

18/91

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES

THESE

PRESENTEE A

L'E.N.P

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

MAGISTER EN GENIE CHIMIQUE

PAR

OUAHIDA BENHABILES

\*\*\*\*\*

CONTRIBUTION A L'ETUDE

ANALYTIQUE DE QUELQUES MONOTERPENES

PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

\*\*\*\*\*

Soutenue le novembre 1991 devant le jury :

- |                   |                                    |              |
|-------------------|------------------------------------|--------------|
| M. S.E.CHITOUR    | Professeur a l'E.N.P               | President    |
| M. R.BELABBES     | Professeur a l'E.N.P               | Rapporteur   |
| Mme S.CHARCHARI   | Maitre assistante a l'E.N.P        | Examinatrice |
| M. M.H.GUERMOUCHE | Professeur a l'U.S.T.H.B           | Examineur    |
| M. A.TOUABET      | Maitre de conference a l'U.S.T.H.B | Examineur    |

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur R.BELABBES, Professeur à l'E.N.P. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et ma profonde gratitude pour son aide constante et ses précieux conseils .

Je remercie Monsieur S.E.CHITOUR , Professeur à l'E.N.P pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à :

Madame S.CHARCHARI, Maitre assistante à l'E.N.P

Monsieur M.H.GHERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B

Monsieur A.TOUABET, Maitre de conference à l'U.S.T.H.B

pour avoir accepté de faire partie de ce jury .

Je tiens également à remercier Mr A.TOUABET pour son aide précieuse

Je ne saurais omettre M<sup>elle</sup> AREGRADJ Djamila du centre de calcul pour son apport informatique important qui m'a beaucoup servi dans ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail .

# SOMMAIRE

	Page
I N T R O D U C T I O N	1
PREMIERE PARTIE : GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	2
I- Principe général de la méthode	4
II- Chromatographie en phase gazeuse isotherme et isobare	5
II-A- Théorie de la propagation du gaz vecteur	6
II-B- Théorie de la propagation du soluté	10
III-Chromatographie en phase gazeuse avec programmation de la température	14
III-A- Principe de la méthode	14
III-B- Théorie de la méthode	14
DEUXIEME PARTIE : ANALYSE DES COMPOSES MONOTERPENIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	19
I-Travaux antérieurs	20
I-A-Indices de rétention	20
I-B-Identification des constituants d'huiles essentiellees à l'aide des indices de rétention	23
II-Appareillage chromatographique et conditions opératoires	25
II-A-Analyse sur colonne capillaire apolaire OV 101 (BP1)	26
II-B-Analyse sur colonne capillaire polaire PEG 20M (BP5)	26
III-Résultats de l'analyse	27
III-A-Analyse en programmation de température	27
III-A-1-Analyse sur colonne capillaire OV 101	27
III-A-2-Analyse sur colonne capillaire PEG 20M	37
III-B-Analyse en isotherme	46
III-B-1-Analyse sur colonne capillaire OV 101	46
III-B-2-Analyse sur colonne capillaire PEG 20M	52
III-C-Conclusion	64

	page
TROISIEME PARTIE : DETERMINATION ET INFLUENCE DU TEMPS MORT DE LA COLONNE SUR LES INDICES DE RETENTION	65
I-Méthode de détermination du temps mort	66
I-A-Méthode de mesure directe	66
I-B-Méthode itérative ou Méthode de Guardino	66
I-C-Méthodes statistiques	67
I-C-1-Méthode de Grobler et Balizs	67
I-C-2-Méthode de régression multiparamétrique aux moindres carrés	68
II-Application à deux séries de référence n-alcanes et esters méthyliques	74
III-Comparaison des différentes méthodes de calcul du temps mort appliquées à deux colonnes	79
III-A-Colonne capillaire OV 101	80
III-B-Colonne capillaire PEG 20M	81
IV-Influence du nombre d'homologues d'une même série sur le calcul du temps mort mathématique d'une colonne	82
IV-A-Colonne capillaire OV 101	83
IV-B-Colonne capillaire PEG 20M	85
V-Effet de la température sur l'estimation du temps mort	88
V-A-Colonne capillaire OV 101	88
V-B-Colonne capillaire PEG 20M	103
VI-Calcul des indices de rétention de quelques substances monoterpéniques	109
VI-A-Détermination des indices de rétention sur colonne OV 101	109
VI-B-Détermination des indices de rétention sur colonne PEG 20M	119
VII-Conclusion	124

	Page
QUATRIEME PARTIE : CALCUL DES INDICES DE RETENTION AU MOYEN D'UNE INTERPOLATION CUBIQUE LOCALE	126
I-Introduction	127
II-Principe de la méthode	127
III-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpo- lation cubique locale	129
III-A-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale, en isotherme	130
III-A-1- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire OV 101	130
III-A-2- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire PEG 20M	130
III-B-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale, en programmation de température	134
III-B-1- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire OV 101	134
III-B-2- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire PEG 20M	137
IV-Conclusion	140
Conclusion générale	141
Bibliographie	143
Annexes	

## I N T R O D U C T I O N

Le problème de la séparation et de l'analyse quantitative des constituants d'un mélange par chromatographie en phase gazeuse devient particulièrement difficile lorsque les solutés sont doués de volatilité très différente comme les huiles essentielles .

Dans l'analyse des huiles essentielles, l'utilisation des données de rétention est souvent considérée comme un artifice analytique important dans l'identification des substances ,pour pallier l'insuffisance d'étalons fort onéreux .L'échelle de rétention généralement admise est celle des indices relatifs à la série des n-alcanes ,proposée par Kovats .

Avant d'aborder l'étude de la rétention de quelques hydrocarbures monoterpéniques ,nous présentons dans une première partie ,quelques généralités relatives à la chromatographie en phase gazeuse .

La deuxième partie de l'étude portant sur l'élution de plusieurs monoterpènes ,permettra de montrer que les grandeurs de rétention sont généralement liées ,à plusieurs variables telles que température de colonne ,débit de gaz vecteur , nature de phase stationnaire ,...

Afin d'obtenir la précision requise pour la comparaison des données inter laboratoires ,nous avons jugé utile et nécessaire de travailler avec les grandeurs de rétention corrigées par la connaissance du temps mort de la colonne .Aussi ,nous sommes nous intéressés dans une troisième partie à la détermination de ce dernier .Il a fait l'objet d'une part ,d'une évaluation expérimentale en utilisant le méthane et d'autre part ,d'une estimation à l'aide de trois méthodes mathématiques ,en l'occurrence par la méthode de Guardino ,la méthode de Grobler et celle développée récemment par Touabet .

Enfin dans la dernière partie de l'étude ,un calcul d'indice de rétention des monoterpènes a été établi en utilisant la méthode d'interpolation cubique locale de Lagrange .Ces indices ont été comparés à ceux obtenus à l'aide des différentes méthodes mathématiques précitées .

