n$ tels que :

$$0 \leq \tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_j < \tau_{j+1} < \dots < \tau_n \leq 1 \quad (\text{III-12})$$

i.e.

$$\pi_g(\tau_j) = g(\tau_j) \quad , \quad j = 1, \dots, n ; \quad (\text{III-13})$$

ii/ soit polynomiale par morceaux de degré $k - 1$, k entier ≥ 1 . Pour cela on suppose que les entiers k et n sont fixés, $k \leq n$, et on introduit la partition de l'intervalle $[0,1]$ à l'aide de la suite de points :

$$t = \{t_i ; i = 1, \dots, n + k\} \quad (\text{III-14})$$

vérifiant :

$$t_1 = \dots = t_k = 0 \quad ; \quad t_{n+1} = \dots = t_{n+k} = 1 \quad ; \quad t_i < t_{i+k} \quad , \quad \forall i = 1, \dots, n \quad (\text{III-15})$$

Alors l'interpolée π_g est telle que :

$$\pi_g|_{[t_i, t_{i+1}]} \in P_{k-1} \quad () \quad (\text{III-16})$$

iii/ soit de classe $C^{k-2}([0,1])$, i.e.,

$$\pi_g \in C^{k-2}([0,1]) \quad (\text{III-17})$$

Ces interpolées sont des combinaisons linéaires de fonctions de base B-splines d'ordre k , i.e., $B_{j,k,t}, j = 1, \dots, n$: ces fonctions de base, au nombre de n (paramètre introduit en (III-12)), dépendent du degré $k-1$ choisi (voir(III-16)) et de la suite de points t (voir (III-14) à (III-16)). Elles sont définies par récurrence par les relations :

$$B_{j,1,t} () = \begin{cases} 1 & \text{si } t \in [t_j ; t_{j+1}[, j=1, \dots, n-1 \text{ ou } t \in [t_n ; t_{n+1}] , (t < t_{n+1}) \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

Ensuite, pour $k \geq 2$, il vient :

$$B_{j,k,t} () = \begin{cases} \frac{t - t_j}{t_{j+k-1} - t_j} B_{j,k-1,t} () + \frac{t_{j+k} - t}{t_{j+k} - t_{j+1}} B_{j+1,k-1,t} () , j=1, \dots, n-1 \\ \frac{t - t_j}{t_{j+k-1} - t_j} B_{j,k-1,t} () , j=n \end{cases}$$

L'approximation π_g , de la fonction g sera alors définie par :

$$g(x) = \sum_{j=1}^n \alpha_j B_{j,k,t}(x), \forall x \in [0,1] \quad (\text{III-18})$$

La détermination explicite de l'interpolée π_g de la fonction g revient à trouver les coefficients $\alpha_j = \alpha_j(g)$ qui apparaissent dans la relation (III-18). Compte tenu de la relation (III-13), on est ainsi conduit à résoudre le système linéaire :

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j B_{j,k,t}(x_j) = g(x_j), \quad j=1, \dots, n \quad (\text{III-19})$$

qui possède une matrice bande de largeur $2k-1$.

II – QUELQUES ELEMENTS DU CALCUL DES DIFFERENCES FINIES [2]

Dans les problèmes d'interpolation des fonctions on utilise les différences finies successives quand les valeurs de l'argument d'une fonction sont équidistantes, c'est-à-dire que leur pas est constant.

Dans la pratique on rencontre souvent des fonctions définies par un tableau de valeurs au pas variable (valeurs non équidistantes de l'argument) comme c'est le cas des données empiriques. On généralise alors la notion de différences finies en introduisant ce qu'on appelle les différences divisées.

Nous rappellerons, dans ce qui suit, quelques éléments du calcul des différences finies, en nous limitant volontairement à l'aspect utilitaire.

II.1 – Les opérateurs fondamentaux du calcul des différences

II.1.1 – L'opérateur

Considérons une suite de nombre

$$y_0, y_1, y_2, \dots, y_k, \dots, \quad (\text{III-20})$$

le nombre : $\Delta y_k = y_{k+1} - y_k$

s'appelle la différence du premier ordre ou la différence de y_k dans la suite (III-20).

Les nombres $y_0, y_1, y_2, \dots, y_k, \dots$

forment à leur tour, une suite ; le nombre :

$$\Delta^2 y_k = (\Delta y_k) = y_{k+1} - y_k$$

s'appelle la différence du second ordre ou la différence seconde de y_k dans la suite (III-20).

Par récurrence, on définit la différence du n ordre ou la différence n e de y_k dans la suite (III-20) :

$$\Delta^2 y_k = (\Delta y_k) = \Delta^{n-1} y_{k+1} - \Delta^{n-1} y_k$$

II.1.2 – L'opérateur E

Cet opérateur est un opérateur de progression dans la suite (III-20). Par définition, on a :

$$E y_k = y_{k+1}$$

L'opérateur E^n est défini par la loi récurrente, (n entier positif) :

$$E^n = E(E^{n-1})$$

Il en résulte que :

$$E^2 y_k = E(E y_k) = E y_{k+1} = y_{k+2}$$

$$E^3 y_k = E(E^2 y_k) = E y_{k+2} = y_{k+3}$$

et, en général

$$E^n y_k = y_{k+n}$$

On introduit aussi l'opérateur E^{-1} qui, par définition, est tel que :

$$E^{-1} y_k = y_{k-1}$$

et en général, l'opérateur E^{-n} qui par définition, est :

$$E^{-n} = E^{-1}(E^{-n+1})$$

Il en résulte que :

$$E^{-n} y_k = y_{k-n}$$

II.1.3 – Linéarité des opérateurs E^{-n} et E^n

Les opérateurs E^{-n} et E^n sont des opérateurs linéaires ; en effet considérons les suites :

$$C y_0, C y_1, \dots, C y_k, \dots \quad (C = \text{constante})$$

$$z_0, z_1, \dots, z_k, \dots$$

$$(y_0+z_0), (y_1+z_1), \dots, (y_k+z_k), \dots$$

Des définitions ci-dessus, on déduit :

$$\begin{aligned} {}^n(Cy_k) &= C {}^n y_k & ; & & E^n(Cy_k) &= C E^n y_k \\ {}^n(y_k + z_k) &= {}^n y_k + {}^n z_k & ; & & E^n(y_k + z_k) &= E^n y_k + E^n z_k \end{aligned}$$

II.2 – Formules fondamentales

Ces formules sont :

1/ celle qui permet de calculer ${}^n y_k$ en fonction de y_k, \dots, y_{k+1} ,

2/ celle qui permet de calculer y_{k+n} en fonction de y_k et de ses différences successives jusqu'à l'ordre n .

$$\text{On a : } {}^n y_k = (E-1)^n y_k$$

$$= E^n y_k - \binom{n}{1} E^{n-1} y_k + \binom{n}{2} E^{n-2} y_k - \dots + (-1)^n \binom{n}{n} y_k$$

d'où :

$${}^n y_k = y_{k+n} - \binom{n}{1} y_{k+n-1} + \binom{n}{2} y_{k+n-2} - \dots + (-1)^n y_k \quad \text{(III-21)}$$

$$\text{D'autre part, } y_{k+n} = E^n y_k = (1 + \Delta)^n y_k$$

$$y_{k+n} = y_k + \binom{n}{1} \Delta y_k + \binom{n}{2} \Delta^2 y_k + \dots + \binom{n}{n} \Delta^n y_k \quad \text{(III-22)}$$

II.3 – Différences successives d'une fonction

Soit $f(x)$ une fonction donnée de la variable réelle x et

$$x, (x + h), (x + 2h), \dots,$$

une suite de valeurs de x en progression arithmétique. Les valeurs correspondantes de $f(x)$

$$f(x), f(x + h), f(x + 2h), \dots, \quad \text{(III-23)}$$

constituent une suite. Les différences successives $f(x), {}^2f(x), \dots$ de l'élément $f(x)$ dans la suite (III-23) sont appelées les différences successives de la fonction $f(x)$ au point x .

Supposons que la fonction $f(x)$ soit développable en série de Taylor au point x , on a, en utilisant l'opérateur $D = \frac{d}{dx}$,

$$f(x+h) = f(x) + \frac{h}{1!} D f(x) + \frac{h^2}{2!} D^2 f(x) + \dots$$

$$= \left(1 + \frac{hD}{1!} + \frac{h^2 D^2}{2!} + \frac{h^3 D^3}{3!} + \dots \right) f(x)$$

Convenons de représenter l'opérateur différentiel entre parenthèse par la notation e^{hD} :

$$e^{hD} = 1 + \frac{hD}{1!} + \frac{h^2 D^2}{2!} + \dots$$

On peut écrire :

$$E f(x) = e^{hD} f(x) \quad , \quad f(x) = (e^{hD} - 1) f(x)$$

$$E^2 f(x) = e^{2hD} f(x) \quad , \quad {}^2 f(x) = (e^{hD} - 1) {}^2 f(x)$$

Lorsque h tend vers zéro, ${}^n f(x)$ est, en général, un infiniment petit d'ordre n par rapport à h , dont la partie principale est $h^n D^n f(x)$; le rapport :

$$\frac{{}^n f(x)}{h^n}$$

tend donc vers $D^n f(x)$ lorsque $h \rightarrow 0$, ce rapport, pour une valeur donnée de h , peut être considéré comme une valeur approchée de $D^n f(x)$. Cette propriété est utilisée dans les méthodes d'approximation de calcul de dérivées ainsi que pour remplacer une équation différentielle par une équation aux différences finies.

II.4 – Différences divisées

La notion de différence divisée généralise celle de dérivée.

Etant donnée une fonction $f(x)$ et des nombres x_i distincts deux à deux, on définit les différences divisées de différents ordres d'ordre comme suit :

- les différences divisées d'ordre zéro $f(x_i) = f_i$ coïncident avec les valeurs de la fonction $f(x_i)$;
- les différences divisées premières (du premier ordre) sont définies par l'égalité:

$$f(x_i, x_j) = f_{ij} = \frac{f_i - f_j}{x_i - x_j}$$

les différences divisées secondes par:

$$f(x_i, x_j, x_k) = \frac{f_{ij} - f_{jk}}{x_i - x_k}$$

D'une manière générale, on définit les différences divisées d'ordre k $f(x_1, \dots, x_{k+1})$ au moyen des différences d'ordre k-1 par la formule:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_k, x_{k+1}) = \frac{f_{1,2,\dots,k} - f_{2,\dots,k,k+1}}{x_1 - x_{k+1}} \quad (\text{III-24})$$

On montre [2] le lemme suivant:

$$f(x_1, \dots, x_k) = \sum_{j=1}^k \frac{f(x_j)}{\prod_{i \neq j} (x_j - x_i)} \quad (\text{III-25})$$

qui donne lieu aux conséquences immédiates :

a/ une différence divisée est un opérateur linéaire de la fonction f :

$$(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2)(x_1, \dots, x_k) = \alpha_1 f_1(x_1, \dots, x_k) + \alpha_2 f_2(x_1, \dots, x_k)$$

b/ une différence divisée est une fonction symétrique par rapport à ses arguments x_1, \dots, x_k , c'est-à-dire qu'elle est conservée pour toute permutation de ces derniers.

Notons enfin que, si

$$x_i - x_{i-1} = h \quad , \quad \forall i$$

alors, on a :

$$f(x_k, \dots, x_{k+n}) = \frac{f_k}{n! h^n} \quad (\text{III-26})$$

Dans le but de déterminer laquelle des méthodes (B-splines, Courbes de Bézier) donne des résultats plus conformes avec le schéma des indices de rétention, nous calculerons pour les solutés non standards, la somme des carrés des différences secondes divisées (Programme donné plus bas) :

$$\sum_M = \sum_j \left[\frac{1}{T_{j+1} - T_{j-1}} \left(\frac{r_{j+1}^{(M)} - r_j^{(M)}}{T_{j+1} - T_j} - \frac{r_j^{(M)} - r_{j-1}^{(M)}}{T_j - T_{j-1}} \right) \right]^2 \quad (\text{III-27})$$

où M se rapporte à la méthode utilisée; T_j désignant la température de rétention du soluté j, dont l'indice de rétention calculé par la méthode M est $r_j^{(M)}$.

La somme \sum_M s'annule pour un ensemble de points se disposant sur une même droite.

Programme de calcul, en Gw-basic de la somme des carrés des différences secondes divisées.

```
10 DIM T (7)
20 FOR J = 1 TO 7
30 READ T (J)
40 REM PRINT T (J)
50 NEXT J
60 DATA T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7
70 DIM I (7)
80 FOR J = 1 TO 7
90 READ I (J)
100 REM PRINT I (J)
110 NEXT J
120 DATA I1, I2, I3, I4, I5, I6, I7
130 SUM = 0
140 FOR J = 2 TO 6
150 K=T (J + 1) - T (J - 1)
160 REM PRINT K
170 A = 1 / K
180 B = I (J + 1) - I (J)
190 REM PRINT B
200 C = T (J + 1) - T (J)
210 D = B / C
220 E = I (J) - I (J - 1)
230 F = T (J) - T (J - 1)
240 G = E / F
250 H = D - G
260 SUM = SUM + (A*H)^2
270 PRINT SUM
280 NEXT J
```

III - REGRESSIONS LINEAIRES

III.1 - Rappels de statistiques

L'espérance mathématique d'une variable aléatoire discrète x , notée $E(x)$, est définie par la relation.

$$E(x) = \sum_i x_i p_i \quad (\text{III-28})$$

où p_i est la probabilité associée au résultat x_i .

La dispersion de la variable aléatoire x est décrite par la variance $V(x)$ définie par la relation :

$$V(x) = \sum_i [x_i - E(x)]^2 p_i \quad (\text{III-29})$$

qui peut être réécrite

$$V(x) = E(x) [x - E(x)]^2 p_i \quad (\text{III-30})$$

la racine carrée de la variance définit l'écart-type :

$$\sigma_j = [V(x)]^{0,5} \quad (\text{III-31})$$

Considérons maintenant les écarts $x - E(x)$ et $y - E(y)$. Si la probabilité pour que l'écart $x - E(x)$ admette une valeur donnée n'est en aucune façon altérée par la valeur prise par l'écart $y - E(y)$, et réciproquement, les variables x et y sont dites statistiquement indépendantes.

Si, par ailleurs, la probabilité pour un certain écart $x - E(x)$ est altérée par la valeur prise par $y - E(y)$, et réciproquement, les variables x et y sont statistiquement dépendantes.

La covariance de deux variables aléatoires est couramment utilisée comme mesure de l'association statistique. Formellement la covariance des variables aléatoires x et y , notée $\text{cov}(x,y)$, est définie comme l'espérance mathématique du produit de $[x - E(x)]$ par $[y - E(y)]$.

$$\text{cov}(x,y) = E[x - E(x)] E[y - E(y)] \quad (\text{III-32})$$

Le coefficient de corrélation de x et y , noté $r(x,y)$ est défini par :

$$r(x,y) = \frac{\text{Cov}(x,y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad (\text{III-33})$$

III.2 - Estimation de la droite de régression

Nous avons cherché à représenter par une fonction $y = f(x)$ la relation qui existe entre les indices de rétention calculés selon le modèle adopté [$y = I$; $I = I_{BS}^i$ ou $I = I_{Be}$] et les indices de rétention calculés par la méthode de Van den Dool et Kratz en rapportant les composés cibles à une série complète de n-alcanes ($x = I_L$).

Nous établirons la droite de régression de y en x :

$$y = a + bx$$

par la méthode des moindres carrés, à partir de l'échantillon formé par N couples de résultats :

$$x_1y_1, x_2y_2, \dots, x_Ny_N$$

Le calcul des paramètres a et b et l'analyse de variance qui s'ensuit se font à partir des grandeurs définies ci-après :

$$T_x = \sum_{i=1}^N x_i \quad ; \quad T_y = \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\bar{x} = T_x / N \quad ; \quad \bar{y} = T_y / N$$

$$s_{xx} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{T_x^2}{N}$$

$$s_{yy} = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{T_y^2}{N}$$

$$s_{xy} = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{T_x T_y}{N}$$

On trouve en utilisant ces quantités :

$$b = \frac{s_{xy}}{s_{xx}} \quad ; \quad a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{(III-34)}$$

D'où la droite des moindres carrés :

$$Y = a + bx = \bar{y} + b(x - \bar{x}) \quad \text{(III-35)}$$

III.3 - Analyse de la variance en fonction de la régression

Les valeurs $x = I_L$ sont considérées comme des valeurs certaines, non aléatoires. Les fluctuations des valeurs $y_i = I$ peuvent alors être décomposées en deux parties : d'une part les

variations de y dues à la régression (variation de y avec x) et d'autre part les fluctuations résiduelles autour de la droite de régression, ce qui revient à séparer l'écart $(y_i - \bar{y})$ en deux termes $(Y_i - \bar{y})$ et $(y_i - Y_i)$.

A chacun des écarts est associée une variance : variance totale, variance due à la régression et variance résiduelle.

- Les fluctuations totales de y sont caractérisées par la variance de y , soit s_y^2 , qui peut être estimée par la formule générale :

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{y})^2}{N-1} = \frac{s_{yy}}{N-1} \quad (\text{III-36})$$

Cette estimation obéit à une loi de distribution à $(N-1)$ degrés de liberté, puisque entre les N différences du numérateur, il y a une seule relation (leur somme est nulle).

- Pour estimer la variance due à la régression, il faut considérer la somme des carrés :

$$s_1^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = b^2 s_{xx} = \frac{s_{xy}^2}{s_{xx}} \quad (\text{III-37})$$

Le nombre de degrés de liberté correspondant est égal à 1, puisque \bar{y} étant fixé, il suffit d'une seule valeur ajustée Y_i pour tracer la droite de régression passant par les points (\bar{x}, \bar{y}) et (x_i, y_i) donc pour connaître les $(N-1)$ autres valeurs de Y_i .

- La variance résiduelle autour de la droite de régression est estimée en considérant la somme des carrés

$$\sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2 = s_{yy} - \frac{s_{xy}^2}{s_{xx}} \quad (\text{III-38})$$

Cette somme obéit à une loi à $(N-2)$ degrés de liberté puisque la détermination des valeurs Y_i nécessite une relation pour déterminer y et une autre pour déterminer b . La variance résiduelle sera estimée par :

$$s_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2}{N-2} = \frac{s_{yy} - \frac{s_{xy}^2}{s_{xx}}}{N-2} \quad (\text{III-39})$$

s_2^2 mesure la dispersion des valeurs de y_i autour de la droite de régression.

On a :
$$F_{\text{obs}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{III-40})$$

Le rapport F est un critère qui permet de voir si $(a + b I_L)$ est une bonne approximation de I ($= I_{BS}^i ; I_{Be}$).

III.4 - Calcul de l'intervalle de confiance

La valeur s_2 permet de calculer les écarts-types $s_2(a)$ et $s_2(b)$ des paramètres a et b, de la droite de régression, selon :

$$s_2(a) = s_2 \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{x^2}{s_{xx}}} \quad (\text{III-41})$$

$$s_2(b) = \frac{s_2}{\sqrt{s_{xx}}} \quad (\text{III-42})$$

Ces quantités servent à mesurer la précision avec laquelle les paramètres a et b ont été obtenus si l'on tient compte du nombre de degrés de liberté (N-2). De cette façon on définit les limites de confiance entre lesquelles se situeront avec une probabilité prédéterminée les paramètres a et b.

Les limites de confiance supérieures et inférieures ($a_{\text{sup}} / a_{\text{inf}}$ et $b_{\text{sup}} / b_{\text{inf}}$) sont définies ci-dessous :

$$\begin{aligned} a_{\text{sup}} &= a + t_{p, N-2} \cdot s_2(a) \\ a_{\text{inf}} &= a - t_{p, N-2} \cdot s_2(a) \\ b_{\text{sup}} &= b + t_{p, N-2} \cdot s_2(b) \\ b_{\text{inf}} &= b - t_{p, N-2} \cdot s_2(b) \end{aligned} \quad (\text{III-43})$$

où $t_{p, N-2}$ est la valeur de la variable de Student en fonction de la probabilité P, compte tenu du nombre (N-2) degrés de liberté.

Ces limites de confiance serviront pour tester si les droites $I = a + b I_L$ ne s'écartent pas de façon significative de l'origine, et si l'hypothèse d'une pente très peu différente de l'unité est vérifiée.

III.5 – Comparaison de deux moyennes de variables appariées [3]

Emploi de la loi de Student

III.5.1 – Conditions de validité – cette méthode n'est utilisable que pour des résultats appariés. Ceci est réalisé lorsque les conditions expérimentales sont telles qu'à tout résultat x_{1i} de la première série peut correspondre le résultat x_{2i} de la deuxième série

Il en sera ainsi par exemple si x_{1i} et x_{2i} sont les résultats des deux mesures effectuées à partir du même échantillon. L'ensemble des résultats est donc formé de couples de valeurs non indépendantes. Il en résulte que les effectifs n_1 et n_2 sont égaux.

- Cette méthode n'est utilisable que pour comparer des résultats prélevés dans des populations normales. Cependant, (théorème de Laplace – Liapounoff) elle reste valable si les populations ne sont pas normales à condition que les effectifs n_1 et n_2 soit suffisamment élevés.

- Aucune hypothèse sur les variances vraie n'est nécessaire.

Remarque : Cette méthode consiste à contrôler l'hypothèse de nullité de la différence des moyennes m_1 et m_2 ($m_1 - m_2 = d = 0$). Si on désigne par y_i la différence $x_{1i} - x_{2i}$, on sera donc amené à comparer la moyenne \bar{y} des y_i à 0.

Les estimations des variances σ_1^2 et σ_2^2 nécessaires pour effectuer ces comparaisons pourront être calculées soit à partir des écarts-types soit à partir des étendues.

Nous rappellerons la méthode utilisant les estimations s_1^2 et s_2^2 .

Cette méthode devra être préférée à toute autre chaque fois que l'on disposera de résultats appariés. En effet elle est plus rapide. Elle est également plus efficace car elle permet de ne pas tenir compte de la variance entre paires de résultats.

III.5.2 – Exposé de la méthode

III.5.2.1 – Calcul de la valeur expérimentale t

On désigne par t la valeur numérique de la fonction discriminante. Les différences $y_i = x_{1i} - x_{2i}$ ayant été calculées, la valeur expérimentale t est définie par la formule :

$$t = \frac{\bar{y}}{\frac{s_y}{\sqrt{n}}} \quad (\text{III-44})$$

Elle se calcule, en pratique, à l'aide de la formule :

$$t = \frac{\sum y_i}{\sqrt{\frac{n-1}{n} \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2}} \quad (\text{III-45})$$

III.5.2.2 – Détermination des limites t_{α_1} et $t_{1-\alpha_2}$

Ces limites pourront être déterminées en utilisant la table de la loi de Student. Celle-ci donne en fonction du nombre de degrés de liberté $\nu = n - 1$ et pour α inférieur à 0,5 la valeur positive t_{α} ayant la probabilité α d'être dépassée lorsque l'hypothèse H_0 est vraie. Pour le risque α partagé en α_1 et α_2 cette table donne directement la limite $t_{1-\alpha_2}$. La limite t_{α_1} se déduit de la valeur $t_{1-\alpha_1}$

$$t_{\alpha_1} = - t_{1-\alpha_1} \quad (\text{III-46})$$

III.5.2.3 – Décision

La valeur expérimentale t est ensuite comparée aux limites t_{α_1} et $t_{1-\alpha_2}$.

- Si l'hypothèse contrôlée est $d = 0$

elle sera refusée si $t < t_{\alpha_1}$ ou $t > t_{1-\alpha_2}$

elle ne sera pas refusée si $t_{\alpha_1} < t < t_{1-\alpha_2}$

- Si l'hypothèse contrôlée est $d \geq 0$ ($m_1 \geq m_2$) ($\alpha_2 = 0$)

elle sera refusée si $t > t_{1-\alpha_2}$

elle ne sera pas refusée si $t < t_{1-\alpha_2}$

Lorsque l'hypothèse contrôlée est refusée, la probabilité pour que cette conclusion soit fautive est égale à α .

Remarque : D'autres tests existent

Le test des signes a l'avantage d'être d'une grande simplicité d'exécution. Il est extrêmement général et peut être utilisé quelle que soit la nature des distributions auxquelles appartiennent les résultats expérimentaux.

Le test de Wilcoxon est d'application simple et rapide. Son efficacité, bien que meilleure que celle du test des signes, est encore inférieure à celle du test de Student.

III.6 – Comparaison de deux droites de régression [4]

Soit : $Y = a + b x = \bar{y} + b(x - \bar{x})$

l'équation d'une droite de régression.

Les deux droites comparées seront distinguées par les indices I et II.

Il faut calculer les coefficients \bar{y} et b , ainsi que les variances résiduelles s_2^2 .

Nous nous plaçons dans le cas où l'un des nombres de couples de résultats N_I ou N_{II} est inférieur à 30.

