

Interpolation par fonctions B – splines pour le calcul des indices de rétention en programmation de température : application à un mélange de phénols tests séparés sur des colonnes garnies de Tenax – GC modifié

Djelloul Messadi *, Mohamed Lotfi Souici & Leila Lourici

Laboratoire de Sécurité Environnementale et Alimentaire (LASEA), Université Badji Mokhtar Annaba
BP.12, Annaba, 23000, Algérie.

Révisé le 30/05/2013

Accepté le 11/09/2013

ملخص

لقد تم استعمال برامج الـ B – splines من الرتبة 2 إلى 5 لربط قيم الضبط المستعملة في حساب معامل الارتباط (I_{BS}^i ; $i=1$ à 5) لسبعة مركبات فينولية مفصولة على أعمدة معبئة بـ Tenax – GC محورة. المقارنة مع الطريقة الكلاسيكية لـ Van den Dool و Kratz بالنسبة لمعامل الارتباط وإعادته تتعلق بالبرنامج ورتبة الـ B – spline. من أجل ذلك طرقتنا تؤدي آليا إلى معاملات ارتباط أكثر خطية مهما كان المزيج المستعمل، برنامج B – spline من الرتبة 2 يؤدي إلى نتائج أحسن لمعاملات الارتباط العادية (I_L) مستقلة عن الشروط التحليلية.

الكلمات المفتاحية : كروماتوغرافيا الطور الغازي – البوليميرات المسامية المعدلة – سرعة التسخين – معاملات الارتباط – الإستيفاء اللاخطي.

Résumé

Les B – splines d'ordres 2 à 5 ont été utilisées pour relier les données de calibration servant au calcul des indices de rétention (I_{BS}^i ; $i=2$ à 5) de 7 phénols élués à différentes programmations, sur des colonnes garnies de Tenax – GC modifié.

La comparaison avec la méthode classique de Van den Dool et Kratz (I_L), pour ce qui est des indices de rétention et leur répétabilité, dépend de la programmation et de l'ordre des B – splines. Cependant notre méthode conduit, systématiquement, à des indices de rétention "plus linéaires". Quels que soient les mélanges de référence utilisés, la B – spline d'ordre 2 reproduit mieux les indices de rétention classiques (I_L), indépendamment des conditions d'analyses.

Mots clés : Chromatographie gazeuse – Polymère poreux modifié – Vitesse de chauffe – Indices de rétention – Interpolation non linéaire.

Abstract

Retention indices of 7 phenols eluted at different programming on columns packed with modified Tenax – GC, were computed using B – splines of orders 2 to 5 to link the calibration data (I_{BS}^i ; $i=2$ à 5).

The comparison with the conventional method of Van den Dool and Kratz (I_L), with respect to retention indices values and their repeatability, depends on the programming and the order of the B - splines. However, our method leads systematically to retention indices that are "more linear". Whatever reference mixtures used and regardless the analyses conditions the B - spline of order 2 reproduced at the best the classical I_L retention indices

Keywords: Gas chromatography – Modified porous polymer – Heating rate – Retention Indices – Non-linear interpolation.

*Auteur correspondant : d_messadi@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

L'indice de rétention (isotherme) de Kováts (I_i) [1] est une donnée utile pour la comparaison des grandeurs de rétention obtenues par différents auteurs dans diverses conditions, parce qu'il est pratiquement indépendant des paramètres et des conditions d'analyses par chromatographie gazeuse.

L'utilisation de séries homologues de n-alcanes comme composés de référence [1], est basée sur la propriété connue selon laquelle les termes d'une série homologue sont élués avec des temps de rétention isothermes en croissance exponentielle. Ce qui implique que le logarithme des temps de rétention varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone. Des mesures plus précises montrent que cette linéarité n'est pas rigoureusement vérifiée, mettant en évidence une légère courbure [2-4], alors que pour un intervalle d'atomes pas trop important, la corrélation linéaire est acceptable.

D'autres schémas d'indices logarithmiques, comme l'indice de Kováts, ont été suggérés. Ils ont été examinés et discutés dans plusieurs mises au point [5-7]. La majorité de ces schémas admettent l'hypothèse de Kováts, en utilisant les n-alcanes comme composés de référence. D'autres auteurs proposent des séries de référence alternatives. Ce choix est dicté par le comportement irrégulier des n-alcanes dû au phénomène d'adsorption sur les colonnes à garnissage polaires [4,8] et sur les colonnes capillaires en verre [9-11], et de leur non détection par de nombreux détecteurs spécifiques [12].

Un des désavantages de l'indice de Kováts est qu'il n'est pas utilisable en chromatographie gazeuse à température programmée (CGTP). Pour combler cette lacune divers auteurs [13-15] proposèrent de calculer une grandeur (I_p), semblable à l'indice de Kováts, en remplaçant dans l'expression de ce dernier le logarithme du temps de rétention réduit directement par le temps de rétention brut, ou la température de rétention. En théorie, cette proposition est strictement valide pour une programmation de température "idéale", c'est-à-dire lorsque les temps de rétention des n-alcanes (et non leurs logarithmes) varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone, c'est-à-dire encore lorsque la différence entre les temps (ou les températures) de rétention de deux standards consécutifs reste stable pour la durée de l'analyse. L'approche simplifiée, qui consiste à utiliser le temps de rétention brut, peut se

traduire par des erreurs importantes, lorsqu'on utilise des colonnes capillaires pour lesquelles le temps de rétention nulle est important par rapport aux temps de rétention des premiers composés élués, ou bien lorsqu'on adopte une programmation de température multilinéaire.