# P R E M I E R E P A R T I E

## GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

	Page
I-Principe général de la méthode	4
II-Chromatographie en phase gazeuse isotherme et isobare	5
II-A-Théorie de la propagation du gaz vecteur	6
II-B-Théorie de la propagation du soluté	10
III-Chromatographie en phase gazeuse avec programmation de la température	14
III-A-Principe de la méthode	14
III-B-Théorie de la méthode	14
a-Méthode analytique	15
b-Méthode nomographique	17
c-Méthode numérique	17

C'est en 1906 que le botaniste russe Tswett en réalisant la filtration d'une solution de pigments végétaux , sur une colonne de carbonate de calcium finement divisé et au moyen d'éther de pétrole , a mis au point la première méthode physique de séparation des constituants d'un mélange , dite technique de chromatographie . Depuis , son domaine d'application s'est considérablement élargi s'étendant à présent aux mélanges les plus complexes .

En chromatographie , les échanges de matière ont lieu entre deux phases distinctes . La première est la phase stationnaire constituée par un lit fixe à grande surface spécifique , la seconde est la phase mobile constituée par un fluide qui traverse la phase stationnaire .

Initialement , on se basait soit sur la différence d'adsorption des constituants , soit sur leur différence de solubilité entre deux solvants non miscibles . La première régie par les lois d'adsorption , est appelée **chromatographie d'adsorption** quant à la seconde faisant appel au phénomène de partage elle est appelée **chromatographie de partage** .

Dans le cas de la chromatographie d'adsorption , les deux phases entre lesquelles le soluté se partage , sont d'une part , la phase mobile et d'autre part , la surface d'un solide fixe doué de propriétés sorptives .

Dans le cas de la chromatographie de partage , le soluté se distribue entre la phase mobile et un solvant liquide généralement retenu dans les interstices d'un support solide inerte, de façon à présenter une grande surface d'échange .

Lorsque la phase mobile est un gaz ou une vapeur , la chromatographie porte le nom de chromatographie en phase gazeuse .

Cette dernière technique d'analyse tant qualitative que quantitative et plus communément appelée chromatographie en phase gazeuse , a connu l'un des plus spectaculaires développements , depuis qu'elle a vu le jour en 1952 avec les premiers résultats publiés par James et Martin . /1/

C'est de cette dernière exclusivement que nous parlerons dans la suite de ce travail .

## I - Principe général de la méthode

Le processus de séparation en chromatographie en phase gazeuse se fait essentiellement dans la colonne représentée schématiquement par un tube rempli d'un solide inerte à grande surface ,imprégné d'un liquide de faible volatilité à la température d'utilisation appelé solvant ou phase liquide stationnaire .La colonne est traversée par un gaz appelé gaz vecteur ou porteur représentant la phase mobile .

Si à l'entrée de la colonne ,nous injectons un soluté à l'état de vapeur ,ce soluté sera entraîné par le gaz vecteur .En tout point de la colonne ,il s'établira un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire ,et celle subsistant dans la phase mobile . La répartition de ce soluté sera déterminée par un coefficient de partage  $k$  défini par le rapport suivant :

$$k = \frac{\text{Quantité de soluté / unité de volume de phase stationnaire}}{\text{Quantité de soluté / unité de volume de phase mobile}}$$

Ainsi ,le soluté introduit va traverser la colonne en un temps qui sera lié à son coefficient de partage .

Si dans les mêmes conditions ,nous injectons simultanément dans la colonne ,deux solutés possédant des coefficients de partage différents ,les temps mis par les deux solutés à parcourir toute la colonne seront différents ,et nous pourrons ainsi ,éventuellement les séparer . /1/

Le processus de séparation chromatographique essentiellement discontinu ,consiste donc en la séparation d'un mélange complexe dilué dans le gaz vecteur en une succession de mélanges binaires soluté - gaz vecteur .

Ce processus analytique conduit à une méthode d'analyse au sens moderne du mot ,grâce à un analyseur de mélanges binaires appelé détecteur qui complète l'installation placée à la sortie de la colonne .

Accessoirement ,on enregistre un signal constant appelé ligne de base en présence du gaz vecteur seul ,et un pic au passage de chaque soluté séparé .Le temps de chaque pic ou "temps de rétention" caractérise qualitativement la substance concernée . /2/

Par ailleurs ,cette grandeur de rétention ne doit pas être utilisée directement ,car il faut tenir compte du volume laissé libre par la phase fixe et des petits volumes supplémentaires dûs à la chambre d'injection ,au détecteur et à la tuyauterie de raccordement ,dont l'ensemble constitue le volume mort  $V_m$  .

Compte tenu de ce volume mort ,on définit la grandeur de rétention corrigée comme suit :

$$t_{R,c} = t_R - t_M \quad (1)$$

$t_M$  apparaît ainsi comme le temps de rétention d'un composé non retenu par la phase stationnaire .

Cette grandeur corrigée ou réduite suppose toujours la vitesse linéaire du gaz vecteur  $U_x$  dans la colonne égale en tout point de celle ci.Ceci n'est pas réalisé dans le cas des colonnes à remplissage notamment ,où il s'établit un gradient de vitesse lié à la perte de charge et à la compressibilité du gaz vecteur caractérisée par le facteur de James  $j./3/$

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s) - 1} \quad (2)$$

avec  $P_e$  : Pression d'entrée

$P_s$  : Pression de sortie

## II — Chromatographie en phase gazeuse isotherme et isobare

La chromatographie est dite isotherme et isobare lorsque la température de la colonne et le débit du gaz vecteur à la sortie de celle — ci sont invariables ,pendant toute la durée de l'analyse .

La chromatographie implique nécessairement l'existence d'un gradient de pression le long de la colonne .Cependant ,dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse ,la phase mobile est compressible selon une loi de variation que l'on peut admettre correspondant à la loi de Boyle Mariotte ; ainsi les valeurs de la pression et de la vitesse linéaire du gaz vecteur varient le long de la colonne .

Comme il n'est possible de mesurer la pression qu'à l'entrée et à la sortie de la colonne, il est préconisé de calculer la valeur moyenne de ces grandeurs à partir de leur loi de variation. /3/

Pour étudier la propagation d'un soluté dans une colonne, il faut considérer le fait qu'il existe deux variables : l'espace parcouru par le soluté et le temps nécessaire à ce même soluté pour le parcourir. Aussi, présenterons nous la théorie générale concernant la propagation du gaz vecteur et du soluté. /3/

## II — A Théorie de la propagation du gaz vecteur

Pour établir la théorie de la propagation du gaz vecteur dans une colonne, il est nécessaire de formuler des hypothèses simplificatrices ; celles-ci sont les suivantes :

1 - La propagation du gaz vecteur a lieu de façon unidirectionnelle et est considérée comme un phénomène macroscopique .