III.6.1 – Comparaison des ordonnées des deux droites au point moyen

Choisir une valeur de x_0 appartenant au domaine de toutes les droites et ainsi près que possible du point moyen pour chacun. Calculer la valeur de Y correspondant sur chaque droite à l'abscisse x_0 et comparer les valeurs de Y de la façon indiquée ci-après.

On calcule une estimation s_2^2 de la variance résiduelle commune aux deux droites en faisant une moyenne pondérée de $s_{2(I)}^2$ et $s_{2(II)}^2$ suivant le nombre de degrés de liberté :

$$s_2^2 = \frac{(N_I - 2)s_{2(I)}^2 + (N_{II} - 2)s_{2(II)}^2}{N_I + N_{II} - 4} \quad (\text{III-47})$$

Cette estimation est utilisée pour calculer $s_{Y_I}^2$ et $s_{Y_{II}}^2$ par la formule :

$$s_{Y_I}^2 = s_2^2 \left[\frac{1}{N_I} + \frac{(x_0 - \bar{x}_I)^2}{\sum (x_{i_I} - \bar{x}_I)^2} \right] \quad (\text{III-48})$$

La formule (III-49) permet d'en déduire une valeur t .

$$t = \frac{|Y_I - Y_{II}|}{\sqrt{s_{Y_I}^2 + s_{Y_{II}}^2}} \quad (\text{III-49})$$

Cette variable suit la loi de Student à $(N_I + N_{II} - 4)$ degrés de liberté dans le cas où les deux droites de régression vraies sont confondues.

La valeur expérimentale t est donc comparée à la limite $t_{1-\alpha/2}$ donnée par la table de Student.

Si la valeur de t est supérieure à la limite donnée par la table, on peut admettre, au niveau de confiance choisi, que les deux droites se déplacent parallèlement l'une par rapport à l'autre.

III.6.2 – Comparaison des pentes des deux droites

Utiliser l'estimation commune (III-47) de la variance résiduelle pour calculer :

$$s_{b_{(I)}}^2 = \frac{s_{2(I)}^2}{\sum (x_{i_I} - \bar{x}_I)^2} \quad (\text{III-50})$$

En déduire t par la formule :

$$t = \frac{|b_I - b_{II}|}{\sqrt{s_{b_{(I)}}^2 + s_{b_{(II)}}^2}} \quad (\text{III-51})$$

Cette variable suit la loi de Student à $(N_I + N_{II} - 4)$ degrés de liberté dans le cas où les deux droites de régression vraies sont confondues. Comparer la valeur de t à la limite $t_{1-\alpha/2}$ donnée par la table de Student.

Si le test est significatif, on peut conclure qu'il y a rotation d'une droite par rapport à l'autre.

III.6.3 – Comparaison des variances résiduelles

Comparer les valeurs s_2^2 par le test de Snedecor en formant le rapport :

$$F = \frac{s_{2_I}^2}{s_{2_{II}}^2}$$

Comparer ce rapport expérimental aux limites données par la table de Snedecor pour $Y_I = (N_I - 2)$ et $Y_{II} = (N_{II} - 2)$, soit, au niveau de confiance $(1 - \alpha)$:

$$F_{1-\alpha/2}(N_I, N_{II}) \quad \text{et} \quad F_{\alpha/2}(N_I, N_{II}) = \frac{1}{F_{1-\alpha/2}(N_{II}, N_I)}$$

L'hypothèse contrôlée : $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

- sera refusée si $F > F_{1-\alpha/2}$

ou si $F < F_{\alpha/2}$

- ne sera pas refusée si $F_{\alpha/2} < F < F_{1-\alpha/2}$

L'utilisation des indices de rétention permet d'uniformiser la présentation des données de rétention en chromatographie gazeuse.

IV – INDICE DE RETENTION

IV.1 - Indice de rétention de KOVÁTS [5]

Wehrli et Kováts [6] ont utilisé avec succès pour l'identification un indice de rétention qui dépend de la structure du composé.

L'indice de rétention est une donnée facilement accessible et mesurable avec précision, qui est indépendante des caractéristiques de l'appareil (paramètres de colonne) et n'est fonction que du soluté, de la température et de la phase stationnaire. L'indice de rétention d'un composé correspond au nombre d'atomes de carbone multiplié par 100 de la n – paraffine réelle ou hypothétique (donc d'un nombre d'atomes de carbone entier ou fractionnaire) qui sur la colonne de séparation est éluée en même temps que ce composé.

Sauf pour les membres les plus légers, il est expérimentalement établi que l'enthalpie libre standard de vaporisation \overline{G}_v^0 des alcanes normaux varie de façon sensiblement linéaire avec le nombre d'atomes de carbone Z. D'où l'équation (III-52) :

$$\log t'_R = \log (t_R - t_M) = a Z + b \quad (\text{III-52})$$

qui permet la détermination graphique de l'indice de rétention d'un soluté à partir de son temps de rétention t_R ; t_M est le temps mort et t'_R le temps de rétention réduit ou corrigé.

L'équation (III-52) s'applique en fait également aux séries homologues de composés autres que les paraffines normales; les paramètres a et b caractérisent alors la classe des solutés et la phase stationnaire considérées, Z désignant encore le nombre d'atomes de carbone.

Cette équation suppose une contribution constante de chaque groupement méthylène ($-\text{CH}_2-$) à la rétention, ce qui, évidemment, n'est pas toujours vérifié.

Par ailleurs, l'indice de rétention d'un soluté i élué, à la température constante T, entre deux paraffines normales consécutives à Z et Z+1 atomes de carbone, peut également être calculé par la relation :

$$I_i^T = 100 Z + 100 \frac{\log t'_{Ri} / t'_{R(Z)}}{\log t'_{R(Z+1)} / t'_{R(Z)}} \quad (\text{III-53})$$

t'_R désignant le temps de rétention réduit.

En chromatographie gazeuse la grandeur directement accessible est le temps de rétention brut t_R . Cette grandeur est la somme de deux autres : 1/ le temps mort t_M , qui dépend du débit aussi bien que du "vide" de l'appareillage, et 2/ le temps de rétention réduit t'_R , qui est indépendant de l'équipement utilisé et qui caractérise le processus de séparation.

Ainsi, le temps de rétention réduit serait la grandeur intéressante à relier à la structure du composé. Cependant, quoique indépendants de l'équipement utilisé, les temps de rétention réduits restent toujours dépendants de plusieurs paramètres tels que la température de la colonne, le débit du gaz vecteur, la perte de charge, et la nature du liquide stationnaire utilisé.

La première égalité (III-52) : $t'_R = t_R - t_M$, montre que le temps de rétention réduit peut être calculé à partir du temps de rétention mesuré diminué du temps mort de la colonne. Ce qui nécessite la connaissance du temps mort pour une colonne donnée. Différentes méthodes de détermination de t_M ont été décrites dans la littérature chromatographique [7-10]. Ajoutons qu'il existe peu de méthodes théoriques de calcul des indices de rétention qui ne fassent pas intervenir les temps de rétention réduits; ces méthodes n'ayant pas, cependant, été mises en pratique.

James et Martin [11] adoptèrent le pic de l'air comme temps mort, et mesurèrent les temps de rétention des substances analysées relativement à ce pic. Une discussion sur la nature de la substance à utiliser pour mesurer le temps mort a été entreprise plus tard. Ce problème est particulièrement sensible avec les détecteurs à ionisation de flamme (DIF), qui ne répondent ni à l'air ni aux gaz inertes. Pour de tels détecteurs Mc Reynolds proposa de prendre pour t_M le temps de rétention du méthane [12]. Cependant, Kováts et al. [13] aboutirent, après une étude approfondie, à la conclusion que le temps de rétention brut du néon était légèrement inférieur à ceux de l'azote, de l'hydrogène et de l'argon, et que ceux des hydrocarbures légers testés lui sont franchement supérieurs. Ajoutons que la rétention du méthane qui est amplifiée en CG d'adsorption (polymères poreux) peut se traduire par des erreurs notables même pour les substances très retenues. A cause de cela et du fait de leur insensibilité aux gaz permanents comme le néon, Haken et al. [9] proposèrent, dans le cas des DIF, d'utiliser un t_M mathématique déduit généralement de l'équation (III-52) qui peut être exploitée de différentes manières [14].

L'écart à la linéarité, supposée par l'équation (III-52), dépend de l'intervalle d'interpolation considéré. Cet écart a été prévu thermodynamiquement [15] et observé expérimentalement [16].

Heeg et al. [17] proposèrent une relation entre les temps de rétention réduits et le nombre d'atomes de carbone. Les méthodes de détermination des I_R conçues pour ajuster des polynômes d'ordres 3 et plus sont relativement complexes et souffrent d'un défaut de précision [9,18].

La reproductibilité des indices de Kováts dépend à la fois des données chromatographiques initiales et du procédé mathématique utilisé pour leur traitement. En associant une technique expérimentale bien conçue à un procédé de mesure du temps précis (au dixième de seconde), on peut espérer une reproductibilité inter - laboratoires d'une unité d'indice (u.i.) pour les indices de Kováts élevés et deux u.i. pour les valeurs inférieures à 400 [9,19].

La variation des indices de Kováts avec la température a été largement discutée par Novák et al. [20] ainsi par Boudahegyi et al. [21]. On admet en général, avec Wehrli et Kováts [6], une variation inférieure à une u.i. pour un écart de température de un degré. La dépendance indice de rétention – température de la colonne peut être correctement décrite par une équation hyperbolique de type Antoine :

$$I(T) = A + \frac{B}{T + C} \quad (\text{III-54})$$

T étant la température; A, B et C des constantes.

Pour des solutés non polaires élués sur des phases stationnaires non polaires, les indices de rétention tendent à varier linéairement avec la température de la colonne. Pour les autres systèmes la courbe représentative de l'équation (III-54) présente une portion linéaire dont l'ampleur est tributaire de la polarité du soluté et de la phase stationnaire mis en jeu.

L'incrément d'indice ΔI , est un autre paramètre couramment utilisé dans les études RQSR. Par définition :

$$\Delta I = I^p - I^a \quad (\text{I-14})$$

I^p et I^a sont les indices obtenus, pour la même température, sur les colonnes polaire et apolaire respectivement.

IV.2 - Extension de l'indice de rétention en chromatographie gazeuse à programmation de température (CGPT)

En chromatographie gazeuse à température programmée le temps de rétention réduit varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone, dans une série homologue, lorsque l'on choisit une vitesse de chauffe convenable.

En partant de la relation approximative :

$$(t_{pR} - t_M) = a_p Z + b_p \quad (\text{III-55})$$

plusieurs auteurs [22-24] ont étendu la notion d'indice de rétention à la CGPT.

La formule donnant l'indice de rétention est obtenue en remplaçant dans l'équation (III-50) le logarithme du temps de rétention réduit par la température de rétention T_R , mesurée au maximum d'un pic gaussien. Il vient :

$$I_X^p = 100 Z + 100 \frac{T_{R(x)} - T_{R(z)}}{T_{R(z+1)} - T_{R(z)}} \quad (\text{III-56})$$

la reproductibilité des données de rétention croît avec la similitude entre l'échantillon et les composés standards choisis comme référence. L'utilisation de séries homologues autres que les paraffines normales pour la définition des indices de rétention a été proposée par certains auteurs. On peut citer : les esters méthylés des acides saturés linéaires [25,26], les alcools primaires à chaînes droites [27], les n-propyls éthers [27], les alkanones-2 [28-29], les hydrocarbures aromatiques polycycliques [30].

L'utilisation de séries homologues chimiquement semblables, où les données de rétention dépendent de la température et de la vitesse de chauffe.

V – TRAITEMENT DES RESULTATS : EXEMPLES

V.1 - Programmes de calculs des courbes de Bézier et des B-splines

Les programmes de calculs des courbes de Bézier et des B-splines, compatible sur PC, écrits dans le langage Turbo Pascal, sont donnés ci-après.

V.1.1 - Programmes de calculs, en Turbo Pascal, des courbes de Bézier, compatible sur PC

```
uses crt , printer, graph;
const M=500;
      F=100;

Type tab50 = array[0 .. F]      of real;
      tab100 = array[0 .. M,1 .. 2] of real;

var a, b, h, i, n, max1, max2, echel1, echel2, r: integer;
    x, y, u, maxx, maxy : real;
    px,py: tab50;
    resultat : tab100;
    cc, car ; char;
    ViewPort : ViewPortType;

function maximum(var tab:tab50): real;
    var i: integer: a:real;
begin
a:= tab[0];
for i:=1 to n do if a < tab[i] then a:= tab[i];
maximum:=a;
end;

Function c (n,i : integer): real;
var j: integer; A: real;
begin
a:=1;
for j:=i+1 to n do a:=a*j;
```

```
    for j:=1 to n-i do a:=a / j;
    c:=a;
end;
```

```
Function bblend(i,n:integer;u:real):real;
var j:integer;
    v:real;
```

```
Begin
```

```
    v:=c(n,i);
    for j:=1 to i do v:= v * u;
    for j:=1 to n-i do v:= v * (1-u);
    bblend:=v;
```

```
End;
```

```
Procedure bezier (var xx, xy, u:real;n:integer;var px,py:tab50);
```

```
var i:integer;
    b:real;
```

```
Begin
```

```
    xx:=0;
    xy:=0;
    for i:= 0 to n do
    begin
        b:=bblend(i,n,u);
        xx:=xx+px[i]*b;
        xy:=xy+py[i]*b;
    end;
```

```
End;
```

```
Procedure entree(var px,py :tab50);
```

```
var k : integer;
```

```
begin
```

```
    clrsc;
    writeln( ' donner le nombre de points à saisir ');
    readln(n);
```

```

n:=n-1;
writeln ( 'Entrer vos données : ');
for k := 0 to n do
begin
write ( ' donner le doublet n° ', k+1, ' : ');
readln (px[k],py[k]);
end;
end;
procedure trace_point;
var k,xx,yy:integer;s:string [1];
begin
for k := 0 to n do
begin
xx:= trunc(px[k]/maxx*echel1);
yy:= trunc(py[k]/maxy-echel2);
putpixel(xx,max2-yy,4);
str(k,s);
outtextxy(xx-10,max2-yy,s);
end;
outtextxy(max1 div 2 - 80 , max2-20, 'TAPER ENTREE');
end;

procedure trace;
var k,xx,yy:integer;
begin
xx:= trunc(px[0]*echel1/maxx);
yy:=trunc(py[0]*echel2/maxy);
move to(xx,max2-yy);
for k := 0 to M do
begin
xx:= trunc(resultat[k,1]*echel1/maxx);
yy:= trunc(resultat[k,2]*echel2/maxy);
lineto(xx,max2-yy);
end;

```



```

outtextxy(max1 div 2 - 80, max2-20, 'TAPER ENTREE');
end;
procedure imprimer;
begin
write('voulez-vous imprimer les resultats (o/n) ?');
readln(Cc);
if cc='0' then
  for i:= 0 to M do
    begin
    repeat
    gotoxy(1,20);
    writeln(' ');
    writeln(' ');
    {$i-}
    writeln(lst, ' ', resultat [i,1]:3:2 , ' ', resultat[i,2]:3:2);
    {$i+}
    r:=ioresult;
    if r <>0 then
    begin
    gotoxy(1,20)
    writeln('ERREUR D'IMPRESSION VERFIER VOTRE IMPRIMANTE ');
    writeln('TAPER R pour recommencer ou N pour arreter ') :
    car:=readkey;
    if (car='N') or (car='n') then begin r:=0; i:=M end;
    end;
    until r=0;
    end;
    end;

procedure init;
begin
a:=9;
b:=2;
initgraph(a,b,' ');

```

```

maxx:=maximum(px);
maxy:=maximum(py);
a:=60;
b:=20;
h:=450;
rectangle(a,b,a+h,b+h);
set viewport(a+1,b+1,a+h-1,b+h-1,true);
GetViewSettings(ViewPort);
with viewport do
begin
max1:=x2;
max2:=y2;
echel1:=x2-x1+1;
echel2:=y2-y1+1;
end;
end;

Begin
entree(px,py);
  for i:=0 to M do
    begin
      u:=i/M;
      bezier(x,y,u,n,px,py);
      resultat[i,1]:=x; resultat[i,2]:=y;
    end;
  end;
init;
trace_point;
readln;
trace;
readln;
closegraph;
imprimer
end.

```

V.1.2 - Programme de calcul, en Turbo Pascal, des B-splines, compatible sur PC.

uses crt , printer, graph;

const M=200;

 F=100;

Type tab50 = array[0 .. F] of real;

 tab100 = array[0 .. M,1 .. 2] of real;

var a, b, h, i1, i, n, max1, max2, echel1, echel2, r, k: integer;

 x, y, u, maxx, maxy, minx, miny, knotk, knotn: real;

 px, py :tab50;

 resultat : tab100;

 cc, car : char;

 ViewPort : ViewPortType;

 fsource, fdest :text;

function maximum(tab:tab50): real;

var i:integer;a:real;

begin

a:=tab[0];

for i:=1 to n do if a < tab[i] then a:= tab[i];

maximum:=a;

end;

function minimum(var tab:tab50): real;

var i:integer;a:real;

begin

a:= tab[0];

for i:=1 to n do if a > tab[i] then a:= tab[i];

minimum:=a;

end;

procedure entree (var px,py :tab50);

var k : integer; fichier:string;

begin

 clrscr;

```

write ('Le nom du fichier source : ');
readln(fichier);
assign (fsource, fichier);
reset (fsource);
write ('Le nom du fichier resultat : ');
readln(fichier);
assugn(fdest,fichier);
rewrite (fdest);

n:= -1;
WHILE not eof (fsource) do
begin
n:=n+1;
readln(fsource,px[n],py[n]);
end;
close (fsource);
end;

FUNCTION KNOT (i2 : integer): real;
begin
if i2 < knotk then knot := 0
else if i2 > knot then knot := knotn-knotk+2
else knot : i2-knotk+1;
end;

Function nblend(i,k:integer;u:real):real;
var t:real;
v:real;

Begin
if k = 0 then
begin
v:=0;
if (knot(i) <=u) and(u < knot(i+1)) then v:=1;
end
else

```

```

begin
v:= 0;
t:= knot(i+k) - knot(i);
if t < > 0 then v:= (u-knot(i)) * nblend(i, k-1,u) /t;
t:= knot(i+k+1) - knot(i+1);
if t < > 0 then v:= v+(knot(i+k+1)-u)*nblend(i+1, k-1,u)/t;
end;
nblend:=v;
End;

Procedure bspline;
var i:integer;
    b:real;

Begin
knotk:=k;
knotn:=n;
x:=0;
y:=0;
for i:=0 to n do
begin
b:=nblend(i,k,u);
x:=x+px[i]*b;
y:=y+py[i]*b;
end;
End;

procedure trace_point;
var k,xx,yy,:integer;s:string[3];
begin
for k:=0 to n do
begin
xx:=trunc((px[k]-minx)/maxx* echel1)*2;
yy:=trunc((py[k]-miny)/maxy* echel2);
outtextxy(xx-3,max2-yy-4,'x');
putpixel(xx,max2-yy,4);

```

```

str(k+12,s);
s:='c'+s;
outtextxy(xx+5,max2-yy,s);
end;
Get ViewSettings (ViewPort);
with viewport do
begin
max1:= x2;
max2:= y2;
end;

outtextxy(300,280, 'TAPER ENTREE');
end;

procedure trace;
var k,xx,yy:integer;
begin
xx:= trunc((px[0]-minx)* echel1/maxx)*2;
yy:= trunc((py[0]-miny)* echel2/maxy);
moveto(xx,max2-yy);
for k := 0 to M-1 do
begin
xx:= trunc((resultat[k,1]-minx)*echel1/maxx)*2;
yy:= trunc((resultat[k,2]-miny)*echel2/maxy);
lineto((xx,max2-yy);
end;
GetViewSettings(ViewPort);
withviewport do
begin
max1:= x2;
max2:= y2;
end;
outtextxy(300,280,'TAPER ENTREE');
end;

{procedure trace_point;

```

```

var k,xx,yy:integer;s:string[1];
begin
for k := 0 to n do
begin
xx:= trunc(px[k]/maxx*echel1);
yy:= trunc(py[k]/maxy*echel2);
putpixel (xx,max2-yy,4);
str(k,s);
outtextxy(xx-10,max2-yy,s);
end;
outtextxy (max1 div 2 - 80 , max2-20,'TAPER ENTREE');
end;
procedure trace;
var k,xx,yy:integer;
begin
xx:= trunc(resultat[0,1]* echel1/maxx);
yy:= trunc(resultat[0,2]* echel2/maxy);
moveto(xx,max2-yy);
for k := 1 to M do
begin
xx:= trunc(resultat[k,1]* echel1/maxx);
yy:= trunc(resultat[k,2]* echel2/maxy);
lineto(xx,max2-yy);
end;
outtextxy(max1 div 2 - 80, max2-20,'TAPER ENTREE');
end; }
procedure imprimer;
begin
write('voulez-vous imprimer les resultats (o/n) ?');
readln(Cc);
if Cc='o' then
for i:= 0 to M do
begin

```

```

repeat
gotoxy(1,20);
writeln(' ');
writeln(' ');
{$i-}
writeln(1st, ' ',resultat[1,1]:3:2, ' ',resltat[i,2]:3:2);
{$i+}
r:=ioresult;
if r<>0 then

begin
gotoxy(1,20);
writeln('ERREUR D''IMPESSION VERIFIER VOTRE IMPRIMANTE');
writeln('TAPER R pour recommencer ou N pour arreter');
car:=readkey;
if (car='N') or (car='n') then begin r:=0; i:=M end;
end;
until r=0;
end;
end;

procedure init;
begin
a:=detect;
initgraph(a,b,'');
maxx:=maximum(px);
maxy:=maximum(py);
minx:=180;
miny:=800;

a:=60;
b:=20;
h:=300;
line(a,b,a,b+h);
line(a,b+h,a+h+100,b+h);
setviewport(a+1,b+1,a+h-1+100,b+h-1,true);

```



```

Get ViewSettings(ViewPort);
with viewport do
begin
max1:=x2;
max2:=y2;
echel1:=x2-x1+1;
echel2:=y2-y1+1;
end;
end;

Begin
entree(px,py);
writeln('Ordre du spline ? (O pour arrêter)');
readln(k);
if k < > 0 then
begin
for i1:=0 to M do
begin
u:=(n+1)*i1/M;
bspline;
resultat[i1,1]:=x; resultat[i1,2]:=y;
writeln(fdest,x:3:3, ' ',y:3:3);
writeln(fdest);
end;
end;
init;
trace_point;
readln;
trace;
readln;
closegraph;
imprimer;
End.

```

V.2 - Exemples de calculs

V.2.1 - Indices de rétention

Les tableaux III.1 et III.2 reproduisent les résultats obtenus avec la colonne SE-30 pour le jeu de paraffines normales de référence: C₈, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₆, C₂₈, en utilisant respectivement une courbe de Bézier et une B-spline d'ordre.

Pour déterminer l'indice de rétention d'un phtalate on encadre sa température de rétention par deux températures consécutives du tableau de résultats entre lesquelles on suppose une variation linéaire (interpolation linéaire).

On obtient, dans les exemples considérés, les valeurs suivantes pour les indices de rétention.

* Colonne SE-30 (courbe de Bézier)

Soluté	DMP	DEP	DAP	DBP	BMGP	BBGP	DCHP
T_R (°C)	165	181,5	195	218	219,5	265	268,5
I	1427	1583,5	1719,7	1953,7	1969,6	2495,9	2541,2

* Colonne SE-30 (B-spline- ordre un, impair)

Soluté	DMP	DEP	DAP	DBP	BMGP	BBGP	DCHP
T_R (°C)	165	181,5	195	218	219,5	265	268,5
I	1414,3	1575	1710	1942,1	1957,9	2481,3	2527,6

Tableau III.1 - Résultats obtenus en rapportant les phtalates à des paraffines normales de référence: C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C22, C26, C28 et en utilisant un lissage par courbe de Bézier.