Pour pallier le défaut de linéarité signalé, diverses approches ont été suggérées. Saïd et Hussein [16] proposent de redéfinir les indices de rétention de façon absolue en y faisant apparaître la température; cette approche ne présente pas d'avantage particulier par rapport à l'exploitation des paramètres thermodynamiques qui tient également compte de cette grandeur [17].

D'autres auteurs [18] utilisent de multiples corrélations entre trois ou quatre propriétés physiques, aussi bien en programmation de température qu'en isotherme. Ainsi, une série de corrélations indices de rétention / caractéristiques structurales et physicochimiques [4,19-24] ont été établies pour de nombreux composés.

Des interpolations non linéaires ont été proposées pour le calcul des indices de rétention en CGTP; elles sont passées en revue, jusqu'en 2008, dans [25]. Une méthode basée sur l'interpolation polynomiale à été utilisée dans [26-28], de même que les indices de rétention sur une colonne capillaire OV101 ont été déterminés par interpolations linéaire et polynomiale en tenant compte de la variation avec la température de la viscosité du gaz vecteur [29,30]. Golovnya et al. [31] proposèrent l'utilisation d'une équation non-linéaire à quatre paramètres pour le calcul des indices de rétention par interpolation et par extrapolation. Didaoui et al. [32] testèrent une méthode multi-paramétrique de régression itérative par les moindres carrés en utilisant des temps de rétention réduits, et une interpolation cubique en utilisant les temps de rétention bruts, pour le calcul des indices de rétention à haute température (200-260 °C). D'autres auteurs encore exploitèrent des relations multiparamètres [33,34] ainsi que des interpolations par splines cubiques naturelles pour le calcul de I_p [24, 35-37]. Ces méthodes peuvent être sensibles à l'absence de certains membres de la série des n-alcanes de référence, imposée parfois par la complexité de l'échantillon analysé. En outre, les fonctions interpolantes des données de calibration utilisées couramment dépendent du choix des nœuds d'interpolation, ce qui fait que la forme

des courbes d'interpolation change avec le jeu de standards, rendant impossible la prévision de la variation de l'indice de rétention quand on change de standards [38], et limite ainsi l'exploitation des données de la littérature.

Pour éviter cette dépendance globale des propriétés locales, nous avons proposé d'autres techniques, telles que les B – splines et les courbes de Bézier, pour le calcul de I_p [38-41]. La disponibilité générale des moyens de calcul, et l'existence sur le marché de logiciels adaptés facilite ce type d'approche.

Le présent travail vise à tester le modèle d'interpolation par fonctions B – splines dans le cas d'un mode de rétention complexe. Ainsi nous avons utilisé une colonne garnie de Tenax-GC (60-80 mesh) modifiée, pour étudier un mélange-test constitué de 7 phénols séparés en programmation de température à trois vitesses de chauffe différentes.

Les données de calibration ont été traitées par des B – splines de différents ordres, conduisant à des valeurs I_{BS}^i ($i = 2, 3, 4, 5$) des indices de rétention qui ont été étudiés en fonction des conditions d'analyse, et comparés aux indices I_L calculés par interpolation polygonale.

2. MODÈLE MATHÉMATIQUE

La procédure d'application des B – splines pour le calcul des indices de rétention, I_p , étant décrite dans [40], nous rappellerons uniquement quelques définitions et propriétés.

Les B – splines possèdent des propriétés intéressantes [42] : la courbe est lisse, continue, indépendante des axes et à valeurs multiples ; en outre, le déplacement d'un point ne modifie la courbe qu'au voisinage de ce point (propriété de contrôle local).

Pour construire une interpolée de type B – splines d'une fonction g , on est conduit à résoudre le système linéaire (1) dont la matrice est une bande de largeur $2k - 1$.

$$\sum_{j=1}^n \alpha_j B_{j,k,t}(\tau_j) = g(\tau_j) \quad (1)$$

Les fonctions de base $B_{j,k,t}$ sont des B – splines d'ordre k (entier ≥ 1), au nombre de n ($j = 1, \dots, n$), qui dépendent du degré $k - 1$ choisi ($k \leq n$) et de la suite t qui permet d'introduire une partition de l'intervalle $[0,1]$.

Un programme en Turbo – Pascal, compatible sur PC, a été utilisé pour les calculs

(le listing du programme peut être obtenu sur demande, auprès de D. M.). Pour faciliter l'exploitation des résultats, on fait imprimer les valeurs des B – splines sur 200 points de l'intervalle d'interpolation.

Les indices de rétention ainsi calculés ($I_{BS}^i ; i = 2, 3, 4, 5$) seront comparés entre eux, et aux indices de rétention (I_L) obtenus à partir de la relation de Van den Dool et Kratz [13] :

$$\frac{I_L}{100} = Z + \frac{T_{R(X)} - T_{R(Z)}}{T_{R(Z+1)} - T_{R(Z)}} \quad (2)$$

avec $T_{R(Z)} < T_{R(X)} < T_{R(Z+1)}$; $T_{R(X)}$ est la température de rétention du soluté X, $T_{R(Z)}$ et

$T_{R(Z+1)}$ celles des n-alcanes de référence à Z et (Z + 1) atomes de carbone l'encadrant sur le chromatogramme.