2 - Le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait et sa compressibilité obéit à la loi de Boyle Mariotte .

3 - Le régime de l'écoulement est laminaire et la valeur de la vitesse linéaire du gaz  $U_x$  est définie par la loi de Darcy.

4 - Le régime de propagation du gaz vecteur est stationnaire.

5 - Le gaz vecteur est inerte et ne forme pas de solution avec le solvant. /3/

Dans une colonne de longueur  $L$  et de section laissée libre au gaz  $a$ , la vitesse du gaz  $U_x$  à l'abscisse  $x$  de la colonne est donnée par la relation de Darcy :

$$U_x = \frac{K}{\eta} \frac{dp}{dx} \quad (3)$$

dans laquelle  $\eta$  est la viscosité dynamique du gaz vecteur ,  
 K la perméabilité de la colonne et  $dp/dx$  le gradient de  
 pression du gaz .La valeur négative provient du fait que le  
 sens de la vitesse d'écoulement et celui du gradient de  
 pression sont opposés .

Soient  $P_e$  et  $P_s$  ,et  $U_e$  et  $U_s$  respectivement les pressions  
 et les vitesses du gaz vecteur relatives à l'entrée et à  
 la sortie de la colonne ,la loi de Boyle, Mariotte s'écrit :

$$a.U_e.P_e = a.U_s.P_s = a.U_x.P_x$$

soit encore :

$$U_x = \frac{U_s . P_s}{P_x} = \frac{U_e . P_e}{P_x} \quad (4)$$

où  $P_x$  et  $U_x$  représentent la pression et la vitesse du gaz  
 vecteur à l'abscisse x de la colonne . /1/

La combinaison des relations (3) et (4) conduit à l'équation  
 différentielle (5) :

$$dx = - \frac{K}{\eta} \frac{1}{U_s . P_s} P_x dP \quad (5)$$

L'intégration de cette équation entre d'une part, 0 et L et  
 entre  $P_e$  et  $P_s$  et d'autre part ,entre 0 et x et entre  $P_e$  et  
 $P_x$  ,donne les équations (6) et (7) .

$$\frac{1}{2} (P_s^2 - P_e^2) = - \frac{\eta}{K} U_s . P_s . L \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} (P_x^2 - P_e^2) = - \frac{\eta}{K} U_s . P_s . x \quad (7)$$

En faisant le rapport des deux relations précédentes , on  
 obtient :

$$\frac{P_x^2 - P_e^2}{P_s^2 - P_e^2} = \frac{x}{L} \quad (8)$$

La valeur de la pression du gaz vecteur à une abscisse relative  $x/L$  de la colonne s'écrira donc avec les hypothèses formulées :

$$P_x = \left[ P_e^2 - \frac{x}{L} (P_e^2 - P_s^2) \right]^{1/2} \quad (9)$$

Par ailleurs, sachant selon la loi de Boyle Mariotte, que la vitesse linéaire est inversement proportionnelle à la pression, nous obtenons à partir de l'équation (9) l'expression de la vitesse linéaire en fonction de l'abscisse  $x$  de la colonne :

$$U_x = \left[ U_e^{-2} - \frac{x}{L} (U_e^{-2} - U_s^{-2}) \right]^{-1/2} \quad (10)$$

Un des intérêts essentiels des relations (9) et (10) est de permettre de calculer les valeurs moyennes de la pression et de la vitesse linéaire du gaz vecteur. Ces dernières s'expriment ainsi :

$$\bar{P}_x = \frac{\int_0^L P_x dx}{\int_0^L dx} = \frac{\int_0^L P_x dx}{L} \quad (11)$$

$$\bar{U}_x = \frac{\int_0^L U_x dx}{\int_0^L dx} = \frac{\int_0^L U_x dx}{L} \quad (12)$$

En remplaçant respectivement dans les équations (11) et (12)  $P_x$  par son expression de l'équation (9) et  $U_x$  par celle de l'équation (10), nous obtenons après intégration les valeurs moyennes de la pression (13) et de la vitesse du gaz vecteur (14) dans la colonne :

$$\bar{P}_x = \frac{2}{3} P_s \frac{(P_e / P_s)^3 - 1}{(P_e / P_s)^2 - 1} \quad (13)$$

$$\bar{U}_x = \frac{2 U_e \cdot U_s}{U_e + U_s} \quad (14)$$

Il est intéressant de déterminer la valeur du temps de séjour d'une molécule de gaz vecteur  $t_{gv}$  dans la colonne. En effet, à l'abscisse  $x$  et au temps  $t$ , la vitesse linéaire du gaz vecteur s'écrit :

$$U_{x,T} = \frac{dx}{dt} \quad (15)$$

Compte tenu des relations (3), (4) et (9), le temps mis par le gaz vecteur pour parcourir toute la longueur de la colonne à la température  $T$  choisie sera donnée par la relation (16) :

$$t_{gv,T} = \frac{1}{U_{s,T} P_s} \int_0^L P_x dx \quad (16)$$

qui après intégration deviendra :

$$t_{gv,T} = \frac{2}{3} \frac{L}{U_{s,T} P_s} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2} \quad (17)$$

ou encore ,

$$t_{gv,T} = \frac{4}{3} \frac{\eta_T}{K} L^2 \frac{P_e^3 - P_s^3}{(P_e^2 - P_s^2)^2} \quad (18)$$

Nous remarquons que l'équation qui est à l'origine de l'étude de la propagation du gaz vecteur est la relation de Darcy .Ainsi ,le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne est pour une pression d'entrée  $P_e$  donnée , proportionnel au coefficient de viscosité  $\eta$  du gaz et au carré de la longueur de la colonne .  
De même que pour une colonne et un gaz vecteur déterminés ,le temps de rétention  $t_{gv,T}$  varie avec  $P_e$  ,selon la relation (17) . /1/

## II - B - Théorie de la propagation du soluté

Là aussi un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont à formuler pour présenter la théorie de la rétention .Ces hypothèses sont les suivantes :

1 - L'équilibre thermodynamique de l'interaction soluté-solvant est toujours atteint et à tout instant .

2 - La solution est infiniment diluée et la concentration du soluté est très faible dans la phase gazeuse .  
Ainsi ,les solutions obéissent à la loi de Henry et le coefficient d'activité de la solution ne dépend pas de la concentration du soluté .

3 - La vapeur du soluté et le gaz vecteur se comportent comme des gaz parfaits .

4 - La tension de vapeur du soluté varie très peu avec la pression extérieure . /3/

En tout point  $x$  de la colonne, le facteur de rétention ou la probabilité de présence d'une molécule de soluté dans la phase gazeuse est  $R_f$ .  
La probabilité complémentaire  $1-R_f$  représente la probabilité de présence de cette molécule dans la solution.