103.00	800.00	115.84	975.75	128.28	1106.79	141.37	1222.26
103.32	804.77	116.11	978.99	128.56	1109.46	141.66	1224.77
103.64	809.50	116.38	982.21	128.85	1112.12	141.95	1227.27
103.96	814.17	116.65	985.41	129.14	1114.78	142.25	1229.77
104.27	818.79	116.92	988.59	129.42	1117.43	142.54	1232.27
104.58	823.36	117.19	991.76	129.71	1120.07	142.84	1234.77
104.89	827.89	117.46	994.90	130.00	1122.70	143.13	1237.27
105.20	832.36	117.73	998.03	130.28	1125.34	143.43	1239.77
105.50	836.80	118.00	1001.14	130.57	1127.96	143.72	1242.27
105.80	841.18	118.27	1004.23	130.86	1130.58	144.02	1244.77
106.10	845.53	118.54	1007.30	131.15	1133.19	144.31	1247.27
106.40	849.83	118.82	1010.36	131.43	1135.80	144.60	1249.76
106.69	854.09	119.09	1013.40	131.72	1138.40	144.90	1252.26
106.99	858.30	119.36	1016.43	132.01	1141.00	145.19	1254.76
107.28	862.48	119.63	1019.44	132.30	1143.60	145.49	1257.26
107.57	866.62	119.91	1022.43	132.59	1146.18	145.78	1259.76
107.86	870.71	120.18	1025.42	132.88	1148.77	146.08	1262.26
108.14	874.77	120.45	1028.38	133.17	1151.35	146.37	1264.76
108.43	878.79	120.73	1031.33	133.46	1153.92	146.66	1267.26
108.71	882.78	121.00	1034.27	133.75	1156.49	146.96	1269.76
109.00	886.73	121.28	1037.20	134.04	1159.06	147.25	1272.26
109.28	890.64	121.55	1040.11	134.33	1161.62	147.55	1274.77
109.56	894.52	121.83	1043.01	134.63	1164.18	147.84	1277.27
109.84	898.37	122.10	1045.90	134.92	1166.73	148.14	1279.78
110.12	902.18	122.38	1048.77	135.21	1169.29	148.43	1282.29
110.39	905.96	122.66	1051.64	135.50	1171.83	148.72	1284.79
110.67	909.71	122.93	1054.49	135.79	1174.38	149.02	1287.30
110.95	913.43	123.21	1057.33	136.09	1176.92	149.31	1289.82
111.22	917.12	123.49	1060.16	136.38	1179.46	149.61	1292.33
111.50	920.78	123.77	1062.98	136.67	1181.99	149.90	1294.84
111.77	924.41	124.05	1065.78	136.96	1184.53	150.20	1297.36
112.04	928.01	124.33	1068.58	137.26	1187.06	150.49	1299.88
112.32	931.58	124.61	1071.37	137.55	1189.59	150.78	1302.40
112.59	935.13	124.89	1074.15	137.84	1192.11	151.08	1304.92
112.86	938.65	125.17	1076.91	138.13	1194.63	151.37	1307.45
113.13	942.14	125.45	1079.67	138.43	1197.15	151.67	1309.98
113.40	945.61	125.73	1082.42	138.72	1199.67	151.96	1312.51
113.67	949.05	126.01	1085.16	139.02	1202.19	152.26	1315.04
113.94	952.47	126.29	1087.89	139.31	1204.70	152.55	1317.57
114.22	955.86	126.58	1090.62	139.60	1207.22	152.84	1320.11
114.49	959.23	126.86	1093.33	139.90	1209.73	153.14	1322.65
114.76	962.58	127.14	1096.04	140.19	1212.24	153.43	1325.20
115.03	965.91	127.43	1098.74	140.48	1214.75	153.73	1327.74
115.30	969.21	127.71	1101.43	140.78	1217.25	154.02	1330.29
115.57	972.49	127.99	1104.11	141.07	1219.76	154.32	1332.85

Tableau III.1 – suite

154.61	1335.40	168.05	1455.77	182.55	1593.77	199.25	1759.83
154.91	1337.96	168.36	1458.61	182.90	1597.12	199.65	1763.91
155.20	1340.53	168.66	1461.45	183.24	1600.48	200.06	1768.00
155.49	1343.09	168.97	1464.30	183.59	1603.86	200.46	1773.12
155.79	1345.67	169.28	1467.17	183.93	1607.25	200.87	1776.25
156.08	1348.24	169.59	1470.04	184.28	1610.66	201.28	1780.40
156.38	1350.82	169.90	1472.92	184.63	1614.08	201.69	1784.57
156.67	1353.40	170.21	1475.81	184.98	1617.52	202.10	1788.76
156.97	1355.99	170.52	1478.71	185.33	1620.97	202.51	1792.96
157.27	1358.58	170.83	1481.61	185.69	1624.43	202.93	1797.19
157.56	1361.18	171.14	1484.53	186.04	1627.91	203.34	1801.43
157.86	1363.78	171.45	1487.46	186.39	1631.41	203.76	1805.69
158.15	1366.39	171.76	1490.40	186.75	1634.92	204.18	1809.97
158.45	1369.00	172.08	1493.35	187.11	1638.44	204.60	1814.27
158.74	1371.61	172.39	1496.31	187.47	1641.98	205.02	1818.59
159.04	1374.24	172.71	1499.28	187.83	1645.54	205.44	1822.93
159.34	1376.86	173.02	1502.26	188.19	1649.11	205.87	1827.29
159.63	1379.49	173.34	1505.25	188.55	1652.70	206.29	1831.66
159.93	1382.13	173.66	1508.25	188.92	1656.30	206.72	1836.06
160.23	1384.77	173.97	1511.26	189.28	1659.92	207.15	1840.47
160.52	1387.42	174.29	1514.28	189.65	1663.55	207.58	1844.91
160.82	1390.07	174.61	1517.32	190.01	1667.20	208.01	1849.36
161.12	1392.73	174.93	1520.36	190.38	1670.87	208.44	1853.83
161.42	1395.40	175.25	1523.42	190.75	1674.55	208.88	1858.33
161.71	1398.07	175.58	1526.49	191.13	1678.25	209.32	1862.84
162.01	1400.74	175.90	1529.57	191.50	1681.97	209.75	1867.37
162.31	1403.43	176.22	1532.66	191.87	1685.70	210.19	1871.92
162.61	1406.12	176.55	1535.76	192.25	1689.45	210.63	1876.50
162.91	1408.82	176.87	1538.88	192.63	1693.21	211.07	1881.09
163.21	1411.52	177.20	1542.00	193.00	1696.99	211.52	1885.70
163.51	1414.23	177.53	1545.14	193.38	1700.79	211.96	1890.33
163.81	1416.95	177.85	1548.29	193.77	1704.60	212.41	1894.98
164.11	1419.67	178.18	1551.46	194.15	1708.44	212.86	1899.65
164.41	1422.40	178.51	1554.63	194.53	1712.28	213.31	1904.35
164.71	1425.14	178.84	1557.82	194.92	1716.15	213.76	1909.06
165.01	1427.88	179.18	1561.03	195.30	1720.03	214.21	1913.79
165.31	1430.64	179.51	1564.24	195.69	1723.93	214.66	1918.54
165.62	1433.40	179.84	1567.47	196.08	1727.85	215.12	1923.32
165.92	1436.17	180.18	1570.71	196.47	1731.79	215.57	1928.11
166.22	1438.94	180.51	1573.96	196.87	1735.74	216.03	1932.92
166.52	1441.73	180.85	1577.23	197.26	1739.71	216.49	1937.76
166.83	1444.52	181.19	1580.51	197.66	1743.70	216.95	1942.62
167.13	1447.32	181.53	1583.81	198.05	1747.70	217.41	1947.49
167.44	1450.13	181.87	1587.11	198.45	1751.73	217.88	1952.39
167.74	1452.95	182.21	1590.44	198.85	1755.77	218.34	1957.31

Tableau III.1 – suite et fin

218.81	1962.25	241.05	2206.71	264.69	2491.86	284.99	2774.77
219.27	1967.20	241.56	2212.64	265.20	2498.50	285.31	2780.00
219.74	1972.19	242.08	2218.59	265.72	2505.14	285.62	2785.14
220.21	1977.19	242.60	2224.56	266.24	2511.78	285.93	2790.19
220.68	1982.21	243.12	2230.56	266.75	2518.43	286.22	2795.15
221.16	1987.25	243.64	2236.57	267.26	2525.07	286.50	2800.00
221.63	1992.32	244.16	2242.61	267.77	2531.72		
222.11	1997.40	244.69	2248.67	268.28	2538.36		
222.58	2002.51	245.21	2254.74	268.79	2545.01		
223.06	2007.64	245.73	2260.84	269.30	2551.65		
223.54	2012.79	246.26	2266.96	269.80	2558.28		
224.02	2017.96	246.78	2273.10	270.30	2564.91		
224.50	2023.16	247.31	2279.26	270.80	2571.53		
224.99	2028.37	247.83	2285.44	271.30	2578.15		
225.47	2033.61	248.36	2291.64	271.79	2584.75		
225.96	2038.86	248.89	2297.86	272.28	2591.34		
226.44	2044.14	249.41	2304.09	272.77	2597.93		
226.93	2049.44	249.94	2310.35	273.26	2604.49		
227.42	2057.77	250.47	2316.63	273.74	2611.04		
227.91	2060.11	251.00	2322.92	274.22	2617.58		
228.40	2065.47	251.52	2329.23	274.70	2624.09		
228.90	2070.86	252.05	2335.56	275.17	2630.59		
229.39	2076.27	252.58	2341.91	275.64	2637.06		
229.88	2081.70	253.11	2348.27	276.10	2643.51		
230.38	2087.16	253.64	2354.66	276.56	2649.93		
230.88	2092.63	254.17	2361.06	277.02	2656.33		
231.38	2098.13	254.70	2367.47	277.47	2662.69		
231.88	2103.64	255.23	2373.90	277.92	2669.03		
232.38	2109.18	255.75	2380.35	278.37	2675.33		
232.88	2114.75	256.28	2386.81	278.81	2681.59		
233.38	2120.33	256.81	2393.29	279.24	2687.81		
233.89	2125.94	257.34	2399.78	279.67	2694.00		
234.39	2131.56	257.87	2406.29	280.09	2700.14		
234.90	2137.21	258.40	2412.80	280.51	2706.23		
235.40	2142.89	258.92	2419.34	280.92	2712.28		
235.91	2148.58	259.45	2425.88	281.33	2718.27		
236.42	2154.29	259.98	2432.44	281.73	2724.21		
236.93	2160.03	260.50	2439.00	282.12	2730.10		
237.44	2165.79	261.03	2445.58	282.51	2735.92		
237.96	2171.57	261.56	2452.17	282.88	2741.68		
238.47	2177.37	262.08	2458.76	283.26	2747.38		
238.98	2183.19	262.60	2465.37	283.62	2753.01		
239.50	2189.04	263.12	2471.98	283.98	2758.56		
240.01	2194.91	263.65	2478.60	284.32	2764.04		
240.53	2200.80	264.17	2485.23	284.66	2769.45		

Tableau III.2 - Résultats obtenus en rapportant les phtalates à des paraffines normales de référence à nombre impair d'atomes de carbone et en utilisant une B-spline d'ordre 1.

0.00	0.00	120.50	1050.00	163.50	1400.00
5.50	45.00	121.20	1060.00	164.55	1410.00
11.00	90.00	121.90	1070.00	165.60	1420.00
16.50	135.00	122.60	1080.00	166.65	1430.00
22.00	180.00	123.30	1090.00	167.70	1440.00
27.50	225.00	124.00	1100.00	168.75	1450.00
33.00	270.00	125.45	1110.00	169.80	1460.00
38.50	315.00	126.90	1120.00	170.85	1470.00
44.00	360.00	128.35	1130.00	171.90	1480.00
49.50	405.00	129.80	1140.00	172.95	1490.00
55.00	450.00	131.25	1150.00	174.00	1500.00
60.50	495.00	132.70	1160.00	175.00	1510.00
66.00	540.00	134.15	1170.00	176.00	1520.00
71.50	585.00	135.60	1180.00	177.00	1530.00
77.00	630.00	137.05	1190.00	178.00	1540.00
82.50	675.00	138.50	1200.00	179.00	1550.00
88.00	720.00	139.95	1210.00	180.00	1560.00
93.50	765.00	141.40	1220.00	181.00	1570.00
99.00	810.00	142.85	1230.00	182.00	1580.00
104.50	855.00	144.30	1240.00	183.00	1590.00
110.00	900.00	145.75	1250.00	184.00	1600.00
110.70	910.00	147.20	1260.00	185.00	1610.00
111.40	920.00	148.65	1270.00	186.00	1620.00
112.10	930.00	150.10	1280.00	187.00	1630.00
112.80	940.00	151.55	1290.00	188.00	1640.00
113.50	950.00	153.00	1300.00	189.00	1650.00
114.20	960.00	154.05	1310.00	190.00	1660.00
114.90	970.00	155.10	1320.00	191.00	1670.00
115.60	980.00	156.15	1330.00	192.00	1680.00
116.30	990.00	157.20	1340.00	193.00	1690.00
117.00	1000.00	158.25	1350.00	194.00	1700.00
117.70	1010.00	159.30	1360.00	195.00	1710.00
118.40	1020.00	160.35	1370.00	196.00	1720.00
119.10	1030.00	161.40	1380.00	197.00	1730.00
119.80	1040.00	162.45	1390.00	198.00	1740.00

Tableau III.2 – suite et fin

199.00	1750.00	233.00	2100.00	262.37	2450.00
200.00	1760.00	233.85	2110.00	263.20	2460.00
201.00	1770.00	234.70	2120.00	264.03	2470.00
202.00	1780.00	235.55	2130.00	264.85	2480.00
203.00	1790.00	236.40	2140.00	265.67	2490.00
204.00	1800.00	237.25	2150.00	266.50	2500.00
205.00	1810.00	238.10	2160.00	267.22	2510.00
206.00	1820.00	238.95	2170.00	267.95	2520.00
207.00	1830.00	239.80	2180.00	268.67	2530.00
208.00	1840.00	240.65	2190.00	269.40	2540.00
209.00	1850.00	241.50	2200.00	270.12	2550.00
210.00	1860.00	242.35	2210.00	270.85	2560.00
211.00	1870.00	243.20	2220.00	271.58	2570.00
212.00	1880.00	244.05	2230.00	272.30	2580.00
213.00	1890.00	244.90	2240.00	273.03	2590.00
214.00	1900.00	245.75	2250.00	273.75	2600.00
214.95	1910.00	246.60	2260.00	274.48	2610.00
215.90	1920.00	247.45	2270.00	275.20	2620.00
216.85	1930.00	248.30	2280.00	275.92	2630.00
217.80	1940.00	249.15	2290.00	276.65	2640.00
218.75	1950.00	250.00	2300.00	277.38	2650.00
219.70	1960.00	250.83	2310.00	278.10	2660.00
220.65	1970.00	251.65	2320.00	278.83	2670.00
221.60	1980.00	252.47	2330.00	279.55	2680.00
222.55	1990.00	253.30	2340.00	280.27	2690.00
223.50	2000.00	254.12	2350.00	0.00	0.00
224.45	2010.00	254.95	2360.00		
225.40	2020.00	255.77	2370.00		
226.35	2030.00	256.60	2380.00		
227.30	2040.00	257.42	2390.00		
228.25	2050.00	258.25	2400.00		
229.20	2060.00	259.08	2410.00		
230.15	2070.00	259.90	2420.00		
231.10	2080.00	260.73	2430.00		
232.05	2090.00	261.55	2440.00		

V.2.2 - Calcul des températures de rétention des standards manquants

Pour le calcul des températures de rétention des standards manquants on encadre l'indice de rétention (100 fois le nombre d'atomes de carbone du n-alcane) par deux indices consécutifs du tableau de résultats et on suppose une variation linéaire de la température (interpolation linéaire).

On obtient, dans les exemples considérés, les valeurs suivantes pour les températures de rétention des n-alcane manquants :

* Colonne SE-30 (courbe de Bézier)

n-alcane	C ₉	C ₁₇	C ₁₉	C ₂₁	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₇
T _R mesuré (°C)	110	194	214	233	250	257	266,5	281
T _R calculé (°C)	109,60	192,91	212,84	231,54	249,07	257,36	265,32	280,08

* Colonne SE-30 (B-spline- ordre un impair)

n-alcane	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄	C ₂₆	C ₂₈
T _R mesuré (°C)	116,50	137,50	163	183,50	203	225	243	257	275	286,5
T _R calculé (°C)	117	138,50	163,50	184	204	223,50	241,50	258,25	273,75	288,19

V.2.3 - Somme des carrés des différences secondes divisées

On traitera le cas suivant (tiré de nos résultats).

I _L	1419,5	1580,5	1717,9	1936,4	1950	2488,9	2527,8
T _R (°C)	165	181,5	195	218	219,5	265	268,5

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{1}{195,0 - 165,0} \left(\frac{1717,9 - 1580,5}{195 - 181,5} - \frac{1580,5 - 1419,5}{181,5 - 165} \right) \right]^2 = 19,619 \cdot 10^{-5} \\
& + \left[\frac{1}{218 - 181,5} \left(\frac{1936,4 - 1717,9}{218 - 195} - \frac{1717,9 - 1580,5}{195 - 181,5} \right) \right]^2 = 34,484 \cdot 10^{-5} \\
& + \left[\frac{1}{219,5 - 195,0} \left(\frac{1950 - 1936,4}{219,5 - 218} - \frac{1936,4 - 1717,9}{218 - 195} \right) \right]^2 = 31,283 \cdot 10^{-5} \\
& + \left[\frac{1}{265,0 - 218,0} \left(\frac{2488,9 - 1950}{265,0 - 219,5} - \frac{1950,0 - 1936,4}{219,5 - 218,0} \right) \right]^2 = 349,178 \cdot 10^{-5} \\
& + \left[\frac{1}{268,5 - 219,5} \left(\frac{2527,8 - 2488,9}{268,5 - 265} - \frac{2488,9 - 1950}{265 - 219,5} \right) \right]^2 = 22,175 \cdot 10^{-5} \\
& \hline
& \Sigma_M = 4,57 \cdot 10^{-3}
\end{aligned}$$

V.2.4 - Droite des moindres carrés et analyse de variance

Soit le tableau de données (tiré de nos résultats):

x	1423,1	1581,3	1717,9	1936,9	1951,2	2488,8	2528,6
y	1418,2	1578,9	1711,1	1936,4	1950	2484,1	2523,5

On en tire les grandeurs suivantes:

$$T_x = 13602,2 \quad ; \quad \bar{x} = 1943,2 \quad ; \quad \sum x^2 = 27523029,7$$

$$T_y = 13627,8 \quad ; \quad \bar{y} = 1946,8 \quad ; \quad \sum y^2 = 27623610,2$$

$$\sum xy = 27573257,0$$

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{T_x^2}{N} = 1091623,3$$

$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{T_y^2}{N} = 1092619,8$$

$$S_{xy} = \sum xy - \frac{T_x T_y}{N} = 1092105,4$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = 1,0004 \quad ; \quad a = \bar{y} - b \bar{x} = 2,7418$$

$$S_1^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx}} = 1092587,7$$

$$S_2^2 = \frac{1}{N-2} \left[S_{yy} - \frac{S_{xy}^2}{S_{xx}} \right] = 6,4$$

$$F_{\text{obs}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 170253,4$$

$$r = \frac{S_{xy}}{(S_{xx} \cdot S_{yy})^{0,5}} = 0,999985$$



BIBLIOGRAPHIE

1. D. Martin, Informatique : Méthodes et Applications, Editions Ellipses, Paris (1989).
2. H. Bastin, Eléments d'Analyse Numérique, Presses Universitaires de Bruxelles (1973).
3. Méthodes Statistiques en Chimie Analytique, Etalonnage, CETAMA, Volume IV, Dunod, Paris (1969).
4. Méthodes Statistiques en Chimie Analytique, Etalonnage, CETAMA, Volume I – Fascicule 2, Dunod, Paris (1969).
5. E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958).
6. A. Wehrli et E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2709 (1959).
7. L.S. Ettre, *Chromatographia*, 13, 73 (1980).
8. M.S. Wainwright et J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 184, 1 (1980).
9. R.J. Smith, J.K. Haken et M.S. Wainwright, *J. Chromatogr.*, 334, 95 (1985).
10. D. Messadi, L. Ferchichi et L. Nouar, *C. R. Aca. Sci. (Paris)*, 318, 901 (1994).
11. A.T. James et A.J.P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
12. W.O. Mc Reynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
13. F. Riedo, D. Fritz, G. Tarján et A. sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 126, 63 (1976).
14. L. Nouar, Thèse de Doctorat d'Etat, Université BADJI Mokhtar, Annaba (2003).
15. R.W. Bach, E. Dötsch, H.A. Friedrichs et L. Marx, *Chromatographia*, 4, 459 (1971).
16. L. Rohrschneider, *Chromatographia*, 2, 437 (1969).
17. F.J. Heeg, R. Zinburg, H.J. Neu et K. Ballschmiter, *Chromatographia*, 12, 451 (1979).
18. R.J. Smith, J.K. Haken et M.S. Wainwright, *J. Chromatogr.*, 331, 389 (1985).
19. R.J. Smith, J.K. Haken, M.S. Wainwright et B.G. Madden, *J. Chromatogr.*, 328, 11 (1985).
20. J. Novák, J. Vejrosta, M. Roth et J. Jánák, *J. Chromatogr.*, 199, 209 (1980).
21. M.V. Budahegyi, E.R. Lombosi, T.S. Lombosi, S.Y. Mészáros, Sz. Nyiredy, G. Tarjár, I. Timár et J. Takács, *J. Chromatogr.*, 271, 213 (1983).
22. E. Van den Dool et P. Dec. Kratz, 11, 463 (1963).
23. G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 36, 661 (1964).
24. H.W. Habgood et W.E. Harris, *Anal. Chem.*, 36, 663 (1964).
25. F.P. Woodford et C.M. Van Gent, *J. Lip. Res.*, 1, 188 (1960).
26. T.K. Miwa, K.L. Mikoljczak, F.R. Earle et I.A. Wolft, *Anal. Chem.*, 32, 1739 (1960).
27. S.J. Hawkes, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 535 (1972).

28. H.F. Dynond et K.D. Kilburn, in "Gas Chromatography 1966", A.B. Littlewood, Ed.,
Institute of Petroleum, London (1967) p.353.
29. R.G. Ackman, J. Chromatogr. Sci, 10, 536 (1972).
30. M.L. Lee, D.L. Vassilaros, C.M. White et M. Novotny, Anal. Chem., 51, 768 (1979).

PARTIE IV



I – Conditions opératoires

La recherche des conditions expérimentales ne peut s'appuyer sur des critères ou sur des règles très strictes.

Cependant, il est possible d'effectuer un choix préalable, qui sera éventuellement amélioré, en tenant compte :

- des relations générales connues entre les solutés, phases mobiles et phases stationnaires, et
- du but de l'analyse.

I.1 - Dimensions de la colonne Théoriquement le diamètre de la colonne à garnissage doit être le plus petit possible. D'après Mc Kenna [1] et Scott [2] les diamètres optimums se situent entre 2 et 4 mm ; l'efficacité par unité de longueur se détériorant au-delà de 8 mm [3].

Les colonnes capillaires commerciales sont disponibles avec des diamètres intérieurs compris entre 0,20 et 0,35 mm.

La longueur de la colonne est très importante et ce paramètre est un facteur fondamental pour l'obtention d'une bonne séparation.

Les colonnes à garnissages typiques, pour les travaux analytiques, ont des longueurs de 2 à 5 m, alors que les colonnes capillaires sont fabriquées à des longueurs comprises entre 10 et 100 m.

Nous avons utilisé une colonne en acier inoxydable de 2 mètres de long, en forme de W, avec un diamètre intérieur de 3 mm, une colonne en verre, en forme de U, de 0,40 m de long et diamètre intérieure 4mm, et une colonne capillaire en silice de longueur 25 mètres et de diamètre intérieur 0,22 mm.

I.2 – Support La dimension et l'homogénéité des grains du support ont une incidence directe sur l'efficacité de la séparation.

Les travaux de Purnell [4] de Harper et Hammond [5] montrent que l'on a intérêt à employer des particules de géométrie régulière, de mêmes dimensions et les plus fines possibles.

Le diamètre du support ne devant pas, cependant, se traduire par une trop grande résistance à l'écoulement ce qui nécessiterait une pression d'entrée très importante.

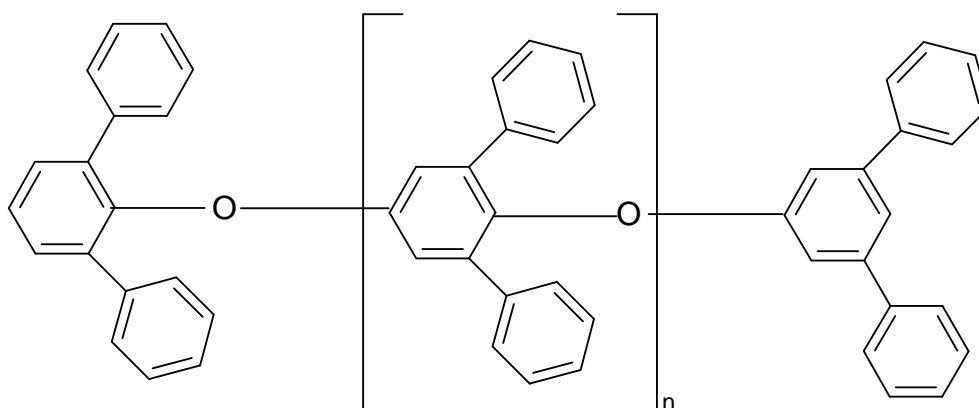
Une colonne a été garnie de Chromosorb-Q (60 – 80 mesh soit 0,250 / 0,177 mm) imprégné d'une gomme siliconée (SE-30) et une autre d'un polymère poreux (Tenax – GC) nu (60 / 80 mesh).