En accord avec la théorie, il existe des relations quasi – linéaires entre les températures de rétention des membres supérieurs des séries homologues et leurs nombres de carbone pourvu que des programmations linéaires de température soient appliquées [43]. Les indices de rétention des autres composés sont définis sur la base de ces relations linéaires. Dans le but de déterminer laquelle des méthodes considérées donne des résultats plus compatibles avec cette définition, le programme calcule pour les phénols successifs la somme des carrés des différences secondes divisées :

$$\Sigma_M = \sum_j \left[\frac{1}{T_{j+1} - T_{j-1}} \left(\frac{r_{j+1}^{(M)} - r_j^{(M)}}{T_{j+1} - T_j} - \frac{r_j^{(M)} - r_{j-1}^{(M)}}{T_j - T_{j-1}} \right) \right]^2 \quad (3)$$

Où M représente soit l'interpolation linéaire (L) soit l'interpolation par B – splines (BS); T_j désignant la température de rétention du soluté j, dont les indices de rétention calculés par interpolations polygonale et B – splines sont respectivement notés : $r_j^{(L)}$ et $r_j^{(BS)}$. La somme

Σ_M s'annule pour un ensemble de points se disposant sur une même droite [44].

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Deux colonnes en silice (longueur : 1.40 m ; diamètre intérieur : 4mm) garnies de Tenax – GC (2,6-diphényl-p-phenylene oxide ; AKZO,

Holland), imprégné soit à 0.5, soit à 2 % [par rapport au Tenax – GC nu (nu : non modifié)] d'un liquide stationnaire peu polaire (gomme siliconée SE – 30, General Electric, U.S.A) ont été utilisées pour les analyses.

Le polymère Tenax – GC utilisé comme phase stationnaire, pour l'analyse des composés polaires ou à hauts points d'ébullition, conduit à une chromatographie gaz – solide [45,46]. Son imprégnation à 0.5 et 2% de silicone SE-30 permet un mécanisme de rétention différent (mixte) [47], visé dans ce travail. En outre cette opération permet l'affinement des pics des solutés, dont les largeurs exprimées en unité d'indice (u.i), varient d'environ 90 u.i pour le Tenax – GC nu, à environ 30 u.i pour la colonne la plus chargée en SE-30.

Les colonnes sont montées sur un chromatographe Philips (Modèle PU – 304) travaillant avec régulation de pression, et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme DIF (différentiel à deux flammes). La température du four est augmentée de 50 à 280 °C, à trois vitesses différentes : 3 - 4 et 5 °C/min.

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 – France).

Afin de déterminer des températures de rétention précises, des mesures de contrôle ont été effectuées 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. Dans nos calculs nous avons tenu compte des différences entre les températures du four et de l'azote vecteur, qui peuvent atteindre 13 °C.

Les phénols – tests ont été mélangés aux n-alcanes de référence. Des solutions benzéniques ont été préparées, et des volumes constants (1 µL) ont été injectés manuellement (seringue Hamilton) dans la colonne.

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.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les températures de rétention des composés tests et des n-alcanes de référence ont été mesurées en quadruple, pour les différentes

conditions précisées au troisième paragraphe. Elles serviront à tester le modèle décrit.

Quelles que soient les conditions d'analyse, les indices de rétention I_{BS}^i (avec $I_{BS}^1 = I_L$) de chaque composé – test varient de façon monotone avec l'ordre ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) des B – splines, lorsqu'on rapporte les phénols à une série de n-alcanes consécutifs ; les I_{BS}^2 reproduisent au mieux les I_L des composés considérés.

Nous avons réuni dans le Tableau 1 les valeurs des températures de rétention expérimentales des composés – tests, mesurées 4 fois, ainsi que les moyennes des quatre indices de rétention, et les écarts-types correspondants, obtenus de façon classique ($I_L ; \sigma_L$) et par interpolation B – spline d'ordre 2 ($I_{BS}^2 ; \sigma_{BS}$), en rapportant les phénols aux quatorze alcanes consécutifs $C_7 - C_{20}$.

Les moyennes des indices de rétention et les moyennes des écarts-types associés, fournies par les 2 méthodes (L ; BS), pour les différentes conditions expérimentales, ont été comparées en utilisant (logiciel MINITAB) le test t de Student pour échantillons associés par paires [48]. Les valeurs de la probabilité P obtenues [$0.480 \leq P \leq 0.857$ pour les I moyens ; $0.059 \leq P \leq 0.172$ pour les σ moyens] étant à chaque fois supérieures au risque $\alpha = 0.05$, les deux méthodes (L ; BS) donnent non seulement des résultats identiques en moyenne, mais sont de précision identique.

Notons également que les moyennes des écarts – types associés aux indices de rétention, I_{BS}^2 , pour différentes conditions expérimentales ne présentent pas de différences significatives ($0.058 \leq P \leq 0.694$) pour un risque $\alpha = 0.05$.

Notons enfin que le traitement des données de calibration par les B–splines améliore la "linéarité des indices" (diminution de la valeur Σ_M).