Les concentrations locales du soluté dans les deux phases varient avec l'abscisse  $x$ , mais leur rapport demeure constant. Le rapport des probabilités de présence du soluté dans les deux phases est donc égal à :

$$\frac{1 - R_f}{R_f} = k \frac{V_l}{V_{gv}} \quad (19)$$

$V_l$  et  $V_{gv}$  étant les volumes de la colonne occupés respectivement par la phase liquide et par la phase gazeuse, et  $k$  le coefficient de partage.

En considérant le fait que le temps de séjour du soluté dans une phase est proportionnel à sa probabilité de présence dans cette phase, on obtient : /1/

$$\frac{t_R - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{1 - R_f}{R_f} = k \frac{V_l}{V_{gv}} \quad (20)$$

Pour une solution très diluée et une concentration du soluté très faible dans la phase gazeuse,  $k$  peut s'écrire :

$$k = \frac{X_l (n_l + n'_l)}{X_g (n_g + n'_g)} = \frac{X_l n'_l}{X_g n'_g} \quad (21)$$

avec  $X_l$  et  $X_g$  fractions molaires du soluté respectivement dans les phases liquide et gazeuse ;

-  $n_l$  et  $n'_l$  nombre de moles de soluté et de solvant situées dans l'unité de volume de solution.

-  $n_g$  et  $n'_g$  nombre de moles de soluté et de gaz vecteur situées dans l'unité de volume de phase gazeuse, à l'abscisse  $x$  et à la pression  $P_x$ .

En vertu de l'hypothèse selon laquelle l'équilibre d'interaction soluté solvant est atteint à tout moment, nous pouvons écrire l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans les deux phases. Et ainsi déduire l'enthalpie libre de vaporisation  $\Delta G_v$  du soluté en solution, dans les conditions de température et de pression T et P.

$$\Delta G_v = RT \lg \frac{X_1}{X_g} \gamma_1 \quad (22)$$

où R est la Constante des gaz parfaits et  $\gamma_1$  le Coefficient d'activité du soluté en solution dans le solvant.

En tenant compte de l'équation (22), le coefficient de partage k s'écrira :

$$k = \frac{n'_1}{n'_g} \frac{1}{\gamma_1} \exp \frac{\Delta G_v}{RT} \quad (23)$$

En reportant cette valeur de k dans la relation (20), il vient :

$$\frac{t_R - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{V_1}{V_{gv}} \frac{n'_1}{n'_g} \frac{1}{\gamma_1} \exp \frac{\Delta G_v}{RT} \quad (24)$$

Les produits  $n'_1 V_1$  et  $n'_g V_{gv}$  représentent les nombres de moles de solvant et de gaz vecteur situées dans la colonne, nous les désignerons par  $N_1$  et  $N_g$ .

Nous aurons donc pour une température et une pression données :

$$\frac{t_R - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{N_1}{N_g} \frac{1}{\gamma_1} \exp \frac{\Delta G_v}{RT} \quad (25)$$

En considérant les conditions standards , la relation (25), deviendra l'équation fondamentale du temps de séjour du soluté dans la phase stationnaire .

$$\frac{t_R - t_{gv}}{t_{gv}} = \frac{N_1}{N^{\circ}g} \frac{1}{\gamma_1} \exp \frac{\Delta G^{\circ}v}{RT} \quad (26)$$

où  $N^{\circ}g$  est le nombre de moles du gaz vecteur dans la colonne , sous une pression de une atmosphère à la température T et  $\Delta G^{\circ}v$  l'enthalpie libre molaire standard de vaporisation du soluté en solution avec le solvant à la même température T . Dans le cas où la solution liquide est idéale , le coefficient d'activité  $\gamma_1$  tend vers l'unité , on a alors :

$$t_R - t_{gv} = t_{gv} \frac{N_1}{N^{\circ}g} \exp \frac{\Delta G^{\circ}v}{RT} \quad (27)$$

Or l'enthalpie libre standard de vaporisation  $\Delta G^{\circ}v$  des alcanes normaux varie de façon sensiblement linéaire avec le nombre Z d'atomes de carbone , ceci explique donc la relation linéaire entre le logarithme du temps de rétention réduit ou corrigé et le nombre Z ./3/

$$\text{Lg}(t_R - t_{gv}) = b.Z + c \quad (28)$$

Cette relation s'applique d'une façon générale , pour toutes séries homologues , et Kovats l'utilisa pour définir un système très général constituant une échelle de référence , dans lequel tout soluté peut être repéré par rapport à deux paraffines normales l'encadrant sur le chromatogramme . Ainsi , pour un soluté quelconque , la connaissance de son temps de rétention permet de déterminer , par interpolation sur cette droite , un nombre d'atomes de carbone hypothétique appelé indice de rétention égal à 100 fois le nombre d'atomes de carbone réel. Chaque soluté peut donc être classé par rapport aux alcanes normaux , et défini par son indice de rétention ./1/

### III - chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température .

La chromatographie en phase gazeuse isotherme possède entre autre avantage celui de la reproductibilité mais se révèle impuissante devant l'analyse d'un mélange de constituants doués de volatilité très différente .En effet ,avec une basse température ,les constituants volatils sont bien séparés et les pics des solutés les moins volatils sortent de la colonne avec des temps très longs et de façon très aplatis .En revanche ,si la température est élevée et convient bien pour les solutés peu volatils ,les solutés très volatils sortent très vite et sont mal séparés.

Pour résoudre ce problème ,l'une des méthodes permettant de pallier cet inconvénient est la chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température .

#### III - A - Principe de la méthode

Griffiths ,James et Phillips /1/ ont développé et appliqué cette idée ,en élevant progressivement la température de la colonne pendant l'analyse ,ils notèrent un gain de temps appréciable pour la rétention .

La méthode permet d'autre part ,un accroissement de l'efficacité de la colonne et un affinement des pics ,surtout dans le cas des substances peu volatiles .

#### III - B - Théorie de la méthode

La vitesse de propagation du soluté ,à une distance X de l'entrée de la colonne ,est égale à :

$$\frac{dX}{dt} = U_X R_f \quad (29)$$

où  $U_X$  est la vitesse linéaire de propagation du gaz vecteur et  $R_f$  le facteur de rétention du soluté .

Compte tenu de l'équation (20) ,la relation (29) devient :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{U_X t_{gv}}{t_{R,T}} = \frac{L}{t_{R,T}} \quad (30)$$

Si la vitesse d'élévation de la température  $r$  est constante, la température  $T$  de la colonne au temps  $t$  est définie par la relation :

$$T = T_0 + rt \quad (31)$$

L'équation différentielle (30) devient :

$$rdX = \frac{L}{t_{R,T}} dT \quad (32)$$

Son intégration ,entre l'entrée et la sortie de la colonne , conduit à la relation :

$$r = \int_{T_0}^{T_r} \frac{dT}{t_{R,T}} \quad (33)$$

où  $T_0$  est la température initiale à l'injection des solutés et  $T_R$  la température de rétention du soluté .