I.3 - Phases stationnaires Les possibilités de séparation en chromatographie dépendent grandement de la phase stationnaire utilisée. Le choix de celle-ci, quoique difficile à faire, constitue néanmoins un paramètre important que l'utilisateur est à même de contrôler.

Trois colonnes ont été utilisées au cours de ce travail.

La première colonne, classique, est garnie d'un polymère poreux (Tenax – GC) dont les propriétés varient avec la température, conduisant ainsi soit à une chromatographie gaz – solide, soit à une chromatographie gaz – liquide pour les plus hautes températures [6].

Le Tenax – GC est un package de polymère préparé à partir d'oxyde de p – 2,6 phénylène, avec une masse moléculaire de $5 \cdot 10^5$ à 10^6 (Figure IV-1)



FigureIV.1 – Tenax – GC.

Il est hydrophobe et il est recommandé pour la séparation des composés polaires à haut point d'ébullition.

Les caractéristiques essentielles du Tenax – GC sont les suivantes :

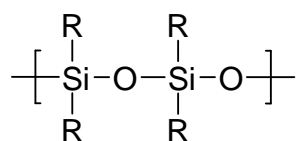
- Il peut être utilisé en isotherme jusqu'à la température de 375 °C, et la séparation en programmation de température a été réalisée jusqu'à 400 °C [7,8].
- Ligne de base stable après un temps court de conditionnement.
- Temps de rétention court.
- Relatives basses températures pour des séparations efficaces.

Nous avons également utilisé comme garnissage du Tenax – GC modifié en le recouvrant de SE – 30 à 2 taux différents : 0,5 et 2 %.

La seconde colonne classique a été garnie de Chromosorb-Q (60-80 mesh) imprégné à 2,5 %, par rapport au support nu, de gomme siliconée SE-30 dont la température maximale d'utilisation est limitée à 300 °C.

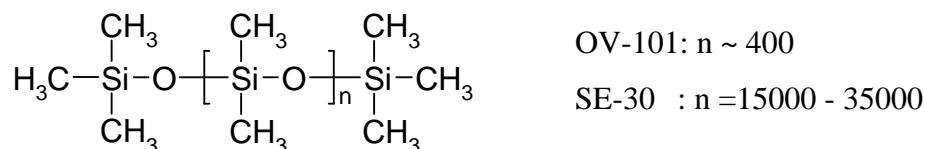
Une colonne capillaire prête (Pye Unicam) a été utilisée. C'est un tube de silice dont les parois sont imprégnées d'un film (0,27 µm d'épaisseur) de silicone OV-101, dont la température maximale d'utilisation est limitée à 350 °C.

Les polysiloxanes constituent de loin le groupe le plus important des phases stationnaires liquides [9,10]. Le squelette siliconé de base peut être représenté par la structure suivante :



où R est généralement l'un des groupements : phényl ; méthyléther ; 3,3,3- trifluoropropyl ; cyanoethyl ou cyanopropyl.

Dans le cas des phases liquides SE-30 et OV-101, R est le groupement méthyl.



Ce sont des phases peu polaires, caractérisées par des constantes de Mc Reynolds faibles [11] :

	X'	Y'	Z'	U'	S'	Somme
OV-101	17	57	45	66	43	228
SE-30	15	53	44	64	41	217

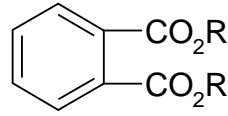
II – NATURE DES COMPOSES ETUDIÉS

Les applications ont été faites sur des mélanges – tests comprenant soit des plastifiants, soit des phénols, soit des organochlorés.

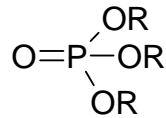
II.1 – Les plastifiants

L'analyse porte sur des plastifiants appartenant à 3 groupes différents.

- L'important groupe des phtalates, de formule générale :

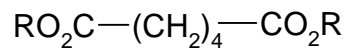


- Le groupe des phosphates :

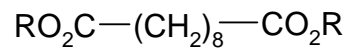


- Le groupe des di-esters aliphatiques qui comprend en particulier :

* les adipates



* les sébaçates



Ces esters sont utilisés comme plastifiants, ou comme extendeurs dans l'industrie du poly(chlorure de vinyle) et de ses copolymères.

Dans un but de simplification dans le texte, nous avons adopté un certain nombre de symboles pour désigner les plastifiants séparés sur les deux colonnes à garnissage.

Ils sont groupés dans le tableau IV.1 et classés par ordre croissant des indices de rétention obtenus sur la colonne SE-30.

Tableau IV.1 - Nature et symbole des plastifiants utilisés. La température d'ébullition est donnée sous la pression normale. A défaut la pression en mm de Hg est donnée en indice.

a) J. Jousset, Matières plastiques, Tome I, Dunod, Paris, 1968.

b) B. A. S. F. der Weichmacher, Ludwigshafen, 1957.

Nature du plastifiant	Symbole	Pureté chromatographique	Origine	Point d'ébullition (°C)
Diméthyl phtalate	DMP	1 pic	Touzar et Matignon	280 (a)
Tributyl phosphate *	TBPh	1 pic	Fluka	180 ₂₀ (a)
Diméthyl sébaçate *	DMS	1 pic	Fluka	290 (a)
Diéthyl phtalate	DEP	1 pic	Touzar et Matignon	296 (a)
Dibutyl adipate *	DBA	1 pic	Fluka	150 ₁₄ (b)
Diéthyl sébaçate *	DES	1 pic	Fluka	350 (a)
Diallyl phtalate	DAP	1 pic	Fluka	290
Dibutyl phtalate	DBP	1 pic	Touzar et Matignon	325 (a)
Bis (methylglycol) phtalate	BMGP	1 pic	Fluka	235 ₂₀ (b)
Dioctyl adipate *	DOA	1 pic	Rhône Poulenc Polymères	-
Dioctyl phtalate *	DOP	1 pic	Rhône Poulenc Polymères	265 ₂₀ (b)
Bis (butylglycol) phtalate	BBGP	1 pic	Fluka	250 ₂₀ (b)
Di (cyclohexyl) phtalate **	DCHP	1 pic	Fluka	225 ₄ (b)

* N'apparaît pas dans le mélange testé sur la colonne SE-30.

** N'apparaît pas dans le mélange testé sur la colonne Tenax - GC.

II.2 – Les phénols

Les phénols sont largement utilisés pour la fabrication de matières plastiques, dans l'industrie des colorants, en chimie fine et pour la production d'explosifs.

Un grand nombre de phénols sont des produits naturels comme, par exemple, le thymol qui donne son odeur au thym.

Les phénols sont des produits caustiques qui coagulent l'albumine, et ont une action irritante pour les muqueuses et la peau. Ils sont toxiques et doivent être manipulés avec précaution. Notons, cependant, que le phénol en solution diluée est utilisé comme antiseptique en médecine vétérinaire.

Les six phénols testés et le naphthalène présentent un seul pic chromatographique. Les températures d'ébullition prélevées dans : K. VERSCHUEREN, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, London – sont données sous la pression normale, sauf pour le naphthalène où elle est donnée sous 10 mm de Hg.

- Naphthalène : 117 °C (10 mm Hg).
- Phénol : 182,0 °C, m-Crésol : 202°C, 2,6-Diméthyl phénol : 203 °C, 3,5- Diméthyl phénol : 219 °C, Thymol : 233,5 °C, 8-Hydroxyquinoléine : 267 °C.

II.3 – Les organochlorés

Utilisés comme intermédiaires dans la préparation d'une large gamme de produits chimiques, ils constituent le principal groupe de polluants potentiels de l'environnement [12].

Les organochlorés réunis dans le tableau IV.2, testés sur la colonne capillaire OV-101, sont des polluants de l'eau de boisson [13] ; ils sont classés par ordre croissant des indices de rétention obtenus en programmation de température sur la colonne capillaire OV-101.

Tableau IV.2 – Nature et symbole des organochlorés étudiés.

Les températures d'ébullition, données sous la pression normale, sont tirées de la référence [12]

Organochloré	Symbole	Pureté chromatographique	Point d'ébullition (°C)
Chlorobenzène	MCB	1 pic	132
2- chlorophénol	2-CP	1 pic	175,6
1,4- dichlorobenzène	1,4-DCB	1 pic	173
1,2- dichlorobenzène	1,2-DCB	1 pic	179
1,3,5- trichlorobenzène	1,3,5-TCB	1 pic	208
2,4- dichlorophénol	2,4-DCP	1 pic	210
1,2,4- trichlorobenzène	1,2,4-TCB	1 pic	214
4- chlorophénol	4-CP	1 pic	217
2,6- dichlorobenzène	2,6-DCB	1 pic	172
2,4,6- trichlorophénol	2,4,6-TCP	1 pic	244,5
Hexachlorobenzène	HCB	1 pic	332

III – CONDITIONS D'ANALYSES

Les mesures ont été réalisées soit avec un chromatographe IGC – 16 (Delsi) soit avec un chromatographe PU – 304 (Philips), travaillant avec régulation de pression, munis chacun d'un détecteur à ionisation de flamme. La température de la colonne est déterminée à l'aide d'un thermocouple Chromel – Alumel placé au contact de la colonne chromatographique. Le chromatogramme et la température sont enregistrés simultanément sur le graphe à l'aide d'un enregistreur à double plume Graphispot (Sefram).

Deux colonnes en acier inoxydable (longueur : 2 m ; diamètre intérieur : 3 mm) ont été utilisées pour l'analyse des phtalates. La première a été garnie de Chromosorb-Q (60 – 80 mesh) imprégné à 2,5 % (par rapport au support nu) de silicone SE-30, et la seconde de Tenax-GC.

Nous avons regroupé dans le tableau IV.3 les caractéristiques de ces deux phases et une grandeur $\frac{L^2}{K}$, à 25 °C, qui permet de calculer la perméabilité K connaissant la viscosité du gaz vecteur et la longueur L de la colonne.

Tableau IV.3 – *Caractéristiques des 2 colonnes à garnissage SE-30 et Tenax-GC.*

Phase	Masse de phase stationnaire	Support	Taux d'imprégnation	$\frac{4 L^2}{3 K}$ à 25 °C	Débit de l'azote vecteur à 25 °C
SE – 30	10,328 g	Chromosorb-Q	2,5 %	23,20 atm.s	120 ml/min
Tenax – GC	4,840 g	-	-	8,92 atm.s	261 ml/min

Les erreurs pouvant affecter la détermination des indices de rétention sont principalement dues aux variations de la température de l'appareillage et du débit du gaz porteur, à l'imprécision de la température de rétention mesurée (surtout avec les colonnes à garnissage compte tenu de certains paramètres comme la capacité calorifique du matériau de la colonne et du garnissage, le gradient de température existant entre les parois et l'axe de la colonne), et aux effets causés par l'activité du support et les impuretés de la phase stationnaire [14,15].

Le mode de chauffage par programmation de la température peut présenter un grave inconvénient. En effet, il y a une forte masse métallique à chauffer par de l'air pulsé qui est un gaz à mauvais coefficient de conductibilité thermique.

L'équilibre thermique four – colonne est difficilement atteint et fait que les températures du four et du gaz vecteur, dans la colonne, sont différentes. Afin de déterminer des températures de rétention précises et des montées en température proches de la réalité, nous avons effectué des mesures de contrôle en introduisant la soudure chaude du thermocouple dans l'extrémité de la colonne sur une profondeur de 4 cm environ, l'étanchéité étant assurée par de la laine de verre.

La température du four et du gaz vecteur diffèrent d'environ 2 °C dans la colonne SE-30, cet écart atteint jusqu'à 13 °C avec la colonne Tenax – GC [15].

La croissance linéaire de la température de rétention des composés d'une série homologue est approximative et suppose une vitesse de chauffe modérée.

Pour des programmations de température caractérisées par des températures initiales (T_i) et finales (T_f) nous avons adopté une vitesse de chauffe égale à 10 °C/min lorsque la pression d'entrée (P_e) est maintenue constante, à l'aide d'un manomètre à double détente DOXABLOC (Air liquide – France).

Dans les conditions :

$T_i = 100\text{ °C}$; $T_f = 300\text{ °C}$; $P_e = 1,26\text{ atm}$, pour la colonne SE-30 ;

$T_i = 180\text{ °C}$; $T_f = 350\text{ °C}$; $P_e = 1,54\text{ atm}$, pour la colonne Tenax-GC.

la vitesse de chauffe affichée se traduit par une vitesse réelle moyenne de :

- 8,05 °C/min pour la colonne SE-30 ;

- 8,55 °C/min pour la colonne Tenax-GC.

Les analyses des phénols et du naphthalène sont faites en triple sur une colonne en verre (longueur : 0,40 m ; diamètre intérieur : 4 mm) garnie d'environ de 3,60 g de Tenax-GC (60-80 mesh) imprégné soit à 0,5 %, soit à 2 %, par rapport au Tenax nu, de silicone SE-30, ce qui a permis d'affiner les pics des solutés et de déterminer avec une meilleure précision les températures de rétention. La colonne est élevée de 50 à 280 °C à 2 vitesses différentes : 3 et 5 °C/min.

L'analyse des organochlorés, répétée dix fois, a été réalisée sur la colonne capillaire en quartz (longueur : 2,5 m ; diamètre intérieur : 0,2 mm) à parois internes recouvertes d'une couche de silicone OV-101, d'épaisseur 0,27 μm . Nous avons adopté un mode d'injection avec diviseur d'entrée (1 % de l'échantillon pénétrant dans la colonne). La température de la colonne est élevée de 80 à 200 °C à raison de 2 °C/min.

L'hydrogène (U) et l'air reconstitué, ainsi que l'azote vecteur (U) sont fournis par l'Entreprise Nationale des Gaz Industriels (ENGI – Algérie).

Les pics obtenus ayant des allures gaussiennes, nous avons pris comme température de rétention la température de la colonne correspondant au maximum du pic du composé considéré.



BIBLIOGRAPHIE

1. T.A. Mc Kenna et J.A. Idleman, *Anal. Chem.*, 31, 1021 (1959).
2. R.P.W. Scott -"Gas Chromatography", D.H. Desty Ed., Butterworths, London, (1958) p.189.
3. A.I.M. Keulemans -"Gas Chromatography" Snd Ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, (1959) p.18-19.
4. J.H. Purnell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 248, 2752 (1959).
5. J.M. Harper et E.G. Hammond, *Dissert. Abst.*, 37, 4 (1965).
6. C.F. Poole et S.A. Schuette, "Contemporary practice of chromatography", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984).
7. E. Bayer et G. Nikolson, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 467 (1970).
8. W. Hertl et M.G. Neumann, *J. Chromatogr. Sci.*, 60, 319 (1971).
9. C.R. Trash, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 96 (1973).
10. J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 300, 1 (1984).
11. W.O. Mc Reynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
12. K. Verschueren, *Handbook of environmental data on organic chemicals*, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1983).
13. Organisation Mondiale de la Santé, *Directive de qualité pour l'eau de boisson*, Vol. 1. Recommandations. Genève, (1985)
14. L. Nouar et D. Messadi, *Quim. Anal.*, 91, 672 (1995).
15. L. Lourici, M.L. Souici, A. Tahar et D. Messadi, *J. Soc. Alg. Chim.*, 11(1), 131 (2001).

PARTIE V



RESULTATS ET DISCUSSION

I – COLONNE A GARNISSAGE SE-30 [1,2]

I.1 - Températures de rétention mesurées

L'essentiel de notre travail a été réalisé avec une vitesse de chauffe affichée k_1 égale à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ce qui permet de tirer avantage de la programmation et de réaliser les analyses en un temps n'excédant pas 30 minutes.

Les températures de rétention (en $^\circ\text{C}$) des paraffines normales de références à Z atomes de carbone (C_Z) et des phtalates-tests sont reproduits ci-après : C8 (103) – C9 (110) – C10 (116,5) – C11 (124) – C12 (137,5) – C13 (153) – C14 (163) – C15 (174) – C16 (183,5) – C17 (194) – C18 (203) – C19 (214) – C20 (225) – C21 (233) – C22 (243) – C23 (250) – C24 (257) – C25 (266,5) – C26 (275) – C27 (281) – C28 (286,5) ; DMP (165) – DEP (181,5) – DAP (195) – DBP (218) – BMGP (219,5) – BBGP (265) – DCHP (268,5).

Notons que les différences de température de rétention entre deux n-alcane successifs ne sont pas constantess. Cette différence est la plus petite en fin de programmation.

I.2 - Indices de rétention mesurés et calculés

I.2.1 - Utilisation d'un jeu complet de standards

Dans le tableau V.1 nous avons réuni les valeurs des indices de rétention des phtalates du mélange test rapportés aux n-alcane successifs: n-octane (C_8), n-octacosane (C_{28}).

Tableau V.1 - Indices de rétention de quelques phtalates élués en programmation de température ($T_i = 100^\circ\text{C}$, k_1 affiché = $10^\circ\text{C}/\text{min}$) sur la colonne SE-30, en utilisant :
- l'interpolation polygonale (I_L - moyenne de 5 mesures).
- les B-splines d'ordres 1 à 6 ($I_{BS}^1 \rightarrow I_{BS}^6$)
- le lissage par courbe de Bézier (I_{Be}) d'ordre 20.

Soluté	I_L	σ	I_{BS}^1	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
DMP	1418,2	1,5	1418,2	1417,7	1417,3	1417,2	1417,1	1417,3	1426,2
DEP	1578,9	2,2	1578,9	1578,5	1578,1	1577,9	1577,9	1577,9	1581,8
DAP	1711,1	2,7	1711,1	1712,3	1712,9	1713,4	1713,5	1713,7	1713,6
DBP	1936,4	2,9	1936,4	1936,4	1936,6	1937	1937,4	1937,9	1946,6
BMGP	1950	2,5	1950	1950	1950,6	1951,2	1951,8	1952,4	1962,2
BBGP	2484,1	1,9	2484,1	2484,8	2485,3	2485,8	2485,5	2485,4	2488,4
DCHP	2523,5	2,6	2523,5	2524	2524,5	2525,8	2526,4	2526,7	2533
$10^3 \Sigma_M$	4,22	-	4,22	4,21	3,15	2,68	2,26	2,10	1,54

Ce tableau permet de tirer plusieurs conclusions :

- l'interpolation par B-spline du premier ordre conduit aux mêmes valeurs des indices de rétention obtenues par interpolation polygonale (cf. partie théorique) :

- la différence entre les valeurs des indices de rétention obtenues par interpolation polygonale et B-splines augmente pratiquement avec l'ordre de ces dernières en restant confinée dans l'intervalle (1-3) unités d'indice, ce qui est de l'ordre de grandeur de la dispersion autour des valeurs moyennes de I_L (colonne 3) ;

- la différence ($I_L - I_{Be}$) est plus importante: de 2 à 12 unités d'indice ;

- l'interpolation par les B-splines (ordre ≥ 2) et le lissage par les courbes de Bézier conduisent à des valeurs plus conformes avec le schéma des indices de rétention, puisque la somme des carrés des différences secondes divisées (Σ_M : dernière ligne) est alors systématiquement inférieure à celle obtenue pour I_L . Cette somme, dont la plus petite valeur correspond au lissage par la courbe de Bézier, décroît lorsque l'ordre des B-splines croît, pour se stabiliser à partir de l'ordre 5.

Nous avons comparé les indices de rétention obtenus en utilisant les méthodes proposées aux indices calculés de façon classique (Tableau V.2).

Tableau V.2 - Coefficients a et b de la droite des moindres carrés : $I = a + bI_L$; I_L = indice de rétention calculé par interpolation polygonale en utilisant les n-alcanes consécutifs du C8 au C28 ; I = indice de rétention calculé par interpolation à l'aide des B-splines et en utilisant un lissage par courbe de Bézier (Tableau V.1).

	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
a	-1,21	-2,37	-3,78	-3,98	-3,68	3,50
b	1,0007	1,0014	1,0024	1,0026	1,0026	1,0018
$10^{-5} F_{obs}$	32,4***	14,1***	9,6***	7,4***	5,8***	0,6***
r	0,99999923	0,99999823	0,99999740	0,99999662	0,99999567	0,99996117
s_2^2	0,3368	0,7752	1,1392	1,4837	1,8998	17,0204
SE(I)	0,58	0,88	1,07	1,22	1,38	4,13

*** Très hautement significatif.

Les droites $I = a + bI_L$ ayant des pentes très proches de l'unité sont pratiquement parallèles à la première bissectrice du repère choisi avec des ordonnées à l'origine négatives et faibles (-1,21 à -3,98) pour l'interpolation par les B-splines, et une ordonnée à l'origine positive et plus importante (~ 4) pour le lissage par courbe de Bézier.

La linéarité est confirmée par la valeur du coefficient de corrélation r supérieure à 0,999999 (à l'exception du lissage par courbes de Bézier où elle est de l'ordre de 0,99996).

L'analyse de variance conduit à chaque fois à un F observé très supérieur à la valeur de F donnée par les tables pour un niveau de confiance supérieur à 99%. Le test est donc très hautement significatif et il y a bien corrélation entre les valeurs des indices de rétention calculées par interpolation à l'aide des B-splines (ordres 2 à 6) ou par lissage avec la courbe de Bézier, et les indices de rétention calculés de façon classique.

Les figures V.1 et V.2 représentent respectivement les droites de régression de I en I_L en considérant globalement les résultats obtenus en utilisant l'interpolation par B-splines, et les résultats fournis par lissage à l'aide des courbes de Bézier.

I.2.2 Utilisation de paraffines normales alternées

Des considérations pratiques (disponibilité des standards ; complexité de l'échantillon analysé) peuvent imposer l'utilisation de standards alternés. Nous avons comparé les résultats obtenus en utilisant des standards à nombre pair (C8 à C28- Tableau V.3) et des standards à nombre impair d'atomes de carbone (C9 à C27- Tableau V.4).

Tableau V.3 - *Calcul des indices de rétention en utilisant comme standards des n-paraffines successives à nombres pairs d'atomes de carbone (C8 à C28).*

Courbe de Bézier d'ordre 10.

Soluté	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
DMP	1423,1	1425	1426,5	1428,8	1430,7	1436,4
DEP	1581,3	1581,7	1582,3	1583	1584,1	1591,9
DAP	1717,9	1717,2	1716,8	1716,4	1716	1722,4
DBP	1936,9	1938,3	1939,1	1940,5	1941,4	1954,4
BMGP	1951,2	1952,7	1953,7	1955,4	1956,5	1970,1
BBGP	2488,8	2489,1	2487,5	2487,8	2488,1	2494,9
DCHP	2528,6	2532,1	2531,9	2532,5	2533,4	2540,1
$10^3 \Sigma_M$	3,02	2,73	2,56	2,29	2,21	1,75

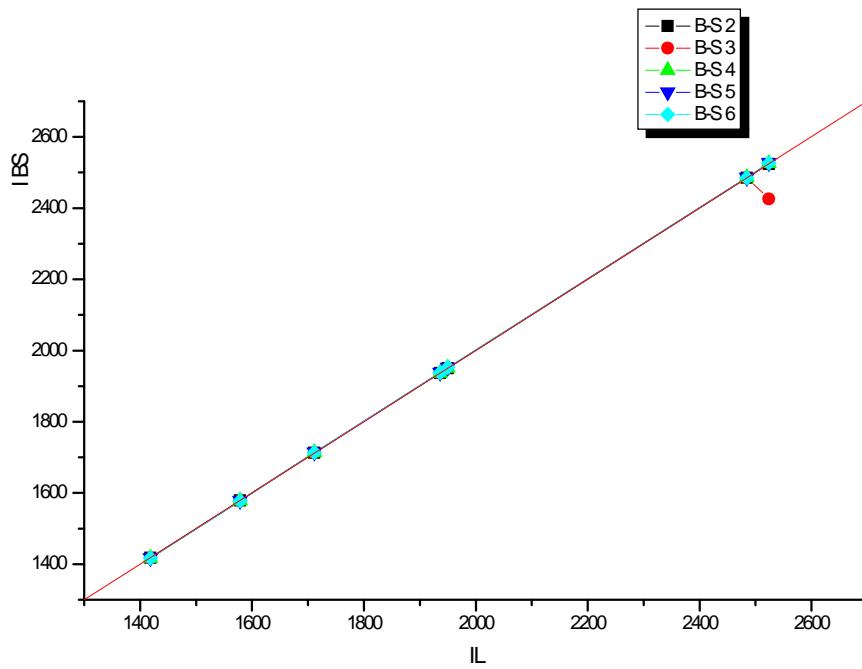


Figure V.1 – Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des *n*-alcane consécutifs.