Les droites de régression :

$$I_{BS}^i = a + b I_L \quad i = 2 \text{ à } 5 \quad (4)$$

reliant, à chaque fois, les $n = 7$ couples I_L / I_{BS}^i et l'analyse de variance qui s'ensuit ont été déterminées par la méthode des moindres carrés.

Tableau 1. Températures de rétention (T_R) mesurées, et indices de rétention de quelques phénols calculés de façon classique (I_L) et par interpolation B – spline d'ordre 2 (I_{BS}^2) en rapportant les composés à une série complète de n-alcane du C₇ au C₂₀. Les écarts – types sont donnés entre parenthèses ; Σ_M désigne la somme des carrés des différences secondes divisées.

A : Tenax – GC imprégné à 0,5 % de SE – 30 ; B : Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30

	Composés	3 °C/min			4 °C/min			5 °C/min		
		T_R (°C)	I_L	I_{BS}^2	T_R (°C)	I_L	I_{BS}^2	T_R (°C)	I_L	I_{BS}^2
A	<u>1</u>	170.0 (0.00)	1023.3 (4.71)	1024.8 (4.29)	175.7 (0.47)	1033.3 (4.71)	1033.9 (4.49)	179.3 (0.00)	1019.4 (1.20)	1020.8 (0.86)
	<u>2</u>	182.3 (0.94)	1158.4 (2.97)	1158.2 (2.85)	189.3 (0.94)	1181.0 (4.58)	1179.5 (3.57)	194.3 (0.74)	1180.1 (5.36)	1178.4 (4.46)
	<u>3</u>	189.3 (0.94)	1230.5 (2.48)	1229.8 (2.47)	195.7 (0.47)	1241.2 (3.73)	1241.0 (3.81)	201.0 (0.00)	1243.9 (5.67)	1243.8 (5.79)
	<u>4</u>	195.0 (0.82)	1277.7 (4.36)	1279.1 (4.28)	200.7 (0.47)	1285.3 (3.98)	1287.4 (4.38)	206.3 (0.47)	1291.2 (1.04)	1293.7 (0.36)
	<u>5</u>	203.0 (0.00)	1366.7 (5.89)	1366.5 (4.75)	209.3 (0.94)	1384.5 (4.24)	1386.7 (0.00)	214.3 (0.47)	1384.3 (4.58)	1384.4 (3.37)
	<u>6</u>	210.0 (0.00)	1448.1 (5.23)	1448.1 (5.27)	215.7 (0.47)	1459.3 (5.24)	1459.3 (5.30)	221.3 (0.47)	1470.8 (5.89)	1471.0 (4.93)
	<u>7</u>	219.7 (0.47)	1568.4 (4.21)	1568.3 (4.02)	224.7 (0.47)	1572.6 (1.68)	1572.4 (1.84)	230.0 (0.82)	1587.0 (2.37)	1586.1 (0.89)
	$10^2 \Sigma_M$	–	7.08	4.62	–	4.75	3.44	–	5.64	3.28
B	<u>1</u>	171.0 (1.87)	1028.6 (5.01)	1029.8 (5.01)	177.8 (1.48)	1047.5 (4.33)	1047.6 (4.23)	183.8 (0.83)	1058.6 (2.36)	1058.7 (2.39)
	<u>2</u>	187.4 (0.41)	1211.1 (4.42)	1208.4 (3.10)	192.8 (1.09)	1214.5 (5.85)	1212.4 (5.90)	197.8 (0.83)	1211.0 (3.28)	1209.0 (3.23)
	<u>3</u>	193.3 (0.83)	1260.5 (2.26)	1260.7 (2.31)	199.0 (0.71)	1267.7 (5.46)	1268.4 (6.00)	203.8 (0.83)	1264.4 (1.43)	1264.7 (1.31)
	<u>4</u>	199.0 (0.71)	1312.8 (0.77)	1316.1 (0.69)	205.0 (0.71)	1328.1 (5.41)	1329.2 (5.10)	209.8 (0.83)	1325.2 (2.25)	1326.4 (2.29)
	<u>5</u>	206.9 (0.54)	1412.8 (2.28)	1412.0 (1.39)	212.0 (0.71)	1414.2 (4.64)	1413.7 (4.76)	217.8 (0.83)	1425.9 (1.55)	1426.0 (1.40)
	<u>6</u>	215.5 (0.50)	1513.8 (1.06)	1515.1 (0.77)	220.8 (0.43)	1516.9 (4.65)	1518.1 (4.22)	225.5 (0.87)	1526.8 (1.79)	1526.8 (1.06)
	<u>7</u>	225.8 (0.83)	1651.8 (3.09)	1651.8 (3.07)	229.5 (0.50)	1634.4 (5.41)	1634.2 (5.56)	233.8 (0.43)	1637.8 (4.65)	1637.6 (3.46)
	$10^2 \Sigma_M$	–	9.99	5.29	–	7.11	4.66	–	5.25	3.82

1 : Phénol ; 2 : m – Crésol ; 3 : 2,6- Diméthylphénol ; 4 : 3,5- Diméthylphénol ; 5 : α – Naphtol ; 6 : Thymol ; 7 : 8- Hydroxyquinoléine.

Les calculs donnent, pour une probabilité $P = 0.999$, les résultats consignés dans le tableau 2 qui correspondent à la colonne la plus chargée en SE – 30, lorsque $i = 2$ et 5.

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 des droites (4).