Le calcul de la température de rétention permet de déterminer aisément le temps de rétention du soluté , par la relation (31) .

$$t_R = \frac{T_R - T_0}{r} \quad (34)$$

La résolution de l'équation (33) n'est pas immédiate et nécessite l'emploi de différentes méthodes de calcul qu'ont mises au point de nombreux chercheurs .  
Chovin /1/ a résumé les différentes méthodes utilisées .

#### a - Méthode analytique

Sans entrer dans le détail des calculs , nous essaierons de donner l'essentiel de la méthode .

Le point de départ de toutes les méthodes est l'équation (33) qui est exprimée sous la forme thermodynamique suivante :

$$r \cdot t_{gv} \frac{N_1}{N^{\circ}gv} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta S^{\circ}_{v,T}}}{R}\right) = \int_{T_0}^{T_R} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}}{RT}\right) dT \quad (35)$$

Giddings /1/ a résolu cette équation de façon mathématique, en admettant que  $\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}$  et  $\overline{\Delta S^{\circ}_{v,T}}$  ne variaient pas avec la température.

Rowan /1/ reprenant cette équation (35) après le changement de variable :  $X = \frac{\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}}{RT}$ , l'a résolue de façon numérique pour de

nombreuses valeurs de  $(X_0 - X_R)$ , soit :

$$\frac{\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_R} \right) \text{ à différentes valeurs de } X_0.$$

Ces calculs permettent de tracer un réseau de courbes, avec en ordonnées les valeurs calculées de l'intégrale, et en abscisses les valeurs de

$$\frac{\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_R} \right)$$

Les mesures isothermes permettent de calculer le premier membre de l'équation (35). Il est alors possible de déterminer la température de rétention  $T_R$ , en utilisant le réseau de courbes tracées.

De nouveau, Rowan a proposé une approximation pour l'équation (35) qui s'écrirait :

$$r \cdot t_{gv} \frac{N_1}{N_g} \frac{R}{\overline{\Delta H^{\circ}_{v,T}}} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta S^{\circ}_{v,T}}}{R}\right) = e^{-X_r} f(X_r) - e^{-X_0} f(X_0) \quad (36)$$

avec  $f(X_i) = \exp(C_0 + C_1 X_i^{1/2} + C_2 X_i)$

où  $C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes.

Il devient alors possible de calculer  $X_R$  et donc la température de rétention  $T_R$  .

Ces deux méthodes nécessitent une analyse à débit constant indépendant de la température  $T$  , ce qui n'est pas effectivement réalisé en programmation de température .

#### b - Méthode nomographique

Golay ,Ettre et Norem /1/ ont évité la contrainte des autres méthodes ,c'est à dire le maintien du débit constant .En faisant fonctionner la colonne à perte de charge constante ,le gradient de pression à une distance  $X$  de l'entrée de la colonne restant constant dans le temps ,ceci leur permet d'écrire la vitesse du gaz vecteur sous la forme :

$$U(X,T) = U(X,T_0)f(T) \quad (37)$$

où  $U(X,T_0)$  est la vitesse du gaz vecteur à la distance  $X$  et à la température de référence  $T_0$  ,et  $f(T)$  une fonction inverse de celle représentant la variation de la viscosité du gaz vecteur avec la température .

$$\frac{\eta_T}{\eta_{T_0}} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{0.7} \quad (38)$$

Munis de ces relations ,les auteurs ont pu tracer des diagrammes ,en introduisant la grandeur "température paramétrique". Les diagrammes tracés permettent la lecture directe de la température de rétention .

#### c - Méthode numérique

Cette méthode mise au point par Abdeddaim ,Granger ,Vergnaud /1/ est proche de la méthode analytique déjà citée .Elle permet le calcul de la température de rétention du soluté en utilisant une méthode d'intégration numérique .

En combinant l'équation résultant de la relation (27) :

$$\text{Lg} \frac{t_R - t_{gv}}{t_{gv}} = \text{Lg} \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right) = \text{Lg} A + \frac{\Delta H^{\circ}_v}{RT} \quad (39)$$

où 
$$A = \frac{N_l}{N_g} \exp \left( - \frac{\Delta S^{\circ}_v}{R} \right)$$

et l'équation (29) on obtient :

$$\frac{dX}{U_X} = \frac{1}{r} \left[ \frac{dT}{1 + A \exp \frac{\Delta H^{\circ}_v}{RT}} \right] \quad (40)$$

L'intégration de cette relation entre 0 et L ,et respectivement  $T_0$  et  $T_R$  donne :

$$r \cdot t_{gv} = \int_{T_0}^{T_R} \frac{dT}{1 + A \exp \frac{\Delta H^{\circ}_v}{RT}} \quad (41)$$

Lors de la programmation de la température ,le temps de rétention du gaz vecteur ne demeure pas constant .Sa variation avec la température et d'après la relation (18) ,est identique à celle de la viscosité du gaz exprimée par la relation (38) .

En introduisant cette variation dans l'équation (38) on est conduit à :

$$r \cdot t_{gv} T_0 (T_0)^{-0.7} = \int_{T_0}^{T_R} \frac{T^{-0.7}}{1 + A \exp \frac{\Delta H^{\circ}_v}{RT}} dT \quad (42)$$

Connaissant les différents paramètres présents dans cette relation on peut ,par une méthode d'intégration numérique obtenir la valeur de la température de rétention.

## DEUXIEME PARTIE

### ANALYSE DES COMPOSES MONOTERPENIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZUEUSE

	Page
I-Travaux antérieurs	20
I-A-Indices de rétention	20
I-B-Identification des constituants d'huiles essentiels à l'aide des indices de rétention	23
II-Appareillage chromatographique et conditions opératoires	25
II-A-Analyse sur colonne capillaire apolaire OV 101	26
II-B-Analyse sur colonne capillaire polaire PEG 20M	26
III-Résultats de l'analyse	27
III-A-Analyse en programmation de température	27
III-A-1-Analyse sur colonne capillaire OV 101	27
III-A-2-Analyse sur colonne capillaire PEG 20M	37
III-B-Analyse en isotherme	46
III-B-1-Analyse sur colonne capillaire OV 101	46
III-B-2-Analyse sur colonne capillaire PEG 20M	52
III-C-Conclusion	64

Il est toujours difficile ,pour une technique dont l'évolution a été très rapide ,d'embrasser à un instant donné les différents domaines qu'elle recouvre et d'en définir des perspectives nouvelles .Cela nous paraît particulièrement vrai pour la chromatographie en phase gazeuse dont le développement s'est poursuivi depuis une trentaine d'années .

Dans l'analyse des produits naturels et notamment des huiles essentielles et arômes ,l'utilisation des données de rétention est souvent considérée comme un artifice analytique important dans le choix des conditions opératoires et l'identification des substances .