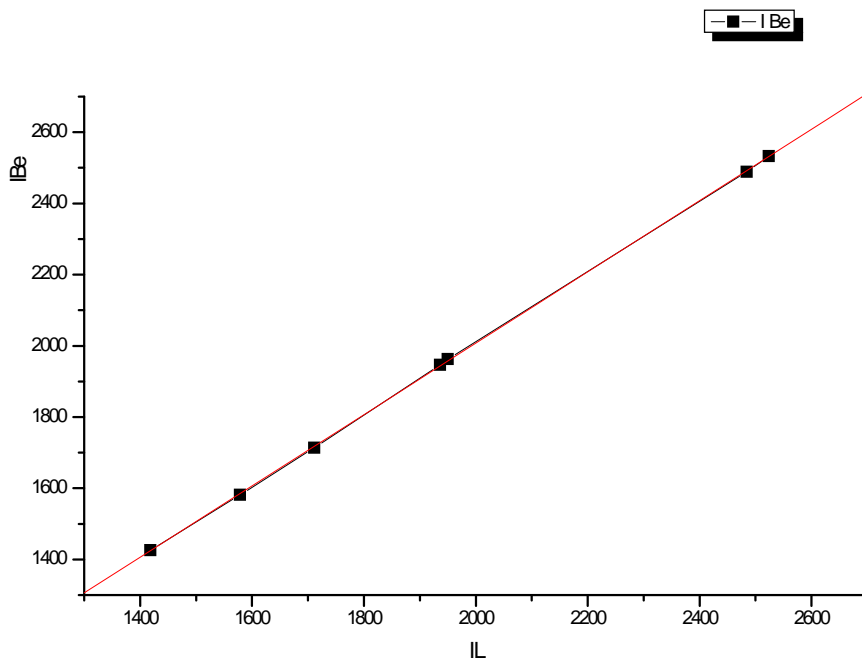


Figure V.2 – Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des *n*-alcane consécutifs.

Tableau V.4 - Calcul des indices de rétention en utilisant comme standards des n-paraffines successives à nombres impairs d'atomes de carbone (C9 à C27).

Courbe de Bézier d'ordre 9.

Soluté	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
DMP	1414,9	1415,3	1417,6	1420,3	1422,2	1431
DEP	1575	1575,4	1575,6	1576,2	1577	1586,2
DAP	1710	1710	1710,1	1710,2	1710,6	1718,1
DBP	1942,5	1943	1943,5	1944,6	1945,5	1953,9
BMGP	1958,1	1958,6	1959,2	1960,4	1961,3	1969,7
BBGP	2485	2486,1	2486,7	2487	2487,2	2490,8
DCHP	2530,8	2531,6	2531,9	2532,1	2532,3	2534,9
$10^3 \Sigma_M$	1,80	1,69	1,66	1,71	1,75	1,38

Lorsque les plastifiants sont rapportés à des n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone :

- les valeurs des indices de rétention augmentent en général avec l'ordre des B-splines d'interpolation, à l'exception des indices du DAP qui diminuent ;

- les valeurs des indices de rétention obtenues en utilisant un lissage par courbe de Bézier ou des interpolations par B-splines sont plus élevées que les valeurs des indices de rétention correspondants obtenues en employant une série complète de n-alcanes, ou les valeurs des indices de rétention calculées de façon classique ;

- les indices de rétention ainsi obtenus sont plus conformes avec le schéma des indices de rétention, puisque les sommes des carrés des différences secondes divisées sont à chaque fois inférieures à celles rapportées dans le tableau V.1. Notons également que la somme des carrés des différences secondes divisées diminue lorsque l'ordre des B-splines augmente pour se stabiliser à partir de l'ordre 5, et que la plus petite valeur est obtenue pour un lissage par courbe de Bézier (d'ordre 10).

Lorsque les plastifiants sont rapportés à des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone :

- les valeurs des indices de rétention augmentent systématiquement avec l'ordre des B-splines d'interpolation ;

- les valeurs des indices de rétention calculées par lissage avec les courbes de Bézier sont systématiquement plus élevées que les valeurs des indices de rétention correspondants obtenues en employant une série complète de n-alcanes, ou les valeurs des indices de rétention calculées de façon classique. Le comportement des indices de rétention calculés par interpolations avec les B-splines n'est pas aussi uniforme. En effet si pour les DMP, DEP et DAP on observe une diminution des indices de rétention comparativement aux indices de rétention correspondants obtenus en employant une série complète de n-alcanes, ou calculés de façon classique, par contre pour les DBP, BMGP, BBGP et DCHP on observe une augmentation.

Cette différence de comportement peut-être liée à la non constance du domaine d'interpolation (différence des températures de rétention entre deux n-paraffines successives) qui est de l'ordre de 20° pour les DMP, DEP et DAP de 19° pour les DBP et BMGP, de 16°5 pour le BBGP et de 14°5 pour le DCHP.

- Les sommes des carrés des différences secondes divisées sont plus petites que celles rapportées dans les tableaux V.1 et V.3, la valeur la plus faible étant toujours observée pour le lissage par courbe de Bézier. Notons cependant que pour les interpolations par B-splines la somme des carrés des différences secondes divisées se stabilise à partir de l'ordre 3 autour d'une valeur de l'ordre de $1,69 \cdot 10^{-3}$. Les petites fluctuations autour de cette valeur peuvent être attribuées aux erreurs dues aux arrondis effectués.

Les droites de régression de I (indices de rétention calculés en rapportant les phtalates à des n-alcanes pairs, puis à des n-alcanes impairs) en I_L (indices de rétention calculés de façon classique) ont été établies par la méthode des moindres carrés (Tableaux V.5 et V.6).

Tableau V.5 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone. I_L est l'indice de rétention calculé de façon classique.

	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
a	2,80	1,82	5,44	7,91	9,84	17,96
b	1,0004	1,0016	0,9998	0,9990	0,9985	0,9987
$10^{-5} F_{obs}$	1,7***	1,6***	1,6***	1,3***	0,9***	0,6***
r	0,999985	0,999984	0,999984	0,999981	0,999974	0,999963
S_2^2	6,39	6,87	6,99	8,50	11,37	16,00
SE(I)	2,53	2,62	2,64	2,92	3,37	4,00

*** Très hautement significatif.

Tableau V.6 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés à des n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone. I_L est l'indice de rétention calculé de façon classique.

	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
a	-13,13	-13,21	-11,12	-7,78	-4,96	13,10
b	1,0078	1,0081	1,0074	1,0061	1,0050	0,9993
$10^{-4} F_{obs}$	5,7***	6,0***	5,9***	4,9***	4,4***	3,3***
r	0,999956	0,999959	0,999958	0,999950	0,999943	0,999924
s_2^2	19,39	18,40	18,73	22,55	25,09	32,97
SE(I)	4,40	4,29	4,33	4,75	5,01	5,74

*** Très hautement significatif.

Si les valeurs de la pente de la droite des moindres carrés restent comparables dans leur ensemble et proche de l'unité (Tableaux V.2, V.5, V.6) les ordonnées à l'origine ont les valeurs (absolues) les plus basses quand on utilise des n-alcanes consécutifs. Pratiquement les valeurs absolues de l'ordonnée à l'origine augmentent avec l'ordre des B-splines en utilisant des n-alcanes alternés à nombre pair d'atomes de carbone, mais diminuent lorsque la parité des n-alcanes de référence change.

La linéarité, dans chaque cas, est confirmée par la valeur du coefficient de corrélation supérieure à 0,9999.

L'analyse de variance fournit à chaque fois un F observé très supérieur à la valeur de F donnée par les tables, $F(1;5) = 63,61$ au seuil de 0,1 %. Le test est donc très hautement significatif et il y a bien corrélation entre les valeurs des indices concentrées dans les tableaux V.3 et V.4 et les indices de rétention calculés de façon classique (Tableau V.1 ; 2^{ème} colonne).

Les figures V.3 à V.6 représentent respectivement les droites de régression de I en I_L en considérant globalement les résultats obtenus dans chaque cas.

I.2.3 - Cas d'un mélange quelconque de n-paraffines

Nous avons utilisé à titre d'essai le mélange de paraffines normales suivant: C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C20, C22, C26, C28. Les valeurs des indices de rétention obtenues dans ce cas sont réunies dans le tableau V.7.

Tableau V.7 - Indices de rétention des phtalates rapportés au mélange: C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C20, C22, C26, C28.

Soluté	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
DMP	1417,7	1417,3	1417,1	1417,2	1417,4	1427
DEP	1578,8	1578,6	1578,5	1578,9	1579	1583,5
DAP	1717,8	1717,0	1716,5	1715,9	1715,2	1719,7
DBP	1937	1938,3	1939,1	1940,6	1941,6	1953,7
BMGP	1951,2	1952,6	1953,6	1955,5	1956,7	1969,6
BBGP	2476,1	2480,2	2483,7	2486,6	2490	2495,9
DCHP	2521,8	2527,2	2531,4	2538,8	2550,6	2541,2
$10^3 \Sigma_M$	3,66	3,88	3,85	6,03	14,50	1,92

Quand les phtalates sont rapportés à des n-alcanes consécutifs (DMP et DEP) ou à des n-alcanes alternés à nombre pair d'atomes de carbone (DAP, DBP et BMGP) les indices de rétention obtenus reproduisent, aux erreurs d'arrondis près, les indices de rétention correspondants réunis dans les tableaux V.1 et V.3 respectivement. Lorsque l'intervalle d'interpolation est plus large (BBGP et DCHP) les valeurs des indices de rétention obtenues s'éloignent en général (jusqu'à 18,7 unités d'indice) des valeurs calculées de façon classique.

Les valeurs des sommes des carrés des différences secondes divisées sont, à l'exception de l'interpolation par B-spline d'ordre 6, supérieures aux valeurs correspondantes rapportées dans le tableau V.1.

Notons que la valeur la plus basse de cette somme est encore obtenue pour le lissage par courbe de Bézier (d'ordre 12) et que c'est l'interpolation par B-spline d'ordre 6 qui donne, dans le cas des standards choisis, les meilleurs résultats. Ce dernier résultat est confirmé par les valeurs de r et de S_2^2 réunies dans le tableau V.8.

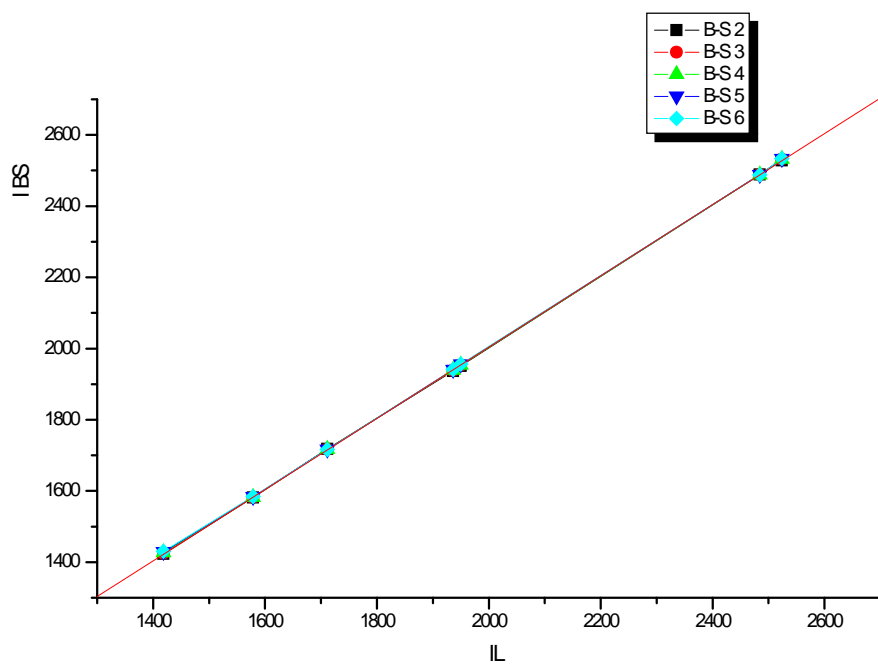


Figure V.3 – Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n -alcanes à nombre pair d'atomes de carbone.

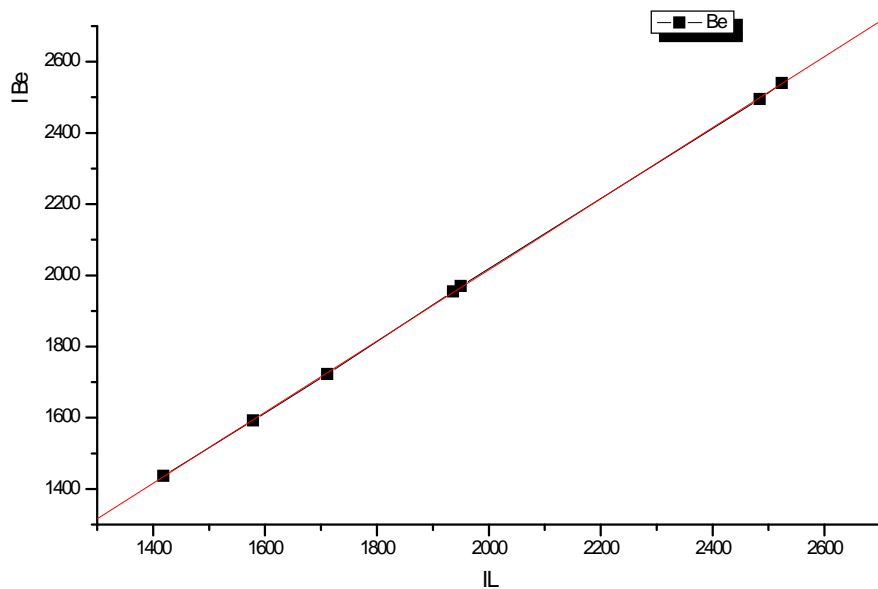


Figure V.4 – Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des n -alcanes à nombre pair d'atomes de carbone.

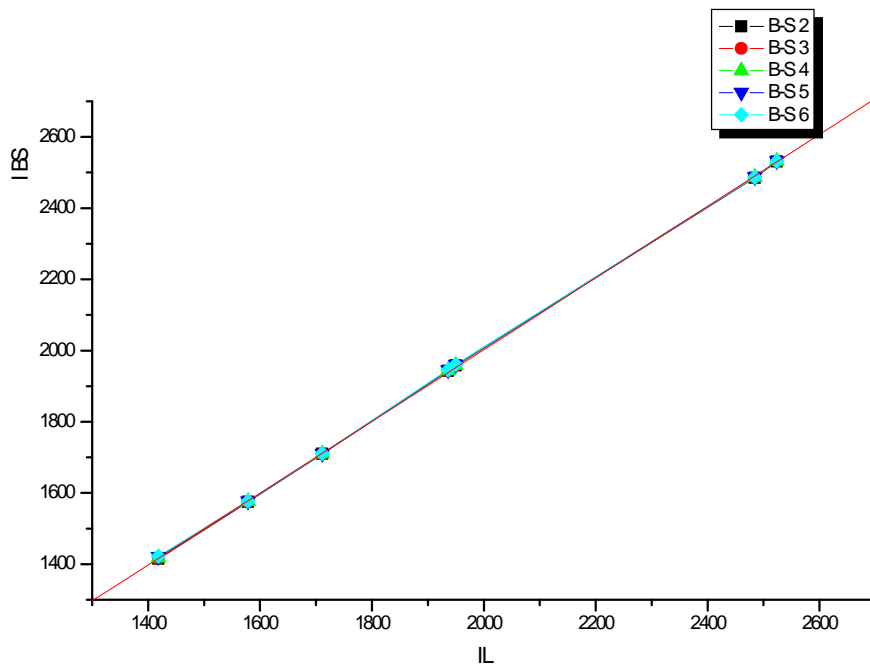


Figure V.5 – Droite de régression IBS d'ordres (2 à 6) en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des *n*-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone.

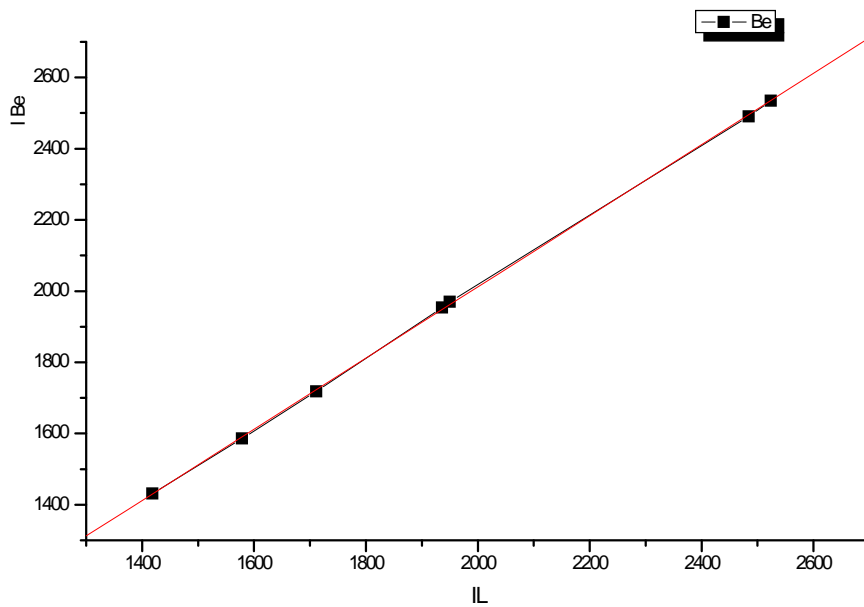


Figure V.6 – Droite de régression IBe en I_L lorsque les phtalates sont rapportés à des *n*-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone.

Tableau V.8 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ lorsque les phtalates sont rapportés au mélange : C8, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C18, C20, C22, C26, C28.

	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{Be}
a	11,43	2,61	-4,31	-12,71	-25,78	-2,29
b	0,9940	0,9993	1,0035	1,0088	1,0168	1,0077
$10^{-4} F_{obs}$	7,3***	8,7***	10,0***	6,4***	2,6***	4,3***
r	0,999966	0,999971	0,999975	0,999961	0,999904	0,999942
S_2^2	14,78	12,58	11,01	17,40	43,30	25,57
SE(I)	3,84	3,55	3,32	4,17	6,58	5,06

*** Très hautement significatif.

I.3 - Essai d'amélioration des résultats quand les phtalates sont rapportés à un mélange quelconque de n-alcane

Nous avons tenté d'améliorer nos résultats en essayant de prévoir les températures de rétention des n-alcane de référence manquants: C9, C17, C19, C21, C23, C24, C25, C27.

En traitant (interpolation par B-spline ou lissage par courbe de Bézier) les résultats disponibles relatifs aux n-alcane, on détermine (itération d'ordre 0) les températures de rétention des n-alcane manquants.

Les résultats prédits et expérimentaux sont à nouveau traités comme précédemment (itération d'ordre 1), ce qui permet d'obtenir de nouvelles valeurs pour les températures de rétention manquantes.

On répète cette opération autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à obtenir des températures de rétention consécutives qui ne diffèrent pas, pour chaque alcane, de plus de 0,1 degré.

Les tableaux V.9 à V.13 reproduisent les résultats obtenus.

Tableau V.9 - Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-splines d'ordre 1 et 2.

Ordre d'itération	B-spline ordre 1			B-spline ordre 2	
	0	1	2	0	1
C9	109,7	109,8	109,8	109,7	109,7
C17	193,2	193,3	193,4	193,3	193,3
C19	214	214	214	214	214
C21	234	234	234	234	234
C23	251	251	251	250,9	250,9
C24	259	259	259	259	259
C25	267	267	267	266,8	266,8
C27	280,7	280,5	280,5	280,6	280,6

Tableau V.10 - Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 3.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
C9	109	109,3	109,5	109,6	109,7	109,7
C17	193,3	193,3	193,3	193,4	193,3	193,3
C19	214	214	214	214	214	214
C21	233,8	233,9	233,9	233,9	233,9	233,9
C23	250,8	250,8	250,8	250,8	250,8	250,8
C24	258,8	258,7	258,7	258,7	258,7	258,7
C25	266,5	266,7	266,7	266,7	266,7	266,7
C27	279,5	282,5	281,8	281,4	281,1	280,95

Tableau V.11 - Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 4.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
C9	108,6	109,1	109,4	109,5	109,6	109,6
C17	193,4	193,3	193,3	193,3	193,3	193,3
C19	213,9	213,9	213,9	213,9	213,9	213,9
C21	233,6	233,75	233,9	233,9	233,9	233,9
C23	250,6	250,7	250,7	250,7	250,7	250,7
C24	258,6	258,5	258,6	258,6	258,6	258,6
C25	266,2	266,5	266,6	266,7	266,7	266,7
C27	279,7	280,5	280,6	280,7	279,6	280,6

Tableau V.12 - Températures de rétention (°C) prédites en utilisant les interpolations par B-spline d'ordre 5.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
C9	108,4	108,9	109,2	109,3	109,4	109,4
C17	193,4	193,3	193,3	193,3	193,3	193,3
C19	213,9	213,9	213,9	213,9	213,9	213,9
C21	233,3	233,6	233,8	233,9	233,9	233,9
C23	250,4	250,5	250,6	250,6	250,7	250,7
C24	258,4	258,3	258,4	258,5	258,6	258,6
C25	266,0	266,3	266,5	266,6	266,6	266,7
C27	277,3	275,5	280,5	280,5	280,5	280,6

Tableau V.13 - Températures de rétention (°C) prédites en utilisant un lissage par courbe de Bézier.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4
C9	110	110	110	110	110
C17	193,3	193,2	193,2	193,2	193,2
C19	212,9	213	213	213	213
C21	231,5	231,8	231,9	231,9	231,9
C23	249,1	249,2	249,3	249,4	249,4
C24	257,4	257,4	257,6	257,6	257,6
C25	265,3	266,5	266,5	265,6	265,6
C27	280,1	280,2	280,2	280,2	280,2

Les valeurs des températures de rétention prédites concordent parfaitement avec les valeurs mesurées. Les différences excèdent rarement un degré. Le seul dépassement est noté pour la température de rétention du C24 quand elle est déterminée par interpolation avec les B-splines de différents ordres (la différence atteint alors deux degrés).

Notons la rapidité de la convergence, puisque cinq itérations, au plus, sont nécessaires pour fixer les valeurs des températures de rétention des n-alcanes manquants.

Dans les tableaux V.14 à V.18 nous avons réuni les valeurs des indices de rétention des phtalates tests obtenus lors des différentes itérations. Nous avons fait figurer dans la dernière ligne de chacun de ces tableaux la valeur de la somme des carrés des différences secondes divisées obtenue pour chaque itération (\sum_M).

Tableau V.14 - Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant les B-splines d'ordre 1 et 2.

Ordre d'itération	B-spline ordre 1			B-spline ordre 2	
	0	1	2	0	1
DMP	1418,2	1418,2	1418,2	1417,7	1417,7
DEP	1579	1578,9	1578,9	1578,8	1578,8
DAP	1717,9	1717,5	1717,6	1717,8	1717,5
DBP	1936,4	1936,4	1936,3	1937	1936,3
BMGP	1950	1950	1950	1951,2	1950
BBGP	2475	2475	2475	2476,1	2476,7
DCHP	2518,8	2518,75	2518,75	2521,8	2520,5
10³ Σ_M	4,27	4,22	4,00	3,66	4,03

Tableau V.15 - Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 3.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
DMP	1417,3	1417,4	1417,3	1417,3	1417,3	1417,3
DEP	1578,6	1578,7	1578,7	1578,5	1578,6	1578,6
DAP	1717	1717,6	1717,6	1716,3	1717	1717,6
DBP	1938,3	1936,5	1936,5	1936,5	1936,5	1936,5
BMGP	1952,6	1959,8	1950,4	1950,4	1950,4	1950,4
BBGP	2480,2	2479,4	2478,4	2478,4	2478,4	2478,4
DCHP	2527,2	2533,7	2521,1	2521,4	2521,5	2521,4
10³ Σ_M	3,89	75,68	3,46	3,34	3,44	3,53

Tableau V.16 - Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 4.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
DMP	1417,1	1417,2	1417,2	1417,2	1417,2	1417,2
DEP	1578,5	1578,7	1578,8	1578,8	1578,8	1578,8
DAP	1716,5	1716,9	1717,5	1717,6	1717,5	1717,5
DBP	1939,1	1937,4	1937,3	1937,3	1937,3	1937,3
BMGP	1953,6	1951,4	1951,3	1951,2	1951,1	1951,2
BBGP	2483,7	2481,8	2480,2	2479,4	2478,7	2478,6
DCHP	2531,4	2525	2523,3	2522,6	2522,5	2521,9
10³ Σ_M	3,85	3,29	3,30	3,51	3,80	3,48

Tableau V.17 - Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant une B-spline d'ordre 5.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4	5
DMP	1417,2	1417,1	1417,2	1417,1	1417,2	1417,2
DEP	1578,9	1578,7	1578,9	1578,8	1578,8	1578,9
DAP	1715,9	1716,9	1717,4	1717,5	1717,5	1717,4
DBP	1940,6	1937,8	1937,7	1937,6	1937,6	1937,6
BMGP	1955,5	1952	1951,8	1951,7	1951,7	1951,6
BBGP	2486,6	2483,8	2482	2480,6	2479,7	2479,1
DCHP	2538,8	2531	2525,3	2524	2523,3	2522,9
10³ Σ_M	6,03	4,13	3,15	3,16	3,18	3,35

Tableau V.18 - Indices de rétention calculés par itérations successives en utilisant un lissage par courbe de Bézier.