Nos résultats sont compatibles, pour une probabilité $P = 0.999$, 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.

La valeur de F_{obs} montre, à chaque fois, une corrélation très hautement significative entre I_{BS}^i et I_L (régression quasi – linéaire : $r > 0.999$ dans tous les cas).

Tableau 2. Analyse de régression de I_{BS}^i ($i = 2$ et 5) en I_L .

Colonne Tenax – GC imprégné à 2 % de SE – 30. Les phénols sont rapportés aux 14 n-alcanes (C_7 - C_{20}). Calculs obtenus pour une probabilité $P = 0.999$.

	Ordre 2			Ordre 5		
	3 °C/min	4 °C/min	5 °C/min	3 °C/min	4 °C/min	5 °C/min
A	0.1641	- 1.6896	-1.0615	9.7383	3.9748	5.3930
SE (a)	5.4177	3.3759	2.9117	12.9891	10.7056	8.9163
B	1.0001	1.0013	1.0007	0.9934	0.9978	0.9965
SE (b)	0.0040	0.0025	0.0021	0.0096	0.0079	0.0066
F_{obs}	62 574.3	162 306.6	219 191.1	10 739.9	16 027.4	23 175.3
R	0.999 96	0.999 98	0.999 99	0.999 77	0.999 84	0.999 89
S_2^2	4.05	1.42	1.06	23.28	14.28	9.94

L'erreur standard $SE(I) = s_2$ qui mesure l'écart des couples I_L/I_{BS}^i par rapport à la droite de régression, varie en fonction du taux d'imprégnation en SE – 30 et de la vitesse de chauffe (Fig. 1) ; elle peut atteindre 8 unités d'indices (u.i.) dans le cas le plus défavorable. Cependant, nous n'avons pas observé de point aberrant, tous les résidus ordinaires étant inférieurs à 2 SE (I).

Pour mieux apprécier l'influence éventuelle de la vitesse de chauffe et du taux d'imprégnation, nous avons comparé entre elles les droites de régression [48] indicées I, II, III et IV :

- droite I : 0.5 % de SE-30 ; 3 °C/min
- droite II : 0.5 % de SE-30 ; 5 °C/min
- droite III : 2 % de SE-30 ; 3 °C/min
- droite IV : 2 % de SE-30 ; 5 °C/min

Nous avons d'abord comparé, pour les différentes conditions d'analyse, les indices de rétention du 3,5- diméthylphénol, proche du point moyen (tableau 3 ; ligne 2). Comme, pour $(7 + 7 - 4) = 10$ degrés de liberté, la table de Student donne pour t les limites : $t_{0,975} = 2.228$ au niveau de confiance 95 %, et $t_{0,995} = 3.169$ au niveau de confiance 99 %, la différence des valeurs des indices de rétention au (point proche du) point moyen, pour chacun des couples de droites, n'est pas significative.

Ainsi, pour chaque paire considérée, il n'y a pas de translation de l'une des droites de régression par rapport à l'autre.

Nous avons ensuite testé la différence des coefficients angulaires, b, des droites, en comparant les valeurs de t observé (Tab. 3, ligne 3) aux limites données par la table de Student, aux niveaux de confiance 95 et 99 % pour 10 degrés de liberté.

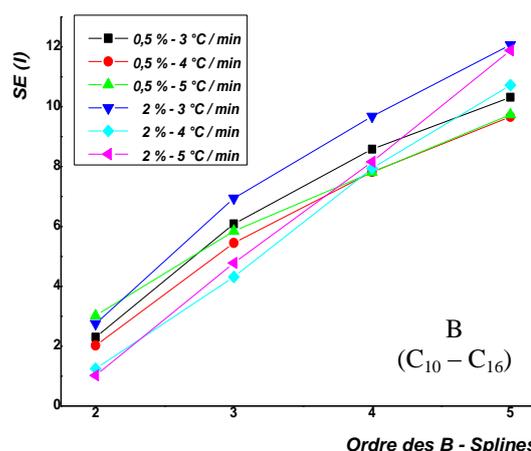
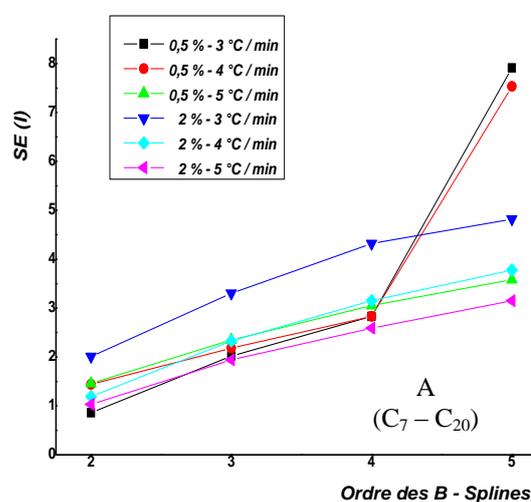


Figure 1. Variation de l'erreur standard en fonction des conditions expérimentales. Phénols rapportés à une série de n-alcanes consécutifs du C_7 au C_{20} (A) et du C_{10} au C_{16} (B)

Tableau 3. Comparaison des droites de régression I_{BS}^2 en I_L obtenues pour différentes conditions d'analyse, en rapportant les phénols à une série complète de n-alcane du C₇ au C₂₀.