Dans ce contexte ,et avant d'entreprendre l'établissement et la mise au point des meilleures conditions analytiques pour l'étude des terpènes hydrocarbonés et oxygénés ,à l'aide des indices de rétention ,nous tâcherons de faire le point sur les travaux antérieurs .

## I - Travaux antérieurs

Le suivi des travaux scientifiques déjà menés sur les indices de rétention ,la prise en compte de l'évolution des méthodes d'analyse constituent autant d'éléments déterminants à cette recherche bibliographique .

### I - A - Indices de rétention

Dans l'étude des huiles essentielles ,l'analyse qualitative est toujours indispensable ,car une fois la séparation des constituants effectuée ,nous devons procéder à leur identification ,c'est à dire mettre un nom sur chacun des pics du chromatogramme .

Généralement l'identification se fait soit par comparaison avec des étalons témoins ,soit par les grandeurs de rétention .

Ainsi et pour pallier l'insuffisance d'étalons souvent fort onéreux ,Kovats en 1958 ,a pensé à établir une comparaison par rapport à deux hydrocarbures paraffiniques normaux dont les pics encadrent celui du soluté et ,en principe il se trouvera toujours des pics voisins du soluté aussi lourd que soit ce dernier .

En isotherme ,si le soluté x est analysé dans les mêmes conditions chromatographiques que l'échelle des n-paraffines son indice de rétention  $I_x$  peut être calculé par la formule suivante :/2/

$$I_x = 100 Z + 100 \frac{\text{Lg}(t_{R,x} / t_{R,Z})}{\text{Lg}(t_{R,Z+1} / t_{R,Z})} \quad (43)$$

où  $t_{R,Z}$  désigne le temps de rétention de la n-paraffine dont le pic sort immédiatement avant celui du soluté et dont le nombre d'atomes de carbone est Z, et  $t_{R,Z+1}$  le temps de rétention de la n-paraffine à (Z + 1) atomes de carbone, sortant immédiatement après le soluté.

Pour éviter les valeurs décimales, Kovats /2/ a multiplié par 100 toutes les valeurs de Z, c'est à dire que par définition quelle que soit la colonne utilisée et la température, l'indice de rétention d'une paraffine normale est égal à 100 fois son nombre d'atomes de carbone.

Ainsi, Kovats en utilisant son équation pensait résoudre le problème de l'identification des constituants d'un mélange, puisque selon lui cette identification est indépendante des conditions opératoires. Cependant lorsqu'on travaille dans le domaine des huiles essentielles, la programmation de température est toujours préconisée aussi est-il utile de faire appel à l'équation de Van den Dool /4/ qui généralise l'indice de rétention à l'élution par chromatographie avec programmation linéaire de température en ré écrivant l'équation /43/ comme suit :

$$I_{\text{prog}} = 100Z + 100i \frac{X - M(Z)}{M(Z+1) - M(Z)} \quad (44)$$

Ainsi, en programmation de température, les termes X,  $M(Z)$  et  $M(Z+1)$  sont substitués par la température de rétention ou le temps de rétention réduit.

Bien que le système d'indice de rétention soit basé sur la série des n-paraffines, il est souvent utile d'avoir une seconde référence. Si les indices de rétention de la seconde série sont connus, les valeurs obtenues dans le second système peuvent être converties dans le système des indices de rétention standard, en utilisant l'équation :

$$I = I_M(Z) + \frac{[S(x) - S_M(Z)] [I_M(Z+i) - I_M(Z)]}{100 i} \quad (45)$$

avec :

S : Indice de rétention par rapport à la deuxième série de référence .

$I_M(Z)$  et  $I_M(Z+i)$  : Indices de rétention de la deuxième série de référence par rapport à la série n-alcane avec Z et (Z+i) atomes de carbone .

i : Différence du nombre d'atomes de carbone de la série de référence .

Dans son étude ,Van den Dool propose comme seconde référence la série des esters éthyliques des n acides gras .Dans ce cas pour chaque ester éthylique l'indice S sera égal à  $S = 100(n-2)$  .

L'équation de Van den Dool a été acceptée comme étant une définition fondamentale de l'indice de rétention en programmation de température ,cependant selon TianSang /5/ ,il existe trois points faibles dans cette définition .

a - L'équation est basée sur une relation linéaire entre la température de rétention ( $T_R$ ) et le nombre d'atomes de carbone des n-alcane sous des conditions de programmation linéaire de température .Or ,comme il a été noté par Harris et Habgood cette relation linéaire est moins régulière et moins extensive .

b - Cette équation n'est applicable que dans le cas d'une programmation linéaire de température sans paliers isothermes .

c - Cette équation n'est pas en relation directe avec celle de Kovats , $I_x$  .Ainsi ,en corrélant  $I_{prog}$  avec  $I_x$  plusieurs anomalies ont été trouvées .

Bartu et Wicar /6/ ont montré que la température de la colonne en isotherme est supposée égale à celle du four ,par contre en programmation de température ,la température de colonne est plus basse que celle du four ;ainsi la différence entre ces deux températures est toujours variable .Donc ,en programmation de température ,la variable la plus importante qu'il faut prendre en considération est la température de rétention ( $T_R$ ) qui est très difficile à déterminer de façon précise .En effet ,plusieurs travaux ont été élaborés pour faciliter le calcul de la température de rétention .

Ainsi ,Gidding /7/ a introduit la notion de température équivalente qui est égale à  $0.92T_R$  .Quant à Guiochon /8/ ,il a montré qu'il existe une assez grande correspondance entre les indices de rétention en programmation de température et les indices en isotherme à  $T = T_R - 20$  .

Lee et Taylor /9/ ont montré que la température équivalente est mieux approximée par une moyenne harmonique entre la température de rétention et la température initiale.

$$T_{eq} = 2 T_R T_0 / (T_R + T_0)$$

Aussi ,plusieurs travaux ont été menés pour la détermination des indices de rétention en programmation de température /10 - 19/ .Il apparaît que le développement des procédures pour le calcul des paramètres de la programmation de température à partir des données isothermes devient un objectif à atteindre .

#### I - B - Identification des constituants d'huiles essentielles à l'aide des indices de rétention

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'analyse des huiles essentielles .Parmi ces travaux ,on peut citer ceux de Badjah Hadj Ahmed ,Van den Dool ,Swigar et Sylverstein \*

Les résultats obtenus par ces auteurs sont regroupés dans le tableau I

D'après l'étude menée par Badjah Hadj Ahmed /20/ ,la détermination des indices de rétention permet de mettre en évidence les différents effets qui s'exercent ,tels que le type de squelette ,la nature et la position du groupement fonctionnel et la stéréochimie . L'influence de la température est également très importante dans ce type d'analyse ,puisqu'elle permet de trouver les meilleures conditions de séparation .Elle fait aussi apparaître certaines inversions de pics qui s'observent en programmation de température et qui peuvent être source de confusion dans les identifications .