Ordre d'itération	0	1	2	3	4
DMP	1426,2	1430,1	1430,2	1430,2	1430,2
DEP	1581,8	1585,3	1585,4	1585,4	1585,4
DAP	1713,6	1718	1717,9	1717,9	1717,9
DBP	1946,6	1952,3	1951,7	1951,4	1951,4
BMGP	1962,2	1968	1967,3	1967	1967
BBGP	2488,4	2494,2	2493	2492,3	2492,3
DCHP	2533	2539	2537,8	2537,2	2537,2
10³ Σ_M	1,54	1,61	1,62	1,65	1,65

Les indices de rétention calculés sont en général stables à partir de la troisième itération pour l'interpolation par fonctions B-splines d'ordre inférieur ou égal à 3. Pour les ordres plus grands et pour le lissage par courbe de Bézier, les indices de rétention du BBGP et du DCHP diminuent quand l'ordre d'itération augmente.

Notons que les valeurs des sommes des carrés des différences secondes divisées (Σ_M) passent, quand l'ordre d'itération varie, par un minimum dans le cas de l'interpolation par B-splines (ordres 3, 4 et 5) et qu'elles sont les plus faibles dans le cas du lissage par courbe de Bézier sans pour autant présenter un minimum.

Nous avons comparé les valeurs des indices de rétention obtenues aux valeurs I_L calculées de façon classique (Tableau V.1, 2eme colonne).

Dans les tableaux V.19 à V.22 nous avons réuni les valeurs des coefficients (a et b) de la droite des moindres carrés de I en I_L , et le F calculé (analyse de variance), de même que le coefficient de corrélation linéaire, r, et l'erreur standard SE(I). Ces deux derniers paramètres nous permettront de juger de l'amélioration de la corrélation d'une technique à une autre, et au sein d'une même technique quand on modifie l'ordre des B-splines ou l'ordre d'itération.

Tableau V.19 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 3 ($x = I_L$; $y = I$).

Ordre d'itération	1	2	3	4	5
a	-1,34	9,36	8,22	8,60	9,10
b	1,0022	0,9950	0,9955	0,9954	0,9952
$10^{-4} F_{\text{obs}}$	2,8 ^{***}	10,0 ^{***}	13,0 ^{***}	11,2 ^{***}	9,9 ^{***}
r	0,999910	0,999975	0,999981	0,999978	0,999975
S_2^2	39,46	10,75	8,31	9,66	10,86
SE(I)	6,28	3,28	2,88	3,11	3,29

^{***} Très hautement significatif

Tableau V.20 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 4 ($x = I_L$; $y = I$).

Ordre d'itération	1	2	3	4	5
a	2,88	6,09	7,41	8,00	8,63
b	0,9990	0,9971	0,9963	0,9959	0,9956
$10^{-4} F_{\text{obs}}$	14,1 ^{***}	11,1 ^{***}	10,2 ^{***}	9,6 ^{***}	9,7 ^{***}
r	0,999982	0,999977	0,999975	0,999974	0,999974
S_2^2	7,71	9,80	10,63	11,22	11,14
SE(I)	2,78	3,13	3,26	3,35	3,34

^{***} Très hautement significatif

Tableau V.21 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Interpolation par B-spline d'ordre 5 ($x = I_L$; $y = I$).

Ordre d'itération	1	2	3	4	5
a	-4,07	2,98	5,13	6,60	7,45
b	1,0032	0,9991	0,9977	0,9969	0,9963
$10^{-4} F_{\text{obs}}$	10,3 ^{***}	12,7 ^{***}	10,9 ^{***}	10,2 ^{***}	9,9 ^{***}
r	0,999976	0,999980	0,999977	0,999976	0,999975
S_2^2	10,68	8,59	9,94	10,63	10,92
SE(I)	3,27	2,93	3,15	3,26	3,30

^{***} Très hautement significatif

Tableau V.22 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I = a + bI_L$ (I_L indice de rétention calculé de façon classique). Lissage par courbe de Bézier ($x=I_L$; $y=I$).

Ordre d'itération	1	2	3 et 4
a	4,46	6,46	7,48
b	1,0039	1,0026	1,0020
$10^{-4} F_{\text{obs}}$	5,1 ^{***}	5,4 ^{***}	5,4 ^{***}
r	0,999951	0,999953	0,999954
S_2^2	21,50	20,47	20,21
SE(I)	4,64	4,52	4,50

^{***} Très hautement significatif

Le lissage par courbe de Bézier conduit à des indices de rétention qui peuvent différer jusqu'à 17 u.i des valeurs obtenues de façon classique.

L'interpolation par des fonctions B-splines fournit des indices de rétention qui reproduisent ceux déterminés de façon classique à moins de 2 u.i, sauf avec le BBGP pour lequel cette différence atteint 6 u.i. En restreignant l'intervalle d'interpolation (C_{22} - C_{26}) à (C_{23} - C_{26}) cette différence se réduit à 2,6 u.i.

Le tableau V.23 reproduit, partiellement, les résultats obtenus en appliquant cette procédure aux phtalates considérés rapportés aux n-alcane : C12, C13, C14, C15, C18, C20,

C22, C26, C28, en adoptant une montée en température de 6°C/min, et en maintenant constants tous les autres paramètres de la programmation. Le tableau V.24 réunit les résultats du traitement statistique.

Nous pouvons vérifier que le meilleur jeu d'indices de rétention calculés (B-spline d'ordre 3 ; itération d'ordre 1) correspond à la plus petite somme des carrés des différences secondes divisées, puisque dans ce cas le coefficient de régression linéaire est proche de 1 et la dispersion autour de la droite de régression (S_2^2) est la plus faible.

Tableau V.23 - Application de la méthode décrite au calcul des indices de rétention de quelques phtalates rapportés aux n-alcanes : C12, C13, C14, C15, C18, C20, C22, C26, pour une vitesse de chauffe égale à 6°C/min en maintenant constants tous les autres paramètres de la programmation. 1: I_{BS}^2 ; 2: I_{BS}^3 .

	T_R (°C)	$(I_L)_m$	Ordre d'itération					
			I	II	III	IV	V	
DMP	161	1435,8	1	1438,2	1438,1	1438,1	1438,2	1438,1
			2	1436,8	1436,8	1436,8	1436,8	1436,8
DEP	174	1558	1	1556	1555,8	1555,7	1555,6	1555,5
			2	1557,2	1556,6	1556,4	1556,2	1556,2
DAP	188,5	1716,1	1	1716	1716,2	1716,4	1716,4	1716,5
			2	1714,8	1715,5	1716	1716,2	1716,3
DBP	212	1933,3	1	1933,3	1933,3	1933,3	1933,3	1933,3
			2	1933,7	1933,6	1933,6	1933,6	1933,5
BMGP	215	1958,3	1	1958,4	1958,5	1958,5	1958,5	1958,5
			2	1959,6	1959,5	1959,4	1959,4	1959,4
BBGP	258	2427	1	2426,5	2426,5	2426,5	2426,5	2426,5
			2	2426,4	2426,4	2426,4	2426,5	2426,5
DCHP	265	2505,7	1	2502,5	2502,5	2502,5	2502,4	2502,4
			2	2502,5	2502,4	2502,4	2502,4	2502,4
$10^3 \Sigma_M$	-	-	1	11,463	11,552	11,759	11,897	12,009
			2	8,085	8,904	9,466	9,751	9,677

Tableau V.24 - Corrélation entre les indices de rétention obtenus en utilisant notre méthode (Tableau V.23) et les indices de rétention calculés de façon classique.1: I_{BS}^2 ; 2: I_{BS}^3 .

Ordre d'itération		I	II	III	IV	V
a	<i>I</i>	4,32	4,16	4,19	4,30	4,16
	<i>2</i>	3,40	3,35	3,44	3,30	3,34
b	<i>I</i>	0,9975	0,9976	0,9976	0,9975	0,9976
	<i>2</i>	0,9980	0,9980	0,9980	0,9981	0,9980
$10^{-5} F_{obs}$	<i>I</i>	4,0***	3,7***	3,65***	3,3***	3,2***
	<i>2</i>	486674,5	478108,5	475131,5	434852,4	438826,4
r	<i>I</i>	0,999994	0,999993	0,999993	0,999992	0,999992
	<i>2</i>	0,999995	0,999995	0,999995	0,999994	0,999994
S_2^2	<i>I</i>	2,51	2,67	2,79	3,02	3,08
	<i>2</i>	2,06	2,10	2,11	2,31	2,29
SE(I)	<i>I</i>	1,58	1,63	1,67	1,74	1,76
	<i>2</i>	1,44	1,45	1,45	1,52	1,51

*** Très hautement significatif

II – COLONNE A GARNISSAGE TENAX – GC [3]

Nous appliquerons d'abord la technique des B-splines, de divers ordres, à un mélange de 7 phtalates – tests rapportés à des mélanges différents de n-alcanes, séparés en élution programmée sur une colonne garnie de Tenax – GC. Nous comparerons ensuite les résultats obtenus, sur la même colonne, avec un mélange de 11 plastifiants traités par les techniques B-splines et courbes de Bézier.

II.1 – Application des fonctions B-splines

Les températures de rétention (en °C) des paraffines normales de référence à Z atomes de carbone (C_Z), et des phtalates tests (Tableau IV.1) sont reproduites ci-après : C12 (186) - C13 (194) - C14 (203) - C15 (210)-C16 (219) - C17 (225) - C18 (233) - C19 (240) - C20 (246) - C21 (254) - C22 (262) - C23 (268,5)-C24 (276) - C25 (283) - C26 (287) - C27 (298) – C28 (306) – C29 (314,5) – C30 (323) ; DMP (234) - DEP (240,5) – DAP (255) - DBP (265) - BMGP (282) – DOP (299) - BBGP (319).

Il est connu que les programmes de température des appareils commerciaux peuvent dévier considérablement de la linéarité supposée, particulièrement avec les équipements anciens. Les écarts, qui sont importants en début et en fin de programmation sont dus également aux variations de la température ambiante. La dépendance : débit / température accroît la non-linéarité des temps de rétention, d'une série d'homologues donnés.

Dans ces conditions toute interpolation linéaire de l'ensemble des données de calibration est inadaptée, à cause des erreurs importantes qu'elle peut engendrer. La plus simple des courbes d'interpolation acceptable est obtenue en reliant les données de référence par une ligne brisée (interpolation polygonale : I_L). Notons que les irrégularités dans la forme de la courbe ainsi esquissée sont atténuées par la technique proposée.

L'interpolation par B-spline du premier ordre, qui se réduit à une interpolation polygonale, conduit aux valeurs de la deuxième colonne du tableau V.25 qui reproduit les valeurs des indices de rétention I_L des phtalates rapportés aux n-alcanes successifs allant du dodécane (C12) au triacontane (C30). Les indices obtenus en traitant les données de calibration par une B-spline d'ordre 2 (I_{BS}^2) sont très proches, quand ils ne les reproduisent pas, des indices I_L . La différence ($I_{BS}^i - I_L$) qui augmente pratiquement en valeur absolue, avec l'ordre ($i = 2$ à 10) des B-splines, peut atteindre 10 unités d'indice pour le BMGP.

Tableau V.25 – Indices de rétention en élution programmée ($T_{\text{initiale}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; vitesse de chauffe affichée = $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de quelques phtalates rapportés à un jeu complet de n -alcane ($C_{12} - C_{30}$), en utilisant soit une interpolation polygonale, I_L , soit des B-splines d'ordres

1 à 10 ($I_{\text{BS}}^1 = I_L$; I_{BS}^{10}).

Soluté	I_L	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{BS}^7	I_{BS}^8	I_{BS}^9	I_{BS}^{10}
DMP	1814,3	1815,2	1815,7	1816,3	1816,7	1817,1	1817,4	1817,9	1818,5	1818,8
DEP	1908,3	1909,8	1910,4	1910,7	1911,0	1911,1	1911,3	1911,5	1911,7	1911,6
DAP	2112,5	2112,5	2112,5	2112,6	2112,7	2112,8	2112,8	2112,8	2112,8	2112,8
DBP	2246,2	2246,2	2246,5	2246,6	2246,9	2247,0	2247,2	2247,4	2247,6	2247,7
BMGP	2485,7	2489,0	2491,2	2492,8	2493,9	2494,7	2494,8	2495,3	2495,5	2495,6
DOP	2712,5	2714,8	2716,2	2717,3	2718,0	2719,1	2718,8	2718,6	2718,4	2718,2
BBGP	2952,9	2952,9	2952,4	2951,7	2951,3	2951,1	2950,9	2950,8	2950,7	2950,7

Les droites de régression de I_{BS}^i en I_L :

$$I_{\text{BS}}^i = a + b I_L \quad , \quad i = 2 \text{ à } 10 \quad (\text{V-1})$$

ont été établies par la méthode des moindres carrés. Le calcul des paramètres a et b et l'analyse de la variance qui s'ensuit, ont été effectués pour chaque ordre.

Les droites (V.1) ayant des pentes très proches de l'unité (Tableau V.26) sont pratiquement parallèles à la première bissectrice du repère choisi, avec des ordonnées à l'origine qui augmentent avec i ($= 2$ à 10), tout en restant faibles.

Tableau V.26 – Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{\text{BS}}^i = a + b I_L$ ($i = 2, 3, \dots, 10$) et analyse de la variance quand les phtalates sont rapportés à un jeu complet de n -alcane ($C_{12} - C_{30}$).

Soluté	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{BS}^6	I_{BS}^7	I_{BS}^8	I_{BS}^9	I_{BS}^{10}
a	0,326	0,792	1,669	2,383	2,355	3,444	4,496	5,741	6,164
b	1,00036	1,00043	1,00025	1,00009	1,00025	0,99982	0,99942	0,9989	0,99876
$10^{-4} F_{\text{obs}}$	54,18	18,97	10,63	7,94	6,31	6,29	5,91	5,7	5,77
SE(I)	1,4	2,4	3,1	3,6	4,1	4,1	4,2	4,3	4,3

L'analyse de la variance conduit à chaque fois à un F observé très élevé (compris entre $5,5 \cdot 10^4$ et $5,5 \cdot 10^5$), mettant ainsi en évidence une relation quasi-linéaire entre I_{BS}^i et I_L . L'erreur standard SE(I), qui mesure l'écart moyen des couples I_L / I_{BS}^i par rapport à chaque droite de régression (V.1), augmente avec l'ordre des B-splines, pour se stabiliser à partir de $i = 6$, tout en restant inférieure à 5 unités d'indice.

Des considérations pratiques (disponibilité des standards – complexité de l'échantillon analysé) peuvent imposer l'utilisation de standards alternés, et parfois même des standards dont deux consécutifs diffèrent de plus de deux atomes de carbone.

Le tableau V.27 réunit les valeurs des indices de rétention obtenues en rapportant les phtalates à deux mélanges de standards alternés de parités différentes. La dernière colonne montre que, pour 5 composés – tests sur 7, la valeur absolue de la différence des indices ainsi calculés est supérieure à 8 unités, et peut même atteindre 23 unités pour le BMGP. Ces indices de rétention sont plus "linéaires" quand l'ordre des B-splines augmente, puisque la somme des carrés des différences secondes divisées \sum_M (dernière ligne) diminue alors systématiquement. En rapportant les phtalates à des n-alcanes impairs, on obtient des indices plus conformes au schéma de ce paramètre de rétention, que les indices I_L , obtenus en utilisant un jeu complet de n-alcanes, pour lesquels $\sum_M = 5,65 \cdot 10^{-3}$.

Tableau V.27 – Indices de rétention calculés en rapportant successivement les phtalates tests à des n-alcanes consécutifs à nombre d'atomes de carbone pairs puis impairs. \sum_M représente la valeur absolue de la différence maximale entre les indices ainsi obtenus pour chaque composé.

Ordre des B-splines	n- alcanes pairs					n-alcanes impairs					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
DMP	1815,4	1815,8	1817,3	1817,7	1818,3	1820,0	1820,0	1820,5	1820,9	1821,6	4,6
DEP	1915,3	1915,2	1914,1	1913,4	1912,7	1907,1	1908,6	1909,2	1909,8	1910,4	8,2
DAP	2112,5	2112,5	2112,7	2112,7	2112,5	2113,8	2113,1	2112,8	2112,6	2112,5	1,3
DBP	2242,9	2244,0	2245,1	2246,4	2247,9	2251,7	2251,7	2251,7	2251,7	2251,5	8,8
BMGP	2509,0	2508,9	2506,4	2503,2	2501,3	2486,3	2485,3	2485,3	2484,4	2484,4	23,4
DOP	2726,4	2726,5	2726,7	2723,6	2721,9	2712,1	2710,2	2708,8	2707,8	2707,2	17,9
BBGP	2952,9	2955,8	2958,9	2960,1	2960,8	2948,7	2946,6	2949,2	2945,7	2945,5	15,3
$10^3 \sum_M$	25,60	22,90	16,20	11,50	7,91	3,79	2,30	1,66	1,68	1,57	-

Les pentes des droites de régression rapportées dans le tableau V.28 diffèrent au plus de 1 % de celles reproduites dans le tableau V.26. On peut donc considérer que les premières se déduisent des secondes par translation dans le sens des ordonnées négatives (n-alcanes pairs), ou positives (n-alcanes impairs). Dans le premier cas, l'erreur standard diminue quand l'ordre des B-splines augmente, tout en restant supérieure à la valeur correspondante rapportée dans le tableau V.26 ; dans le deuxième cas, l'erreur standard, qui est pratiquement constante, est de l'ordre de grandeur de la moyenne des 4 premières valeurs qui apparaissent à la dernière ligne du tableau V.26.

Tableau V.28 - Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{BS}^i = a + b I_L$ ($i = 2, 3, 4, 5$) quand les phtalates sont rapportés à un jeu complet de n-alcanes à nombre d'atome de carbone soit pairs, soit impairs.

Ordre des B-splines	n- alcanes pairs				n-alcanes impairs			
	2	3	4	5	2	3	4	5
a	- 10,46	- 12,74	- 11,13	- 10,00	19,07	17,95	24,17	26,32
b	1,0074	1,0085	1,0076	1,0070	0,9919	0,9926	0,9896	0,9987
$10^{-4} F_{obs}$	1,24	1,84	3,12	4,61	13,05	14,37	13,45	14,16
SE(I)	9,23	7,6	5,9	4,8	2,8	2,7	2,8	2,7

A titre d'essai nous avons utilisé le mélange de paraffines normales suivant : C12 – C13 – C14 – C15 – C16 – C20 – C21 – C22 – C23 – C24 – C25 - C30.

Les valeurs des indices de rétention, I_{BS}^2 obtenues dans ce cas sont réunies dans le tableau V.29.

Pour les composés – tests rapportés à des n-alcanes consécutifs (DAP, DBP, BMGP) les indices de rétention obtenus reproduisent à mieux que 2u.i. dans le cas le plus défavorable (BMGP), les I_L correspondants réunis dans le tableau V.25. Il n'en est plus de même pour les autres composés –tests qui sont rapportés à des n-alcanes qui diffèrent de 4 atomes de carbone (DMP, DEP), ou de 5 atomes de carbone (DOP, BBGP). La différence avec les I_L (tableau V.25), qui est plus importante quand on interpole sur l'intervalle le plus large, peut atteindre, respectivement 9 et 13 u.i.

Tableau V.29 – Comparaison des indices de rétention calculés en rapportant les phtalates à des mélanges incomplets de n-alcanes [*) : C12 - C13 – C14 – C15 – C16 – C20 – C21 – C22 – C23 – C24 – C25 - C30 ; **) : même mélange mais en restreignant l'intervalle (C25 – C30) à (C25 – C29), et en utilisant la méthode décrite.

	Mélange incomplet de standards		Mélange complété selon la méthode décrite	
	$I_{BS}^2 *$	$I_{BS}^2 **$	$I_{BS}^2 *$	$I_{BS}^2 **$
DMP	1822,2	1822,2	1818,2	1818,1
DEP	1917,4	1917,4	1913,2	1913,2
DAP	2112,5	2112,5	2112,5	2112,5
DBP	2246,2	2246,2	2246,2	2246,5
BMGP	2483,8	2484,2	2484,9	2484,9
DOP	2699,9	2703,1	2707,5	2708,0
BBGP	2974,7	2959,7	2953,6	2953,9
$10^3 \sum_M$	5,80	4,87	3,72	3,71

En restreignant l'intervalle d'interpolation (C25-C30), on améliore les indices du DOP et du BBGP de 3,2 et 5 unités respectivement ; on améliore également la "linéarité" des indices (diminution de la valeur de \sum_M), de même que l'erreur standard qui est diminuée de presque de moitié (Tableau V.30).

Nous avons tenté d'améliorer nos résultats en essayant de prévoir les températures de rétention des n-alcanes de référence manquants : C17 – C18 - C19 - C26 - C27 - C28 - C29, en opérant comme pour la colonne SE-30.

En traitant les résultats disponibles relatifs aux n-alcanes on détermine (itération d'ordre 0) les températures de rétention des n-alcanes manquants. Les résultats prédits et expérimentaux sont à nouveau traités comme précédemment (itération d'ordre 1), ce qui permet d'obtenir de nouvelles valeurs pour les températures de rétention manquantes. On répète cette opération autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à l'obtention de températures de rétention consécutives qui ne diffèrent pas, pour chaque alcane manquant, de plus de 0,1 degré. La rapidité de la convergence dépend de l'ampleur de l'intervalle d'interpolation et de l'ordre des B-splines ; six itérations, au plus, sont nécessaires pour fixer les valeurs des températures manquantes.

Les valeurs des températures de rétention prédites concordent parfaitement avec les valeurs mesurées, les différences n'atteignant pas un degré. Le seul dépassement, moins de quatre degrés, est observé pour la température de rétention du C26.

Notons que, ni l'augmentation de l'ordre des B-splines, ni la restriction de l'intervalle d'interpolation, n'entraînent de modifications significatives des valeurs des températures prédites. Le tableau V.29 condense les valeurs des indices de rétention des composés –tests obtenus en tenant compte des températures de rétention prédites.

Tableau V.30 – Coefficients de la droite des moindres carrés $I_{BS}^2 = a + b I_L$, dans les conditions (* et **) précisées précédemment (cf : tableau V.26).

	Mélange incomplet de standards		Mélange complété selon la méthode décrite	
	I_{BS}^2 *	I_{BS}^2 **	I_{BS}^2 *	I_{BS}^2 **
a	21,73	17,85	12,84	12,17
b	1,0007	0,9931	0,9947	0,9950
SE (a)	27,08	14,82	5,85	5,73
10^{-4} SE (b)	11,52	6,30	2,49	2,43
10^{-4} F_{obs}	0,75	2,48	15,98	16,69
SE (I)	11,8	6,5	2,6	2,5

Notre méthode améliore, de 6 (intervalle d'interpolation restreint) à 21 u.i. (intervalle d'interpolation le plus large), les valeurs des indices de rétention des composés rapportés à une série incomplète de standards (tableau V.29). Elle permet de reproduire à moins de 5 u.i. près les I_L des composés rapportés à une série complète de n-alcanes (tableau V.25), et de réduire l'erreur standard SE(I) à 2,5 u.i. (tableau V.30). Elle renforce, enfin, la corrélation entre les I_{BS}^i et les I_L , puisque les F_{obs} sont alors de 7 à 21 fois plus élevés.

Les écarts-types SE(a) et SE(b) [tableau V.30] mesurent la précision avec laquelle ont été obtenus les paramètres a et b si l'on tient compte du nombre de degrés de liberté ($N - 2 = 5$). Ils ont été utilisés pour calculer les bornes des intervalles de confiance de a et b, qui ont servi pour tester la conformité des paramètres des droites $I_{BS}^2 = a + b I_L$.

Nos résultats (tableau V.30) sont compatibles, par une probabilité supérieure à 0,99, avec des droites de régression passant par l'origine des coordonnées, et dont les pentes ne s'éloignent pas de façon significative de l'unité.