	droites I et II	droites III et IV	droites I et III	droites II et IV
I : point moyen	$t_{obs} = 2.340 \cdot 10^{-2}$ <i>pas de différence</i>	$t_{obs} = 1.880 \cdot 10^{-2}$ <i>pas de différence</i>	$t_{obs} = 5.498 \cdot 10^{-2}$ <i>pas de différence</i>	$t_{obs} = 5.03 \cdot 10^{-2}$ <i>pas de différence</i>
Coefficient angulaire B	$t_{obs} = 19.01$ $b_I \neq b_{II}$	$t_{obs} = 6.177 \cdot 10^{-2}$ $b_{III} = b_{IV}$	$t_{obs} = 0.377$ $b_I = b_{III}$	$t_{obs} = 5.034 \cdot 10^{-2}$ $b_{II} = b_{IV}$
Valeur F expérimentale	$1.376 \cdot 10^{-4}$ $\sigma_I^2 \neq \sigma_{II}^2$	3.8593 $\sigma_{III} = \sigma_{IV}^2$	0.1691 $\sigma_I^2 \neq \sigma_{III}^2$	14.0648 $\sigma_{II}^2 = \sigma_{IV}^2$

Le test n'est pas significatif lorsque la valeur de t observé est inférieure aux valeurs limites (droite III et IV ; I et III ; II et IV) ; il y a rotation d'une droite par rapport à l'autre ($b_I \neq b_{II}$) dans le cas contraire (droites I et II). Ainsi des conditions de chauffe différentes peuvent être à l'origine d'un défaut de parallélisme entre droites de régression (cas de la colonne Tenax – GC imprégné à 0.5 % de SE – 30).

Nous avons enfin testé l'égalité 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 $n_i = n_j = 7$, la table de Snedecor donne :

$$F_{(1-\alpha_j)} = F_{0,975} = 4,99 ; F_{\alpha_i} = 1/F_{(1-\alpha_j)} = 0,2004$$

L'égalité des variances ne sera pas refusée lorsque la valeur expérimentale de F (tableau 3 ; ligne 4) sera comprise entre ces valeurs $F_{(1-\alpha_j)}$ et F_{α_i} , ce qui s'applique pour les droites III et IV (tableau 3 ; colonne 3). Dans tous les autres cas, c'est-à-dire pour le taux d'imprégnation le plus faible, les dispersions

autour des droites de régression sont différentes, ce qui peut amplifier les erreurs.

Pour tester l'influence éventuelle de l'intervalle d'interpolation, nous avons pris en compte pour les calculs trois mélanges d'alcane de référence : (C₇ – C₂₀), (C₈ – C₁₈) et (C₁₀ – C₁₇).

Les 2 premiers mélanges de standards ne conduisent pas, dans nos conditions expérimentales, à des différences significatives entre les valeurs des indices de rétention de chaque composé – test. Ces différences sont de l'ordre de 0.1 u.i., à l'exception des indices de rétention du phénol qui peuvent différer de 1.5 u.i. pour l'interpolation par B – spline d'ordre 5.

Lorsqu'on restreint de (C₇ – C₂₀) à (C₁₀ – C₁₇) l'intervalle d'interpolation, les indices de rétention des 2 composés extrêmes (immédiatement voisins des bornes de l'intervalle d'interpolation) augmentent de façon sensible, et ce d'autant plus que l'ordre des B – splines croît. Cette tendance a été observée pour les programmations de température prises en compte (tableau 4).

Tableau 4. Moyennes et écarts – types (entre parenthèses) des indices de rétention du phénol (I) et de la 8 – hydroxyquinoléine (II) quand on rapporte le mélange – test à une série complète de n – alcane du C₁₀ au C₁₇.

	I	2		3		4		5	
		3	5	3	5	3	5	3	5
		° C / min							
I	0.5 %	1030,4	1028.3	1038.2	1037.1	1042.1	1042.1	1044.7	1044.9
	SE – 30	(3.13)	(1.12)	(3.70)	(1.58)	(4.00)	(1.52)	(4.17)	(1.67)
	2 %	1034,2	1058,7	1042.1	1064.3	1046.4	1068.9	1049.0	1071.7
	SE – 30	(7.21)	(2.35)	(7.72)	(1.87)	(7.85)	(1.74)	(7.95)	(1.77)
II	0.5 %	1568.2	1585.6	1574.4	1584.4	1578.4	1584.0	1583.4	1590.1
	SE – 30	(4.07)	(1.32)	(4.67)	(2.18)	(4.36)	(3.28)	(4.28)	(3.08)
	2 %	1652.1	1637.8	1662.3	1649.0	1667.3	1656.9	1674.9	1668,3
	SE – 30	(3.53)	(9.94)	(9.15)	(10.70)	(11.11)	(17.26)	(15.33)	(17.36)

5. CONCLUSION

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.

Dans ce but, nous avons suggéré [40] l'emploi de 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 : fonctions B – splines et de Bézier.

Le présent travail a porté sur les caractéristiques des indices de rétention calculés en appliquant la technique des B – splines à 7 phénols, élués en programmation linéaire de température sur une colonne garnie de Tenax – GC modifié.