Dans la série des composés monoterpéniques Badjah Hadj Ahmed fait ressortir deux résultats importants :

Dans le domaine de polarité considéré et pour une fonction donnée ,la rétention diminue lorsque le nombre de cycles de la molécule augmente .

L'effet de la température sur la rétention s'atténue en passant d'une structure bicyclique à une structure aliphatique .

Ainsi cette recherche bibliographique a permis de mettre en évidence la dépendance de l'indice de rétention des conditions opératoires ,telles que nature chimique de la substance examinée nature de la phase stationnaire et température de la colonne .

Aussi ,afin de contribuer à l'identification de certains constituants des huiles essentielles et de constituer par la même ,une bibliothèque de données de rétention ,nous avons repris dans le cadre de ce travail ,l'étude systématique de quelques monoterpènes élus dans des conditions opératoires différentes ,en utilisant l'appareillage chromatographique suivant .

**Tableau I** : Indices de rétention de quelques composés monoterpéniques observés par divers auteurs .

C o m p o s é s	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>
β-pinène	976(92°C)	988(90°C)	1123
Camphène	947(82°C)	948(80°C)	1085
P-cymène		1015(90°C)	1273
△3-Carène	1005(82°C)	1000(80°C)	1160
α-Terpinène		1015(100°C)	1190
γ-Terpinène	1053(103°C)	1053(100°C)	1250
Limonène	1027(103°C)	1022(85°C)	1208
α-Phellandrène	1000(92°C)	1000(90°C)	1177
Citronellène		946(90°C)	
Acétate de Néryle		1343(135°C)	1720
Acétate de Géranyle		1361(135°C)	1751
Néral	1222(124°C)	1220(120°C)	1681
Géranial	1249(124°C)	1260(120°C)	1730
Linalol		1086(90°C)	1527
Nérol	1218(124°C)	1218(120°C)	1790
Géraniol		1237(120°C)	1819
Terpinéol		1177(115°C)	1688
Menthone	1143(113°C)	1140(115°C)	1480

I<sub>1</sub> : Indices de Kovats obtenus sur colonne capillaire OV 101 et rapportés par Badjah Hadj Ahmed ./20/

I<sub>2</sub> : Indices de Kovats obtenus sur colonne analytique 5% d'OV 101 et rapportés par Swigar et Silverstein ./21/

I<sub>3</sub> : Indices de Kovats rapportés par Van den Dool et obtenus sur colonne analytique 20% de PEG 20M en programmation de température de 80°C à 200 °C à raison de 2 ou 3 °C/mn ./22/

## II — Appareillage chromatographique et conditions opératoires

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est un chromatographe Pye Unicam série 304 muni d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un injecteur sans diviseur d'entrée type Grob conçu pour minimiser les traînées de pic et les erreurs quantitatives associées à l'injection avec diviseur et d'un enregistreur intégrateur électronique Pye Unicam PU4810 computing integrator philips .

Deux colonnes capillaires ont été utilisées dont les caractéristiques sont reportées dans le **tableau II** ci dessous résumant les conditions opératoires générales .

**Tableau II** : Conditions opératoires générales chromatographiques

Caractéristiques	Colonne PEG20M (BP5)	Colonne OV101 (BP1)
Nature de la colonne	Silice fondue	Silice fondue gainée d'aluminium
Longueur	25m	25m
Diamètre intérieur	0.32mm	0.22mm
Diamètre extérieur	0.45 mm	0.33 mm
Phase stationnaire	Polyéthylène glycol 20M	100% Silice méthylée
Epaisseur du film	0.21 $\mu$ m	0.25 $\mu$ m
Gaz vecteur	Helium	Helium
Pression d'entrée du gaz vecteur	10 psi	15 psi
Débit du gaz vecteur	2 ml/mn	2 ml/mn
T injecteur	200 °C	300 °C
T Détecteur	300 °C	350 °C

Comme les huiles essentielles renferment de nombreux constituants qui diffèrent par leurs volatilité, polarité et concentration, il est alors très difficile de choisir une température de colonne et de faire l'analyse sur une seule colonne. Aussi une série d'analyses a été effectuée sur deux colonnes capillaires de polarités différentes, afin d'aboutir à un mode opératoire de séparation donnant satisfaction .

## II - A - Analyse sur colonne capillaire apolaire OV101 (BP1)

Les Solutés analysés sont les suivants :

n - alcanes de référence :(n-octane au n-pentadécane , produits Riedel , purs pour analyse) , étalons appartenant à la famille des monoterpènes ( $\beta$ -pinène , Camphène , p-cymène ,  $\Delta_3$ -carène  $\alpha$ -terpinène ,  $\nu$ -terpinène , Limonène ,  $\alpha$ -phellandrène , Citronellène Acétate de géranyle , Acétate de néryle , Géraniol , Néral , Linalol Géraniol , Nérol , Terpinéol , Menthone et Eucalyptol , produits Riedel )

Des essais préliminaires d'analyse ont été effectués à de basses températures /23/ ; aussi l'examen critique des chromatogrammes obtenus nous a conduit au choix des températures suivantes :

### En isotherme :

Les températures vont de 100 à 165°C par intervalle de 5 et 10°C soit :

100 °C - 120 °C - 130 °C - 140 °C - 145 °C - 150 °C - 155 °C - 160 °C et 165 °C .

### En programmation linéaire de température :

Les températures choisies sont de 100 °C à 200 °C à raison de 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 et 10 °C/mn .

## II - B - Analyse sur colonne capillaire polaire PEG20M (BP5)

Les solutés analysés appartiennent respectivement à :

La série de référence (1) : du n-octane au nonadécane (produits Riedel)

La série de référence (2) : esters méthylique du n-octane au n-tétradécane (produits Riedel)

La série des composés monoterpéniques cités ci-dessus

De la même manière que précédemment les températures de colonne ont été choisies , à l'issue de nombreux essais préliminaires .

Elles s'établissent comme suit :

### En isotherme :

Les températures balayent l'intervalle de 75 à 160 °C soit : 75 - 85 - 95 - 120 - 130 - 140 - 150 et 160 °C .

### En programmation linéaire de température .

Les températures vont de 100°C à 200°C à raison de 2 , 4 , 6 et 8 °C/mn .

Les chromatogrammes de quelques monoterpènes, sont donnés en annexe II

## III - Résultats de l'analyse

D'après les relations (27 et 28) développées dans la partie théorique , on comprend pourquoi il est difficile de réunir sur un même chromatogramme les pics d'un mélange de solutés doués de volatilités très différentes (cas des huiles essentielles). Aux solutés les plus volatils ( $\Delta G^{\circ}_v$  le plus faible) , il correspond un temps de rétention trop court , aux solutés les moins volatils ( $\Delta G^{\circ}_v$  le plus élevé ) , il correspond un temps de rétention trop grand ; ceci constitue donc une limite de la chromatographie isotherme .