II.2 – Techniques B-splines et courbes de Bézier : effet d'intervalle

Le mélange test comporte, en plus des 6 premiers phtalates cités en II.1, 5 autres plastifiants dont la température de rétention (°C) est spécifiée entre parenthèses à la suite de chaque composé : TBPh (237) – DMS (239,5) – DBA (244,5) – DES (246,5) – DOA (285).

Les 11 plastifiants sont rapportés à trois séries différentes de n-alcanes consécutifs : (C12 – C30) , (C16 – C30) , (C18 – C29). Le mélange plastifiants – paraffines normales est analysé dans les mêmes conditions qu'en II.1.

Les valeurs des indices de rétention obtenues, en appliquant sur chaque intervalle la technique des B-splines (d'ordre 2 à 5) et des courbes de Bézier, sont consignées dans les tableaux V.31 à V.33.

Tableau V.31 – *Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 19 n-paraffines de C12 à C30.*

Soluté	I_L	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{Be}
DMP	1814,3	1815,1	1815,8	1816,3	1816,7	1820,4
TBPh	1857,1	1857,1	1857,8	1858,4	1859,0	1862,1
DMS	1892,9	1894,2	1894,9	1895,4	1895,8	1897,0
DEP	1908,3	1909,7	1910,3	1910,8	1910,9	1910,9
DBA	1975,0	1974,0	1972,9	1972,1	1971,6	1966,5
DES	2006,2	2003,5	2002,4	2001,4	2000,6	1994,4
DAP	2112,5	2112,5	2112,5	2112,6	2112,7	2112,3
DBP	2246,2	2246,2	2246,5	2246,6	2246,9	2251,8
BMGP	2485,7	2489,0	2491,2	2492,9	2494,0	2490,7
DOA	2550,0	2550,0	2548,4	2547,0	2545,8	2532,1
DOP	2712,5	2714,9	2716,2	2717,3	2718,0	2714,9
$10^3 \sum_M$	0,76	0,50	0,33	0,23	0,16	$2,31 \cdot 10^{-3}$

Tableau V.32 – Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 15 n-paraffines de C16 à C30.

Soluté	I_L	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{Be}
DMP	1814,3	1815,1	1815,7	1816,6	1817,6	1819,1
TBPh	1857,1	1857,2	1857,8	1858,6	1859,7	1861,5
DMS	1892,9	1894,3	1894,9	1895,5	1896,4	1896,7
DEP	1908,3	1909,7	1910,3	1910,7	1911,3	1910,8
DBA	1975,0	1974,0	1972,9	1972,1	1971,6	1966,9
DES	2006,2	2003,6	2002,4	2001,4	2000,6	1994,8
DAP	2112,5	2112,5	2112,5	2112,6	2112,7	2112,5
DBP	2246,2	2246,2	2246,5	2246,7	2246,9	2251,3
BMGP	2485,7	2489,0	2491,1	2493,0	2493,9	2491,2
DOA	2550,0	2550,0	2548,4	2547,0	2545,8	2532,8
DOP	2712,5	2714,8	2716,2	2717,2	2718,8	2715,2
$10^3 \sum_M$	0,76	0,49	0,33	0,23	0,15	$4,22 \cdot 10^{-3}$

Tableau V.33 – Calcul des indices de rétention pour 11 plastifiants rapportés à 12 n-paraffines de C18 à C29.

Soluté	I_L	I_{BS}^2	I_{BS}^3	I_{BS}^4	I_{BS}^5	I_{Be}
DMP	1814,3	1826,8	1836,8	1841,8	1845,3	1814,4
TBPh	1857,1	1857,2	1864,5	1870,3	1874,1	1858,5
DMS	1892,9	1894,2	1895,4	1897,8	1900,8	1895,3
DEP	1908,3	1909,7	1910,8	1911,0	1912,9	1910,0
DBA	1975,0	1974,0	1972,9	1971,2	1970,4	1967,5
DES	2006,2	2003,5	2002,4	2000,5	1999,4	1995,7
DAP	2112,5	2112,5	2112,5	2112,6	2112,7	2112,8
DBP	2246,2	2246,2	2246,5	2246,6	2246,9	2250,6
BMGP	2485,7	2489,0	2491,0	2492,8	2493,8	2492,6
DOA	2550,0	2550,0	2548,4	2547,1	2544,8	2534,8
DOP	2712,5	2714,9	2716,2	2718,3	2718,4	2716,8
$10^3 \sum_M$	0,76	1,20	1,35	0,78	0,51	$11,2 \cdot 10^{-3}$

L'observation de ces tableaux permet de faire des comparaisons et de tirer des conclusions :

- Les indices de rétention calculés par la technique des courbes de Bézier présentent toujours le plus petit \sum_M , dont la valeur augmente avec la restriction du nombre de paraffines de référence, c'est-à-dire avec la diminution de l'ordre des courbes de Bézier. Cette restriction améliore la qualité des indices de rétention ainsi calculés, qui sont alors en meilleure adéquation avec les indices de rétention I_L obtenus par interpolation polygonale

- Quel que soit l'intervalle d'interpolation, les valeurs des indices de rétention calculés par la techniques des B-splines varient de façon monotone avec l'ordre de ces fonctions. Ce qui justifie que les valeurs des indices de rétention obtenus en reliant les données de calibration par une B-spline d'ordre 2 (I_{BS}^2) reproduisant au mieux les valeurs $I_L (= I_{BS}^1)$.

- La restriction de l'intervalle d'interpolation peut, non seulement, avoir un effet drastique sur les plus faibles valeurs des indices de rétention calculés [I_{BS}^2 (DMP) = 1815,1 \longrightarrow I_{BS}^2 (DMP) = 1826,8], mais agir également sur l'ampleur de la variation des indices de rétention obtenus, pour un plastifiant donné, en fonction de l'ordre des B-splines. Ce dernier effet s'amortit au delà de 2 carbones, c'est-à-dire pour les indices de rétention supérieurs à 2000.

Ceci nous laisse penser qu'il s'agit d'un "effet de bord" plutôt que d'un effet d'intervalle.

- Remarquons enfin que les \sum_M associés aux indices de rétention (I_{BS}^i) diminuent avec l'ordre des B-splines ($i = 1, 2, \dots, 6$) pour les intervalles d'interpolation (C12 – C30) et (C16 – C30), alors que \sum_M présente un maximum pour $i = 3$ lorsque l'on rapporte les plastifiants à la série (C18 – C29).

Pour chacune des techniques utilisées nous avons calculé la (meilleure) droite de régression de $I (= I_{BS}^2 ; I_{Be})$ en I_L .

Les valeurs des coefficients de régression et les résultats de l'analyse de la variance sont réunis dans le tableau V.34.

Tableau V.34 – Analyse de régression de I ($= I_{BS}^2 ; I_{Be}$) en I_L .

Régresseurs	I_{BS}^2 (C16 – C30)				I_{Be} (C18 – C29)			
	Coef		t	p	Coef		t	p
Cste	- 3,884	3,383	1,15	0,281	- 1,77	16,03	0,11	0,914
I_L	1,00206	0,00156	640,5	0,000	1,00033	0,00741	134,98	0,000
	n = 11 ; s = 1,544 ; $R^2 = 100,0\%$ $R^2_{(adjust)} = 100,0\%$; $R^2_{(prev)} = 100,00\%$ F = 410 180,17 ***				n = 11 ; s = 7,312 ; $R^2 = 100,0\%$ $R^2_{(adjust)} = 99,9\%$; $R^2_{(prev)} = 99,92\%$ F = 18 218,35 ***			

Nous constatons, dans chaque cas, que la valeur de la constante n'est pas significative ($P = 0,281 - 0,914 > = 0,05$), et que la corrélation est très hautement significative (très grandes valeurs de la statistique F de Fischer).

L'erreur standard $s = 1,544$ est seulement dépassée (en valeur absolue) pour le DBA et le DES, alors que le DBA, le DES et DOA présentent des résidus supérieurs (en valeurs absolues) à $s = 7,312$.

L'utilisation de la technique des B-splines conduit à des résidus normalisés compris entre $- 2$ et $+ 2$, sans tendance particulière ; par contre, la technique des courbes de Bézier a tendance à sous-estimer les valeurs de I , et nous avons noté une valeur résiduelle normalisée importante ($r = - 2,27$) pour le DOA.

Afin de faciliter la comparaison de ces 2 droites de régression [4] nous les distinguerons par les indices I ('interpolation spline cubique d'ordre 2) et II (technique des courbes de Bézier).

Les calculs intermédiaires ont été rassemblés dans le tableau V.35.

Tableau V.35 – Comparaison des droites de régression : droite I : I_{BS}^2 (C16 – C30) ;
droite II : I_{Be}^{II} (C18 – C29) ; droite III : I_{BS}^5 (C16 – C30) – Calculs intermédiaires.

	droite I	droite II	droite III
N	11	11	11
$\sum x_i$	23 560,7	23 560,7	23 560,7
$\sum y_i$	23 566,4	23 549,0	23 575,3
$\sum x_i^2$	51 437 579,01	51 437 579,01	51 437 579,01
$\sum y_i^2$	51 466 026,12	51 388 598,68	51 505 730,61
$\sum x_i y_i$	51 451 788,34	51 412 842,02	51 471 551,38
\bar{x}	2 141,881818	2 141,881818	2 141,881818
\bar{y}	2 142,4	2 140,818182	2 143,209091
S _{xx}	973 344,0564	973 344,0564	973 344,0564
S _{xy}	975 344,66	973 667,0837	976 044,9519
b	1,002055392	1,000331874	1,002774862
S _{yy}	977 370,76	974 471,3164	978 333,3291
s_2^2	2,376041778	453,45535589	19,99856611
$\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}}{S_{xx}}$	4,80420414	4,80420414	4,80420414
s_f^2	990 450,8144	973 990,2182	978 753,342
s_b^2	$5,80 \cdot 10^{-6}$	$54,919 \cdot 10^{-6}$	$20,546 \cdot 10^{-6}$

II.2.1 – Comparaison des droites (I) et (II) – [cf. tableau V.35]

*** Comparaison des ordonnées au point moyen (DBP)**

$$t = \frac{|I_{(I)} - I_{(II)}|}{\sqrt{s_I^2 + s_{II}^2}} = \frac{4,4}{1401,585186} = 0,0031$$

D'après la table de Student pour $n_I + n_{II} - 4 = 18$ degrés de liberté, la limite de t est : $t_{0,975} = 2,101$ au niveau de confiance 95 % et $t_{0,995} = 2,878$ au niveau de confiance 99 %.

La différence des valeurs des ordonnées $[I_{(I)} ; I_{(II)}]$ au point moyen n'est donc pas significative.

*** Comparaison des coefficients angulaires**

$$t = \frac{|b_I - b_{II}|}{\sqrt{s_{b(I)}^2 + s_{b(II)}^2}} = \frac{0,001723518}{7,792239729 \cdot 10^{-3}} = 0,221$$

Cette valeur étant inférieure aux limites données par la table de Student, aux niveaux de confiance 95 % et 99 %, pour 18 degrés de liberté, le test n'est pas significatif.

*** Comparaison des variances résiduelles**

Pour le risque $\alpha = 0,05$ partagé en α_1 et α_2 tels que $\alpha_1 + \alpha_2 = 0,025$ et les nombres de degrés de liberté $v_1 = v_2 = 11$, la table de Snedecor donne :

$$F_{1-2} = F_{0,975} = 3,49$$

$$F_1 = \frac{1}{F_{(1-2)}} = \frac{1}{3,49} = 0,286$$

La valeur expérimentale $F = 0,044$ étant plus petite que $F_1 = 0,286$, l'hypothèse d'égalité des variances doit être refusée.

Ainsi, les tests font ressortir l'absence de translation ou de rotation de l'une des droites de régression par rapport à l'autre. Par contre, la comparaison effectuée permet de mettre en évidence une augmentation de la dispersion des résultats fournis par la technique des courbes de Bézier.

II.2.2 – Comparaison des droites (I) et (III) – [cf. tableau V.35]

*** Comparaison des ordonnées au points moyen (DBP)**

$$t = \frac{|I_{(I)} - I_{(II)}|}{\sqrt{s_I^2 + s_{II}^2}} = \frac{0,7}{4,73} = 0,148$$

D'après la table de Student pour $n_I + n_{II} - 4 = 18$ degrés de liberté, la limite de t est : $t_{0,975} = 2,101$ au niveau de confiance 95 % et $t_{0,995} = 2,878$ au niveau de confiance 99 %.

La différence des valeurs des ordonnées $[I_{(I)} ; I_{(II)}]$ au point moyen n'est donc pas significative.

*** Comparaison des coefficients angulaires**

$$t = \frac{|b_I - b_{II}|}{\sqrt{s_{b(I)}^2 + s_{b(II)}^2}} = \frac{7,1947 \cdot 10^{-4}}{5,1406 \cdot 10^{-3}} = 0,140$$

Cette valeur étant inférieure aux limites données par la table de Student, aux niveaux de confiance 95 % et 99 %, pour 18 degrés de liberté, le test n'est pas significatif.

*** Comparaison des variances résiduelles**

Pour le risque $\alpha = 0,05$ partagé en α_1 et α_3 tels que $\alpha_1 + \alpha_3 = 0,025$ et les nombres de degrés de liberté $\nu_1 = \nu_3 = 11$, la table de Snedecor donne :

$$F_{(1-3)} = F_{0,975} = 3,49$$

$$F_1 = \frac{1}{F_{(1-3)}} = \frac{1}{3,49} = 0,286$$

La valeur expérimentale $F = 0,119$ étant plus petite que $F_1 = 0,286$, l'hypothèse d'égalité des variances doit être refusée.

Ainsi, les tests font ressortir l'absence de translation ou de rotation de l'une des droites de régression par rapport à l'autre. Par contre, la comparaison effectuée permet de mettre en évidence une augmentation de la dispersion des résultats fournis par la technique B-splines d'ordre (5) le plus élevé.

III – COLONNE A GARNISSAGE TENAX – GC MODIFIE

Le calcul des indices de rétention par interpolation B-spline, de phénols séparés sur une colonne garnie de Tenax – GC diversement modifié a déjà été examiné dans notre laboratoire [5], aussi nous limiterons – nous au lissage par courbe de Bézier de 7 composés tests rapportés à deux séries de n-paraffines : du n-décane au n-hexadécane, et du n-hexane au n-éicosane.

Nous nous intéresserons particulièrement aux paramètres suivants : l'ordre des B-splines qui va traduire l'effet d'intervalle déjà évoqué ; le taux d'imprégnation qui illustrera la modification des interactions à la base du phénomène de rétention ; et enfin la variation modérée de la vitesse de chauffe, la température jouant un rôle important aussi bien pour la capacité que pour l'efficacité de la colonne.

III.1 – Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE - 30

Les valeurs moyennes des températures de rétention (°C) mesurées en triple, et les écart-types correspondants, sont précisés ci-après pour les composés du mélange (n-alcanes et composés non standards) par ordre croissant des vitesses de chauffe (3 °/min et 5 °/min).

C6 [107,2 (1,64) ; 117 (1,87)] - **C7** [126 (1,73) ; 136 (1,22)] - **C8** [142 (1,41) ; 152,3 (1,25)] - **C9** [154,3 (1,25) ; 163,7 (0,94)] - **C10** [167,7 (0,47) ; 177,3 (0,47)] - **C11** [177,7 (0,47) ; 187,7 (0,94)] - **C12** [185,7 (1,25) ; 194,3 (0,47)] - **C13** [197,7 (0,47) ; 207,3 (0,47)] - **C14** [205,7 (0,47) ; 215,7 (0,94)] - **C15** [214,7 (0,47) ; 223,7 (0,94)] - **C16** [222 (0,82) ; 231 (0,82)] - **C17** [229,7 (0,47) ; 238,7 (1,25)] - **C18** [237,7 (0,47) ; 247,3 (0,47)] - **C19** [243,8 (0,43) ; 238,7 (1,25)] - **C20** [250,3 (0,83) ; 260 (0,71)].

Phénol [170 (0,82) ; 179,3 (0,47)] - **m-Crésol** [181,5 (0,41) ; 194,3 (0,47)] - **2,6-Diméthyl phénol** [189,3 (0,82) ; 201 (0,00)] - **3,5-Diméthyl phénol** [195,3 (0,47) ; 206,3 (0,47)] - **Naphtalène** [203 (0,00) ; 214,3 (0,47)] - **Thymol** [210,3 (1,25) ; 221,3 (0,82)] - **8-Hydroxyquinoléine** [219,7 (0,94) ; 230 (1,41)].

Le tableau V.36 réunit les valeurs moyennes et les écarts-types des indices de rétention calculés soit en appliquant le lissage par courbe de Bézier (ordre 6), soit de façon classique.

Tableau V.36 – Valeurs des indices de rétention calculés de façon classique (I_L) et en utilisant un lissage par courbe de Bézier d'ordre 6 (I_{Be}^6) [C10-C16], et leurs écarts-types.

Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.

	3 °/min				5 °/min			
	I_L	I_{Be}^6	σ_L	σ_{Be}	I_L	I_{Be}^6	σ_L	σ_{Be}
Phénol	1023,3	1023,5	4,1	4,6	1019,4	1019,7	0,7	0,7
m-Crésol	1158,4	1153,5	2,6	2,6	1180,1	1174,5	4,6	2,6
2,6- Diméthyl phénol	1230,5	1227,4	2,1	2,3	1244,0	1244,1	4,9	4,6
3,5- Diméthyl phénol	1277,6	1285,9	3,8	4,5	1291,2	1301,2	0,3	2,6
Naphtalène	1366,7	1372,2	5,1	3,9	1384,3	1390,5	4,0	3,3
Thymol	1448,1	1451,7	4,6	4,0	1470,8	1474,1	5,1	4,2
8- Hydroxyquinoléine	1568,4	1569,6	3,6	3,9	1568,1	1586,4	0,5	0,6

Quelle que soit la programmation adoptée les indices de rétention ainsi déterminés se correspondent à moins de 10 unités d'indices. Ce résultat est de loin meilleur que ceux obtenus avec des interpolations polynomiales et splines cubiques naturelles, la différence pouvant alors atteindre 0,9 atome de carbone [6].

Dans leur ensemble les écarts-types σ_L et σ_{Be} ne présentent pas de différence significative, ce qui montre que les 2 techniques conduisent à des erreurs méthodologiques comparables.

Les valeurs des coefficients de régression de I_{Be}^6 en I_L , pour chaque programmation, et les résultats de l'analyse de la variance sont réunis dans le tableau suivant.

Tableau V.37 – Analyse de régression de I_{Be}^6 en I_L .

Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.

Régresseurs	I_{Be}^6 ; 3°/min				I_{Be}^6 ; 5°/min			
	Coef		t	p	Coef		t	p
Cste	- 10,96	13,82	0,79	0,464	5,80	25,86	0,22	0,831
I_L	1,00965	0,001057	95,51	0,000	0,99937	0,01959	51,01	0,000
	N = 7 ; s = 4,731 ; $R^2 = 99,9$ % $R^2_{(adjust)} = 99,9$ % ; $R^2_{(prev)} = 99,90$ % F = 9 121,51 ***				N = 7 ; s = 9,120 ; $R^2 = 99,8$ % $R^2_{(adjust)} = 99,8$ % ; $R^2_{(prev)} = 99,65$ % F = 2 601,86 ***			

Les résultats rapportés permettent de vérifier la conformité des paramètres de chaque droite de régression. Ils sont en effet compatibles, pour une probabilité $P > 0,999$, avec des droites de régression passant par l'origine des coordonnées, et dont la pente ne s'éloigne pas de façon significative de l'unité.

Les valeurs très élevées de la statistique F observée indiquent des corrélations très hautement significatives.

A chaque fois deux composés sur les sept testés ont des résidus qui dépassent, en valeur absolue, l'erreur standard calculée : m-crésol et 3,5- diméthyl phénol pour la programmation la plus modérée, m-crésol et 2,6- diméthyl phénol dans le deuxième cas.

Nous n'avons pas noté de défaut de normalité pour les résidus, qui sont compris dans l'intervalle]- 2, + 2[, sans tendance particulière.

En rapportant les composés tests à un autre mélange de n-alcanes (C6 – C20) on augmente de 6 à 14 l'ordre de la courbe de Bézier. Dans ces conditions, la différence entre les indices de rétention calculés par les 2 techniques (I_L et I_{Be}^4) peut atteindre 22 u.i pour la programmation la plus lente et 17 u.i. pour l'autre programmation (tableau V.38), les écarts-types restant comparables dans leur ensemble.

Tableau V.38 – Valeurs des indices de rétention calculés de façon classique et en lissant les données de calibration (C6 – C20) par une courbe de Bézier d'ordre 14.
Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.

Composé		<u>1</u> *	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
3 °/min	I _{Be} ¹⁴	1044,8	1166,3	1236,5	1299,4	1375,8	1455,8	1576,6
	I _L	1023,3	1158,4	1230,5	1277,6	1366,7	1448,1	1568,4
5 °/min	I _{Be} ¹⁴	1036,6	1178,6	1239,8	1303,7	1392,7	1474,7	1585,6
	I _L	1019,4	1180,1	1244,0	1291,2	1384,3	1470,8	1586,1

* 1 : Phénol ; 2 : m-Crésol ; 3 : 2,6- Diméthylphénol ; 4 : 3,5- Diméthylphénol ; 5 : Naphtalène ; 6 : Thymol ; 7 : 8- Hydroxyquinoléine.

Pour chaque vitesse de chauffe nous avons calculé la droite de régression de I_{Be}¹⁴ en I_L. Les valeurs des coefficients de régression et les résultats de l'analyse de la variance sont réunis dans le tableau V.39.

Quelle que soit la programmation, la valeur de la constante n'est pas significative puisque le P correspondant est à chaque fois inférieur au risque $\alpha = 0,05$. Par contre, les très grandes valeurs de la statistique F observée caractérisent une corrélation très hautement significative.

Pour la vitesse d'élévation de température la plus lente, l'erreur standard $s = 6,62$ est dépassée en valeur absolue par les résidus des points 3 et 4 (2,6- diméthylphénol ; 3,5- diméthylphénol), alors que ce sont les points 2 et 3 (m-Crésol ; 2,6- Diméthylphénol) qui présentent des résidus supérieurs à l'erreur standard $s = 8,03$ pour la programmation de température la plus rapide.

Tableau V.39 – Analyse de régression de I_{Be}¹⁴ en I_L. Influence de la vitesse de chauffe.
Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30.

Régresseurs	I _{Be} ¹⁴ ; 3°/min				I _{Be} ¹⁴ ; 5°/min				
	Coef	t	p		Coef	t	p		
Cste	- 34,96	19,86	1,76	0,139	- 26,15	23,43	1,12	0,315	
I _L	1,01775	0,01506	67,56	0,000	1,01598	0,01766	57,54	0,000	
N = 7 ; s = 6,62 ; R ² = 99,9 % R ² _(adjust) = 99,87 % ; R ² _(prev) = 99,80 % F = 4 564,30 ***					N = 7 ; s = 8,03 ; R ² = 99,8 % R ² _(adjust) = 99,8 % ; R ² _(prev) = 99,69 % F = 3 311,24 ***				

Dans les deux conditions d'analyse, nous avons noté des résidus normalisés compris entre -2 et $+2$, sans tendance particulière.

Pour mieux apprécier l'influence éventuelle de la vitesse de chauffe et de l'ordre des courbes de Bézier, nous avons comparé entre elles les droites de régression indicées I, II, III et IV :

- droite I : I_{Be}^6 (C10 – C16), 0,5 % en SE – 30, 3 °/min ;
- droite II : I_{Be}^6 (C10 – C16), 0,5 % en SE – 30, 5 °/min ;
- droite III : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 0,5 % en SE – 30, 3 °/min ;
- droite IV : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 0,5 % en SE – 30, 5 °/min.

Les calculs intermédiaires sont présentés dans les tableaux V.40 et V.41.