Quels que soient le taux d'imprégnation du Tenax – GC (0.5 % et 2 %) avec le liquide stationnaire SE – 30, et la vitesse de chauffe constante appliquée (3, 4 et 5 °C/min), nous avons observé que :

1°/ Les indices de rétention I_{BS}^i varient de façon monotone avec l'ordre i (+ 1 à 5) des B – splines ;

2°/ Les 2 types d'indices (I_L et I_{BS}^i , $i=2$ à 5) sont en corrélation pour une valeur $P > 0,999$;

3°/ La technique des B – splines conduit à des valeurs plus conformes avec le schéma des indices de rétention ;

4°/ Il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs moyennes I_{BS}^2 et I_L , et les dispersions autour des moyennes sont comparables ;

5°/ Il existe un effet d'intervalle pour les indices de rétention calculés par interpolation B – spline ($i > 2$).

RÉFÉRENCES

[1] Kováts E., 1958. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil I: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 41 (7), 1915-1932.

[2] Castello G. & Parodi P., 1971. A Fortran program for automatic calculation of retention indices in gas chromatography, *Chromatographia*, Vol. 4 (4), 147-155.

[3] Jaeschke A. & Rohrschneider L., 1972. Automatic standard gas chromatographic analysis with retention index determination, *Chromatographia*, Vol. 5 (6), 333-340.

[4] Hawkes S.J., 1989. Uncertainty resulting from inconstancy in the slope of the log plot of homologous series, *Chromatographia*, Vol. 28 (5-6), 237-240.

[5] Budahegyi M.V., Lombosi E.R., Lombosi T.S., Mészáros S.Y., Nyiredy S.Z., Tarján G., Timár I. & Takács J.M., 1983. Twenty-fifth anniversary of the retention index system in gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 271 (2), 213-307.

[6] Tarján G., Nyiredy S.Z., Györ M., Lombosi E.R., Lombosi T.S., Mészáros S.Y. & Takács J.M., 1989. Thirtieth anniversary of the retention index according to Kováts in gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 472, 1-92

[7] Evans M.B. & Haken J.K., 1989. Recent developments in the gas chromatographic retention index scheme. *Journal of Chromatography A*, Vol. 472, 93-127.

[8] Berezkin V.G. & Returnsky V.N., 1984. Calculation of invariant retention indices for a series of aliphatic alcohols and acetates by consideration of adsorption at the interface. *Journal of Chromatography A*, Vol. 292 (1), 9- 17.

[9] Krupčík J., Matisová E., Garaj J., Soják L. & Berezkin V.G., 1982. Contribution of adsorption to retention data in glass capillary gas chromatography part. I. Polar stationary phases. *Chromatographia*, Vol. 16 (1), 166-168.

[10] Matisová E., Krupčík J. & Garaj J., 1982. Contribution of adsorption to retention data in capillary gas chromatography part II. Non-polar stationary phases, *Chromatographia*, Vol. 16 (1), 169- 171.

[11] Orav K., Kuningas K. & Range S., 1993. A comparison of different retention index systems with unsaturated and aromatic hydrocarbons in capillary gas chromatography on PEG 20M. *Chromatographia*, Vol 37(7-8), 411-414.

[12] Castello G., 1999. Retention index system: alternative to the n-alkanes as calibration standards. *Journal of Chromatography A*, Vol. 842 (1-2), 51-64.

[13] Van den Dool H. & Kratz P., 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *Journal of Chromatography A*, Vol. 11, 463-471.

[14] Guiochon G., 1964. Retention Indices in Programmed Temperature Gas Chromatography, *Analytical Chemistry*, Vol. 36 (3), 661-663.