Tableau V.40 – Comparaison des droites de régression : droite I : I_{Be}^6 (C10 – C16), 3 °/min ; droite II: I_{Be}^6 (C10 – C16), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.

	droite I	droite II
N	7	7
$\sum x_i$	9 073	9 175,9
$\sum y_i$	9 083,8	9 190,5
$\sum x_i^2$	11 960 166,52	12 241 798,15
$\sum y_i^2$	11 992 173,96	12 283 270,61
$\sum x_i y_i$	11 976 096,64	12 262 443,94
\bar{x}	1 296,142 857	1 310,842857
\bar{y}	1 297,685 714	1 312,928571
Sxx	200 262,3772	213 635,1772
Sxy	202 194,1543	215 142,6615
b	1,009646231	1,007056349
Syy	204 256,4686	216 800,5743
s_2^2	22,3805666	27,9582332
$\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}}{S_{xx}}$	8,531783357	8,186050302
s_f^2	204 144,5658	-
s_f^2	-	216 660,7831
s_b^2	$1,11756 \cdot 10^{-4}$	$1,30869 \cdot 10^{-4}$

Tableau V.41 – Comparaison des droites de régression : droite III : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 3 °/min; droite IV: I_{Be}^{14} (C6 – C20), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.

	droite I	droite II
N	7	7
$\sum x_i$	9 073	9 175,9
$\sum y_i$	9 155,2	9 211,7
$\sum x_i^2$	11 960 166,52	12 241 798,15
$\sum y_i^2$	12 167 082,18	12 328 855,99
$\sum x_i y_i$	12 063 001,18	12 285 048,07
\bar{x}	1 296,142 857	1 310,842 857
\bar{y}	1 307,885 714	1 315,957 143
Sxx	200 262,3772	213 635,1 772
Sxy	196 554,6443	209 956,9 229
b	0,981 485 624	0,982 782 543
Syy	193 126,888 6	206 653,5 772
s_y^2	42,266 168	62,31 568
$\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}}{S_{xx}}$	8,5317 833 57	8,186 050 302
s_I^2	192 915,557 8	-
s_I^2	-	206 341,9988
s_b^2	$2,11053 \cdot 10^{-4}$	$2,91692 \cdot 10^{-4}$

III.1.1 – Comparaison des droites de régression I et II d’une part, III et IV d’autre part

*** Comparaison des ordonnées au points moyen (3,5- diméthylphénol)**

On a calculé :

$$t = 0,024 \text{ [droites I et II] et, } t = 0,007 \text{ [droites III et IV].}$$

Comme, pour $(7 + 7 - 4) = 10$ degrés de liberté, la table de Student donne pour t la limite : $t_{0,975} = 2,228$ au niveau de confiance 95 %, et $t_{0,995} = 3,169$ au niveau de confiance 99 %, la différence des valeurs des ordonnées au point moyen, pour chacun des couples de droites, n’est pas donc significative.

*** Comparaison des coefficients angulaires**

Les calculs donnent :

$t = 0,166$ [droites I et II] et, $t = 0,058$ [droites III et IV].

Chacune de ces valeurs de t étant inférieure aux limites données par la table de Student, aux niveaux de confiance 95 % et 99 %, pour 10 degrés de liberté, le test n'est aucunement significatif.

*** Comparaison des variances résiduelles**

Pour le risque $\alpha = 0,05$ partagé en α_i et α_j tels que $\alpha_i + \alpha_j = 0,025$ et les nombres de degrés de liberté $\nu_i = \nu_j = 7$, la table de Snedecor donne :

$$F_{1-j} = F_{0,975} = 4,99 \quad F_i = \frac{1}{F_{1-j}} = \frac{1}{4,99} = 0,2004$$

A chaque fois la valeur expérimentale F ($= 0,8005$ dans le cas des droites de régression I et II ; $0,6783$ dans le cas des droites de régression III et IV) étant comprise entre les valeurs $F_{1-\alpha_j}$ et F_{α_i} , l'égalité des variances ($\hat{\sigma}_I^2 = \hat{\sigma}_{II}^2$; $\hat{\sigma}_{III}^2 = \hat{\sigma}_{IV}^2$) ne sera pas refusée dans aucun des cas.

Ainsi, quelle que soit l'ordre des courbes des Bézier de lissage, la vitesse de chauffe n'aura aucune incidence sur la qualité des régressions.

III.1.2 – Comparaison des droites de régression I et III d'une part, II et IV d'autre part

Pour chaque cas traité, la valeur de t calculée ($t = 0,021$ pour les droites I et III ; $t = 0,004$ pour les droites II et IV) ne permet pas de mettre en évidence une différence significative entre valeurs des ordonnées au point moyen au sein d'un couple de droites de régression donné.

Pareillement aucune rotation d'une droite de régression par rapport à une autre, dans un couple déterminé, n'a été mise en évidence ($t = 1,567$ pour les droites I et III ; $t = 1,181$ pour les droites II et IV).

Enfin, on doit accepter l'égalité des variances ($\hat{\sigma}_I^2 = \hat{\sigma}_{III}^2$; $\hat{\sigma}_{II}^2 = \hat{\sigma}_{IV}^2$) pour chaque paire de droites de régression considérée, au vu des valeurs de F :

- Valeur expérimentale $F = 0,530$, droites I et III
- Valeur expérimentale $F = 0,449$, droites II et IV.

Ainsi, aucun effet d'intervalle n'a pu être mis en évidence pour aucune des vitesses de chauffe.

III.2 – Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 2 % de SE - 30

L'augmentation du taux d'imprégnation du Tenax – GC par la gomme siliconée SE – 30 amplifie la rétention. Cet effet n'est pas uniforme pour les n-alcanes et les composés non standards, et il varie même au sein de l'un de ces deux groupes de solutés en fonction de la programmation de température adoptée. Ces variations se répercutent sur les valeurs des indices de rétention calculés par la relation de Van den Dool et Kratz, comme on peut le voir dans le tableau V.42 qui compare également les valeurs ainsi obtenues avec les colonnes différemment chargées en SE – 30 [$\Delta = I_L(2\%) - I_L(0,5\%)$].

Les valeurs de Δ peuvent dépasser un demi-carbone : m-crésol pour la vitesse 3 °/min ; thymol et 8-hydroxyquinoléine pour les deux programmations envisagées.

L'inversion de l'ordre d'élution du C16 et de la 8-hydroxyquinoléine ne permet plus d'encadrer, sur le chromatogramme, les composés tests par la série des 7 n-alcanes consécutifs C10 – C16. Par conséquent nous n'envisagerons qu'un lissage par une courbe de Bézier d'ordre 14 (C6 – C20), pour ne pas modifier simultanément plusieurs éléments de comparaison (tableau V.42).

Tableau V.42 – Valeurs des indices de rétention calculés par la méthode de Van den Dool et Kratz (I_L) et en utilisant un lissage par courbe de Bézier d'ordre 14 (I_{Be}^{14}). Δ représente la différence : $I_L(2\%) - I_L(0,5\%)$. Colonne Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30.

	3 °/min			5 °/min		
	I_L	I_{Be}^{14}	Δ	I_L	I_{Be}^{14}	Δ
Phénol	1028,6	1035,4	5,3	1058,6	1063,5	44,1
m-Crésol	1211,1	1203,7	52,7	1211,0	1204,6	24,5
2,6- Diméthyl phénol	1260,5	1265,1	30,0	1264,4	1268,6	24,4
3,5- Diméthyl phénol	1312,8	1307,1	35,2	1325,2	1322,7	34,0
Naphtalène	1397,6	1405,0	30,9	1411,3	1417,9	27,0
Thymol	1513,8	1526,9	65,7	1526,8	1525,3	56,0
8- Hydroxyquinoléine	1651,8	1654,8	87,4	1637,8	1638,1	51,7

Les résultats reproduits dans le tableau V.43 ont été obtenus à l'aide de la commande "Régression" du logiciel Minitab, en fixant le niveau de signification, α , à 0,05 tant pour l'introduction que pour l'expulsion des variables.

Ils établissent la conformité des paramètres des droites de régression :

$$I_{Be}^{14} = a + b I_L \quad (V-2)$$

reliant les 7 couples de valeurs I_L / I_{Be}^{14} , pour chaque vitesse de chauffe.

La valeur de F_{obs} montre, pour chaque programmation, une régression quasi-linéaire entre I_{Be}^{14} et I_L .

Tableau V.43 – Analyse de régression de I_{Be}^{14} en I_L . Colonne garnie de Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30.

Régresseurs	$I_{Be}^{14} ; 3^\circ/\text{min}$				$I_{Be}^{14} ; 5^\circ/\text{min}$			
	Coef	t	p		Coef	t	p	
Cste	- 9,01	20,95	0,43	0,685	4,24	14,35	0,30	0,779
I_L	1,00905	0,01549	65,15	0,000	0,99744	0,01055	94,51	0,000
	N = 7 ; s = 7,766 ; $R^2 = 99,9 \%$ $R^2_{(adjust)} = 99,9 \%$; $R^2_{(prev)} = 99,76 \%$ F = 4 244,43 ***				N = 7 ; s = 5,062 ; $R^2 = 99,9 \%$ $R^2_{(adjust)} = 99,9 \%$; $R^2_{(prev)} = 99,90 \%$ F = 8 931,28 ***			

L'analyse de la régression indique qu'il n'y a pas de traces d'inadéquation de l'ajustement.

Nous avons tenté d'apprécier l'influence de la vitesse de chauffe en comparant, pour la colonne la plus chargée en SE – 30, les deux droites de régression précédentes indicées V et VI :

- droite V : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 2 % en SE – 30, 3 °/min
- droite VI : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 2 % en SE – 30, 5 °/min.

Les calculs intermédiaires sont présentés dans le tableau V.44.

III.2.1 – Comparaison des droites de régression V et VI

* Comparaison des ordonnées au point moyen (3,5- diméthylphénol)

Le $t_{observé}$ (= 1,068) est inférieur à la limite de t, donnée par la table de Student, au niveau de confiance 95 % ($t_{0,975} = 2,228$), et au niveau de confiance 99 % ($t_{0,995} = 3,169$). La différence des valeurs des ordonnées au point moyen n'est pas donc significative.

Tableau V.44 – Comparaison des droites de régression : droite III : I_{Be}^{14} (C6 – C20), 3 °/min; droite IV: I_{Be}^{14} (C6 – C20), 5 °/min. Colonne Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30. Calculs intermédiaires.

	droite V	droite VI
N	7	7
$\sum x_i$	9 376,2	9 435,1
$\sum y_i$	9 398	9 440,6
$\sum x_i^2$	12 810 404,7	12 947 292,13
$\sum y_i^2$	12 873 746,92	12 961 073,06
$\sum x_i y_i$	12 841 880,80	12 954 115,63
\bar{x}	1 339,457 143	1 347,871 429
\bar{y}	1 342,571 429	1 348,657 143
Sxx	251 386,6 732	229 990,4 143
Sxy	253 662,5 715	229 400,6 215
b	1,009 053 521	0,997 435 576
Syy	256 260,634	228 940,4 372
s_y^2	60,3 046 766	25,6 192 044
$\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}}{S_{xx}}$	7,279 853 198	8,042 121 531
s_1^2	255 959,1 109	-
s_1^2	-	228 812,341
s_b^2	$2,39 888 \cdot 10^{-4}$	$1,11 392 \cdot 10^{-4}$

*** Comparaison des coefficients angulaires**

Le t observé (= 0,620) est inférieur aux valeurs critiques données par la table de Student, au niveau de confiance 954 % et 99 %, pour 10 degrés de liberté, aussi le test n'est-il pas significatif.

*** Comparaison des variances résiduelles**

Comme :

$F_{0,025} = 0,2004 < \text{valeur expérimentale } F = 2,3\ 539 < F_{0,975} = 4,99$ l'égalité des variances ($\hat{\sigma}_V = \hat{\sigma}_{VI}$) ne sera pas refusée.

Ainsi, de même que pour la colonne la moins chargée en SE – 30, la vitesse de chauffe ne semble pas avoir d'incidence sur la qualité de la régression.

La comparaison des droites (III) et (V) d'une part, (IV) et (VI) d'autre part (tableaux V.41 et V.44) est faite dans le but de tester l'influence du taux d'imprégnation en SE – 30 quant à la qualité de ces régressions.

III.2.2 – Comparaison des droites de régression (III) et (V) d'une part, (IV) et (VI) d'autre part

Pour chaque paire de droites, la valeur de t observée ($t = 0,012$ pour les droites (III) et (V) ; $t = 0,0285$ pour les droites (IV) et (VI)) ne permet pas de mettre en évidence une différence significative entre les indices de rétention du 3,5- diméthylphénol calculés par la technique des courbes de Bézier (ordre 14), pour une même vitesse de chauffe, lorsque le taux d'imprégnation en SE – 30 varie.

Les valeurs de t observées [$t = 12995$ (droites (III) et (V)) ; $t = 0,730$ (droites (IV) et (VI))] sont inférieures aux limites données par la table de Student, aux niveaux de confiance 95 % et 99 %, pour 10 degrés de liberté. On peut donc rejeter l'hypothèse que les coefficients angulaires (pour une paire de droites déterminées) ne sont pas égaux à un niveau de confiance significatif.

A chaque fois :

$F_{0,025} = 0,2004 < \text{valeur expérimentale } F = 0,7009 < F_{0,975} = 4,99$ (droites (III) et (V))

$F_{0,025} = 0,2004 < \text{valeur expérimentale } F = 2,432 < F_{0,975} = 4,99$ (droites (IV) et (VI))

L'égalité des variances ($\hat{\sigma}_{III} = \hat{\sigma}_V$; $\hat{\sigma}_{IV} = \hat{\sigma}_{VI}$) ne sera donc pas refusée.

Ainsi, quelle que soit la vitesse de chauffe, le taux d'imprégnation en SE – 30 n'altérera pas la qualité des régressions.

IV – COLONNE CAPILLAIRE A PAROIS INTERNES IMPREGNEES D'UNE COUCHE DE SILICONE OV-101 [7]

Le présent chapitre porte sur les avantages des indices de rétention calculés en appliquant la technique des fonctions de Bézier à onze composés organochlorés (considérés comme contaminants de l'eau potable), élués en programmation de température sur une colonne capillaire peu polaire.

Les indices de rétention ainsi déterminés, en rapportant les organochlorés à différents mélanges de n-alcanes, seront comparés aux indices de rétention obtenus de façon classique (en remplaçant dans la relation de Van den Dool et Kratz la température de rétention par les temps de rétention) en utilisant une série complète d'hydrocarbures de référence.

Nous donnons ci-après les valeurs moyennes des temps de rétention (en minute) mesurés dix fois, et les écarts-types correspondants, pour les alcanes de référence et les composés tests.

C7 (5,30 – 0,062) ; C8 (6,35 – 0,105) ; C9 (8,23 – 0,114) ; C10 (11,46 – 0,098) ; C11 (16,35 – 0,172) ; C12 (21,35 – 0,188) ; C13 (25,57 – 0,237) ; C14 (33,83 – 0,228) ; C15 (40,15 – 0,220) ; C16 (46,52 – 0,212) ; C17 (51,98 – 0,259).

MCB (6,96 – 0,112) ; 2-CP (10,46 – 0,140) ; 1,4-DCB (11,26 – 0,151) ; 1,2-DCB (12,13 – 0,160) ; 1,3,5-TCB (16,77 – 0,223) ; 2,4-DCP (18,23 – 0,238) ; 1,2,4-TCB (18,92 – 0,237) ; 4-CP (19,88 – 0,242) ; 2,6-DCB (20,05 – 0,269) ; 2,4,6-TCP (29,13 – 0,215) ; HCB (38,11 – 0,597).

Nous avons réuni dans le tableau V.45 les valeurs moyennes des dix indices de rétention, et les écarts-types correspondants, obtenus de façon classique (I_L), et avec lissage par courbe de Bézier d'ordre 7 (I_{be}^7) en rapportant les organochlorés – tests aux huit alcanes consécutifs C8 – C15.

Tableau V.45 – Indices de rétention (moyennes de 10 mesures) calculés de façon classique (I_L), et en utilisant une courbe de Bézier d'ordre 7 (I_{Be}^7) ainsi que les écarts-types correspondants.

Soluté	I_L	σ_L	I_{Be}^7	σ_{Be}
MCB	833,4	2,57	829,9	0,78
2-CP	969,1	2,78	947,7	2,06
1,4-DCB	993,7	2,30	971,3	0,95
1,2-DCB	1013,8	1,69	994,0	1,39
1,3,5-TCB	1108,5	2,00	1098,5	1,79
2,4-DCP	1140,5	2,53	1130,0	2,27
1,2,4-TCB	1152,7	2,74	1141,7	1,84
4-CP	1172,5	4,59	1160,2	2,54
2,6-DCB	1176,1	4,70	1163,6	2,67
2,4,6-TCP	1324,9	1,70	1323,6	0,87
HCB	1469,0	7,35	1468,9	7,34

En général les I_L sont supérieurs aux I_{Be} correspondants de 11,2 unités d'indice en moyenne, cette différence pouvant atteindre 22 unités d'indices dans la région où les données de calibration ne se distribuent pas linéairement. Ce résultat est de loin meilleur que celui obtenu avec une interpolation polynomiale simple de même ordre ($= 7$), la différence pouvant alors atteindre 40 u.i.

Les écarts-types associés aux indices de rétention calculés par la technique des fonctions de Bézier (σ_{Be}) sont systématiquement plus petits que ceux correspondants aux indices de rétention obtenus de façon classique (σ_L). Ce fait est confirmé par les résultats (logiciel MINITAB) du test – t à deux échantillons (probabilité $P = 0,0071 < \alpha = 0,05$).

Les valeurs de la somme des carrés des différences secondes divisées ont été calculées pour les organochlorés successifs, lorsque les indices de rétention sont déterminés par interpolation linéaire (Σ_L) et lissage par courbe de Bézier (Σ_{Be}). Ces valeurs qui sont :

Σ_L	σ	Σ_{Be}	σ
28,4	8,48	4,3	0,66

montrent que les résultats fournis par le modèle des courbes de Bézier sont plus conformes au schéma des indices de rétention, puisque la somme Σ_M (où $M = L, Be$) s'annule pour un ensemble de points se disposant sur une même droite.

En rapportant les composés tests à un autre mélange de n-alcanes consécutifs (C7 – C17) on augmente de 7 à 10 l'ordre de la courbe de Bézier, ce qui entraîne une augmentation de $\Sigma_{Be} [= 5,8 (0,59)]$, cependant que les écarts-types (pour I_{Be}^7 et I_{Be}^0) restent comparables dans l'ensemble ; la différence ($I_L - I_{Be}^0$) est alors de l'ordre de 18 u.i. en moyenne.

La droite de régression :

$$I_{Be}^7 = a + b I_L \quad (V-3)$$

reliant les $N = 11$ couples I_L / I_{Be}^7 et l'analyse de variance qui s'ensuit ont été déterminés par la méthode des moindres carrés. Les calculs donnent pour une probabilité $P = 0,999$:

a	SE(a)	b	SE(b)	F_{obs}	SE(I)
- 37,2	13,78	1,024	0,0121	7103,2	6,69

Les écarts-types SE(a) et SE(b) mesurent la précision avec laquelle ont été obtenus les paramètres a et b si l'on tient compte du nombre de degrés de liberté ($N - 2$). Ils ont été utilisés pour calculer les bornes des intervalles de confiance de a et b, qui ont servi à tester la conformité des paramètres de la droite (V-3).

Nos résultats sont compatibles, pour une probabilité de $P = 0,999$, avec une droite de régression passant par l'origine des coordonnées, et dont la pente ne s'éloigne pas de façon significative de l'unité.

La valeur de F_{obs} montre une corrélation hautement significative entre I_{Be}^7 et I_L (régression quasi-linéaire). L'erreur standard SE(I) qui est de l'ordre de 7, mesure l'écart des couples I_L / I_{Be}^7 par rapport à la droite de régression ; plus des deux tiers des points définissant la régression vérifient cette limite.

Des considérations pratiques peuvent conduire à rapporter les solutés à des n-alcanes alternés, c'est pourquoi nous avons comparé les indices de rétention calculés par les deux techniques en utilisant les deux mélanges de standards (C8 – C10 – C12 – C14 – C16) et (C7 – C9 – C11 – C13 – C15).

Comme on peut le voir la technique des fonctions de Bézier conduit encore à la meilleur "linéarité" des indices de rétention, qui est même améliorée pour les deux mélanges de référence, alors que pour l'interpolation polygonale on observe soit une amélioration (standards alternés impairs) soit une détérioration (standards alternés pairs) de cette linéarité.

	Mélange (C8–C10–C12–C14–C16)		Mélange (C7–C9–C11–C13–C15)	
	I_{Be}^4	I_L	I_{Be}^4	I_L
$\Sigma_M (\sigma)$	2,1 (0,26)	76,0 (20,58)	3,9 (0,46)	16,9 (7,20)

A l'exception des écarts-types associés I_{Be}^4 (standards pairs) qui sont les plus petits ($P = 0,0042$), les écarts-types associés aux trois autres indices ne présentent pas de différences significatives (pour un risque $= 0,05$) avec les écarts-types présentés par les indices de rétention correspondants, I_L , calculés de façon classique en rapportant les solutés à un mélange de n-alcanes consécutifs.



BIBLIOGRAPHIE

1. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 2, 107 (1999).
2. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, *Analisis*, 27, 249 (1999).
3. L. Lourici, M.L. Souici, A. Tahar et D. Messadi, *J. Soc. Alg. Chim.*, 11 (1), 131 (2001).
4. *Méthodes Statistiques en Chimie Analytique*, CETAMA, Volume I – Fascicule 2, Dunod, Paris (1969).
5. M.L. Souici, Mémoire de Magister, UBM Annaba, Novembre 1998.
6. N. Toudert, Z. Habes, H. Baaziz et D. Messadi, *J. Soc. Alg. Chim.*, 9 (2), 287 (1999).
7. L. Lourici, M.L. Souici et D. Messadi, C. R. Acad. Sci. Paris, série II c 3, 309 (2000).



CONCLUSION GENERALE

Un système comme celui des indices de Van den Dool et Kratz, même s'il n'a pas de fondement théorique comme les indices de Kováts, est très intéressant, car il est d'un usage facile ; on gagnerait donc à rendre son emploi plus commode et à obtenir des valeurs plus précises, qui conviennent mieux pour les banques de données et l'analyse statistique.

Plutôt que de relier les données de calibration par une ligne brisée, nous avons proposé de les traiter par des fonctions qui possèdent la propriété de contrôle local, c'est-à-dire qui s'adaptent à des irrégularités locales sans bouleverser la forme générale de leurs graphes.

Nous avons utilisé des B-splines de lissage et des courbes de Bézier, de différents ordres. Ces dernières ne sont pas réellement des splines d'interpolation, dans la mesure où, généralement, elles ne passent pas par tous les points de calibration. A cet égard, elles présentent certaines similitudes avec les courbes des moindres carrés.

L'application a porté sur différentes classes de produits rapportés à des mélanges différents de n-alcanes, séparés dans des conditions variables de programmation de température, sur des colonnes capillaire et à garnissages mettant en jeu différents mécanismes de rétention.

Nous avons à chaque fois comparé les indices de rétention (I_L) obtenus de façon classique (méthode de Van den Dool et Kratz) avec ceux déterminés à l'aide des techniques proposées (\hat{I}).

- Les résultats fournis par les modèles des courbes de Bézier et des B-splines sont plus linéaires, et donc plus conformes au schéma des indices de rétention, puisque la somme des carrés des différences secondes divisées, qui s'annule pour un ensemble de points se distribuant sur une droite, est à chaque fois inférieure à celle obtenue pour les indices de rétention calculés de façon classique.

- Les droites de régression de \hat{I} (courbes de Bézier ; B-splines) en I_L ont été déterminées par la méthode des moindres carrés ; l'analyse de la régression indique, à chaque fois, qu'il n'y a pas de traces d'inadéquation de l'ajustement.

- Les conditions d'analyse peuvent induire un défaut de parallélisme entre droites de régression, et amplifier les dispersions autour de ces droites.

- Nous avons mis en évidence un "effet de bord" pour les composés extrêmes d'un mélange déterminé.

- Les écarts-types associés aux indices calculés selon les techniques préconisées ne présentent pas de différences significatives avec les écarts-types des indices classiques correspondants, quand ils ne sont pas plus petits.

- Les indices de rétention obtenus en traitant les données de référence par une B-spline d'ordre 2 (I_{BS}^2) reproduisent mieux les indices de rétention classiques.

En chromatographie en phase gazeuse à programmation de température, le calcul des indices de rétention est basé sur l'interpolation linéaire entre les températures de rétention d'une série homologue complète de paraffines normales. Outre que cette linéarité n'est pas observée expérimentalement, la complexité de certains échantillons pour entraîner des interférences entre leurs constituants et les standards ajoutés préalablement. En outre, les valeurs de I en programmation de température sont disponibles en grand nombre dans la littérature scientifique et les laboratoires spécialisés. Cependant, ces indices ne sont pas toujours exploitables, dans la mesure où ils sont obtenus dans des conditions hétérogènes, et, que leurs valeurs dépendent précisément de leurs conditions d'obtention (en particulier du mélange de standards auxquels sont rapportés les composés cibles).

Nous avons mis à profit les résultats obtenus avec la technique des B-splines pour proposer une nouvelle méthode de calcul des indices de rétention, en programmation de température, qui permet tout à la fois, la prévision de la variation des indices de rétention quand on modifie le jeu de standards, et la levée de la contrainte qui consiste à utiliser une série complète d'homologues.

Par exemple les indices de rétention obtenus par interpolation linéaire entre deux standards qui diffèrent de trois atomes de carbone peuvent différer, de plus de 18 unités d'indice, des valeurs calculées en les rapportant à des standards consécutifs. Notre méthode permet de réduire à moins de 4 unités d'indice cette différence.