- [15] Habgood H.W. & Harris W.E., 1964. Retention Indices in Programmed Temperature Gas Chromatography, *Analytical Chemistry*, Vol. 36 (3), 663-665.
- [16] Saïd A.S. & Hussein F.H., 1978. The absolute retention index in chromatography. Part 1. *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 1 (5), 257-262.
- [17] Gonzalez F.R. & Nardillo A.M., 1999. Retention index in temperature-programmed gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, Vol. 842 (1-2), 29-49.
- [18] Dahlmann G., Koses H.J.R. & Oolert H.H., 1979, Multiple korrelation von retentionsindizes. *Chromatographia*, Vol. 22 (10), 665-671.
- [19] Berezkin V.G. & Returnsky V.N., 1984. Calculation of invariant retention indices for a series of aliphatic alcohols and acetates by consideration of adsorption at the interface, *Journal of Chromatography A*, Vol. 292 (1), 9-17.
- [20] Kaliszan R., 1987. Quantitative structure - chromatographic retention relationships. John Wiley & Sons, Inc. 303p.
- [21] Kaliszan R., 2007. QSRR: Quantitative structure-(chromatographic) retention relationships. *Chemical Reviews*, Vol. 107 (7), 3212-3246.
- [22] Katritzky A.R., Kuanar M., Slavov S., Hall C.D., Karelson M., Kahn I. & Dobchev D.A., 2010. Quantitative correlation of physical and chemical properties with chemical structure: Utility for prediction, *Chemical Reviews*, Vol. 110 (10), 5714-5789.
- [23] Messadi D. & Vergnaud J.M., 1979. Quick identification and analysis of plasticizers in PVC by programmed temperature gas chromatography using the best stationary phases. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 24 (5), 1215-1225.
- [24] Messadi D., Halaïmia F., Ali-Mokhnache S. & Boumahraz F., 1990. Accurate determination of retention indices in programmed temperature gas chromatography. *Chromatographia*, Vol. 29 (9-10), 429-434.
- [25] Castello G., Moretti P. & Vezzani S., 2009. Retention models for programmed gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1216 (10), 1607-1623
- [26] Knoepfel H., De Bortoli M., Peil A., Schauenburg H. & Vissers H., 1982. The determination of linear PTGC retention indices for use in environmental organics analysis. Comm. Eur. Communities EUR, 7623. *Analysis of Organic Micropollutants in Water*, Vol. 133, 99-109.
- [27] Ferchichi L. & Messadi D., 1994. Simulations de la rétention et de l'efficacité de colonne en chromatographie en phase gazeuse à température programmée: Théorie et application, *Analisis*, Vol. 22(8). 392-399.
- [28] Baaliouamer A., Boudarène I. & Méklati B.Y., 1993. Use of local Lagrange interpolation for calculation of retention indices in linear temperature - programmed gas chromatography, *Chromatographia*, Vol. 35 (1-2), 67-72.
- [29] Messadi D. & Ali-Mokhnache S., 1993. Calculation of retention indices and peak widths in temperature programmed gas-liquid chromatography. *Chromatographia*, Vol. 37 (5-6), 264-270.
- [30] Messadi D., Ferchichi L., Nouar L. & Rebbani N., 1995. Simulation of column efficiency in temperature programmed gas-liquid chromatography. *Chromatographia*, Vol. 41 (1-2), 37-42.
- [31] Golovnya R.V., Syomina L.A. & Samusenko A.L., 1997. Nonlinear variation of sorption parameters of *n*-alkane homologs in temperature-programmed gas chromatography (tpgc) and new equation for calculation of retention indices, *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 20 (11), 611-614.
- [32] Didaoui L. Touabet A. & Meklati B.Y., 1997. Comparison of mathematical methods for the calculation of retention indices at high temperature in gas chromatography, *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 20 (11), 605-610.
- [33] Zenkevitch I.G. & Ioffe. B.V., 1988. System of retention indices for a linear temperature programming regime, *Journal of Chromatography A*, Vol. 439 (2), 185-194.
- [34] Grigor'eva D.N., Golovny R.V. & Syomina L.A., 1997. An equation for the calculation of retention indices in temperature-programmed gas chromatography with allowance for the nonlinear variation of the retention parameters of *n*-alkanes, *Russian Chemical Bulletin*, Vol. 46 (2), 309-313.
- [35] Halang W.A., Langlais R. & Kluger E., 1978. Cubic spline interpolation for the calculation of retention indices in temperature-programmed gas-liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, Vol. 50 (13), 1829-1832.
- [36] Halaïmia F., Boumahraz F., Sissaoui H. & Messadi D., 1989. Calcul par interpolation non linéaire des indices de rétention des plastifiants en chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température, *Analisis*, Vol. 17 (10), 596-600.
- [37] Ferchichi L., Nouar L., Gheid A.E.H. & Messadi D., 1994. Avantages des indices de rétention calculés par interpolation spline cubique en chromatographie en phase gazeuse à température programmée, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, Vol. 103 (4), 151-156.

- [38] Lourici L., Souici M.L., Tahar A. & Messadi D., 2001. Méthode précise de calcul des indices de rétention en chromatographie gazeuse à température programmée de mélanges complexes rapportés à des séries d'homologues incomplètes, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, Vol. 11 (1), 131-138.
- [39] Lourici L., Souici M.L. & Messadi D., 1999. Méthode indépendante des propriétés locales pour le calcul des indices de rétention en Chromatographie en phase gazeuse à température programmée, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris. Série II c*, Vol. 2 (2), 107-110.
- [40] Lourici L., Souici M.L., Rebbani N. & Messadi D., 1999. Independent of local properties mathematical models for the calculation of retention indices in programmed temperatures gas chromatography, *Analisis*, Vol. 27 (3), 249-254.
- [41] Lourici L., Souici M.L. & Messadi D., 2000. Courbes de Bézier pour le calcul des indices de rétention en chromatographie gaz-liquide à température programmée, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences Paris. Série II c*, Vol. 3 (4), 309-312.
- [42] Martin P., 1984. Informatique: méthodes et application. Editions Ellipses. Paris.304p.
- [43] Harris W.E. & Habgood H.W., 1966. Programmed Temperature Gas Chromatography, ed. Wiley, New York.305p.
- [44] Démidovitch B. & Maron I., 1973. Eléments de calcul numérique. Editions Mir. Moscou.677p.
- [45] Poole C.F. & Schuette A.S., 1984. Contemporary Practice of Chromatography. Elsevier. New York. 708p.
- [46] Lourici L. & Messadi D., 2009. Méthodes non linéaires pour le calcul des indices de rétention en chromatographie gazeuse à programmation linéaire de température, *Lebanese Science Journal*, Vol. 10 (1), 77-86.
- [47] Lourici L., 2004. Contribution à l'étude des indices de rétention en chromatographie gazeuse. Thèse de Doctorat. LASEA. Université Badji Mokhtar Annaba, 2300, Algérie.
- [48] Dagnélie P., 1998. Statistique Théorique, et appliquée, Tome 1 – Statistique descriptive et base de l'inférence statistique. De Boeck et Larcier, Paris. 508p.