Pour pallier ces inconvénients , la chromatographie avec programmation linéaire de température a été proposée avec pour but , soit de diminuer le temps d'analyse , soit d'augmenter l'efficacité de séparation des solutés ou soit encore de réaliser les deux à la fois .

### III - A - Analyse en programmation linéaire de température

#### III - A - 1 Analyse sur colonne capillaire OV101 (BP1)

Dix neuf hydrocarbures monoterpéniques ont été injectés dans les mêmes conditions opératoires que les hydrocarbures de référence pour les différentes programmations linéaires de températures

Les résultats obtenus pour la série de référence des n-alcanes du C<sub>8</sub> à 15 en évaluant leurs temps et leurs températures de rétention sont reportés en **annexe III-1**.

Par ailleurs , les indices de rétention des monoterpènes ont été déterminés à l'aide de l'équation (46) de Van den Dool .

$$I_X \text{ pro} = 100 n + 100 \frac{T_{R,X} - T_{R,Z}}{T_{R,Z+1} - T_{R,Z}} \quad (46)$$

$$\text{et } T_R = T_0 + r t_R$$

où  $T_0$ ,  $r$  et  $t_R$  désignent respectivement la température initiale de la colonne en °C le gradient de température en °C/mn et le temps de rétention en mn .

L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le **tableau III** où sont reportés les temps , températures et indices de rétention des différents monoterpènes .

**Tableau III** : Temps, températures et indices de rétention des différents monoterpènes élués sur colonne capillaire ov 101, pour différentes valeurs de r, en programmation linéaire de température avec  $T_0 = 100^\circ\text{C}$

Composés	2			3			4		
	$r$ ( $^\circ\text{C}/\text{mn}$ )	$t_R$ (mn)	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	$I_{\text{prog}}$	$t_R$ (mn)	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	$I_{\text{prog}}$	$t_R$ (mn)	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )
β-pinène	4.36	108.72	1029	4.29	112.87	1036	4.09	116.36	1030
Camphène	4.015	108.03	1008	3.94	111.82	1011	3.82	115.28	1009
P-cymène	5.065	110.13	1073	4.875	114.625	1076	4.60	118.40	1069
Δ 3-carène	4.925	109.85	1064	4.77	114.31	1069	4.455	117.82	1058
α-Terpinène	5.046	110.092	1071	4.815	114.445	1072	4.55	118.20	1065
γ-Terpinène	5.75	111.50	1109	5.44	116.32	1110	5.20	120.80	1110
Limonène	5.25	110.50	1084	4.97	114.91	1083	4.765	119.06	1081
α-phellandrène	4.70	109.40	1050	4.566	113.698	1055	4.35	117.40	1050
Citronellène	4.06	108.12	1011	3.835	111.505	1004	3.605	114.42	988
Acétate de Néryle	15.315	130.63	1388	12.86	138.58	1384	11.31	145.24	1382
Acétate de Géranyle	16.37	132.74	1410	13.81	141.43	1412	11.93	147.72	1406
Néral	10.07	120.14	1258	8.72	126.94	1250	8.135	132.54	1256
Géranial	11.44	122.88	1297	9.62	128.86	1282	8.985	135.94	1293
Linalol	6.57	113.14	1142	6.065	118.195	1140	5.695	122.78	1137
Nérol	10.485	120.97	1270	9.215	127.645	1268	8.31	133.24	1264
Géraniol	11.77	123.54	1305	10.18	130.54	1302	8.84	135.36	1287
Terpinéol	9.325	118.65	1237	8.43	125.29	1239	7.65	130.60	1235
Menthone	8.53	117.06	1214	7.475	122.425	1205	—	—	—
Eucalyptol	4.97	109.94	1067	4.99	114.97	1084	4.76	119.04	1081

Suite du tableau III

Composés	5			6			7		
	t <sub>R</sub> (mn)	t <sub>R</sub> (°c)	I <sub>prog</sub>	t <sub>R</sub> (mn)	t <sub>R</sub> (°c)	I <sub>prog</sub>	t <sub>R</sub> (mn)	t <sub>R</sub> (°c)	I <sub>prog</sub>
B-pinène	3.99	119.95	1021	3.89	123.34	1033	3.84	126.88	1035
Camphène	3.73	118.65	1000	3.67	122.02	1013	3.60	125.20	1011
P-cymène	4.47	122.35	1060	4.31	125.86	1072	4.21	129.47	1072
Δ <sup>3</sup> -carène	4.31	121.55	1047	4.175	125.05	1060	4.07	128.49	1058
α-Terpinène	4.40	122.00	1054	4.27	125.62	1069	4.17	129.19	1068
γ-Terpinène	4.96	124.80	1100	4.85	129.10	1117	4.63	132.41	1115
Limonène	4.56	122.80	1067	4.49	126.94	1089	4.305	130.135	1082
α-phellandrène	4.22	121.10	1040	4.125	124.75	1055	4.00	128.00	1051
Citronellène	3.63	118.15	988	3.52	121.12	998	3.45	124.15	994
Acétate de Néryle	10.51	152.55	1385	9.315	155.89	1382	8.67	160.69	1382
Acétate de Géranyle	10.65	153.45	1395	9.83	158.98	1409	9.06	163.42	1405
Néral	7.56	137.80	1245	7.20	143.20	1267	6.77	147.39	1265
Géranial	8.23	141.15	1279	7.75	146.50	1299	7.25	150.75	1297
Linalol	5.42	127.10	1127	5.23	131.38	1143	4.99	134.93	1139
Nérol	7.77	138.85	1256	7.38	144.28	1277	6.81	147.67	1268
Géraniol	8.25	141.25	1280	7.77	146.62	1300	7.11	149.77	1288
Terpinéol	7.17	135.85	1226	6.745	140.47	1241	6.32	144.24	1236
Menthone	6.45	132.25	1188	6.10	136.60	1203	5.79	140.53	1201
Eucalyptol	4.615	123.075	1072	4.47	126.82	1087	4.31	130.17	1082

Suite du tableau III

Composés	8			9			10		
	$t_R$ (mn)	$T_R$ (°c)	Iprog	$t_R$ (mn)	$T_R$ (°c)	Iprog	$t_R$ (mn)	$T_R$ (°c)	Iprog
B-pinène	3.73	129.84	1015	3.715	133.435	1038	3.70	137.00	1062
Camphène	3.50	128.00	985	3.50	131.50	1012	3.50	135.00	1037
P-cymène	4.10	132.80	1057	4.09	136.81	1084	3.97	139.70	1097
$\Delta^3$ carène	3.96	131.68	1042	3.92	135.28	1063	3.89	138.90	1087
$\alpha$ -Terpinène	4.03	132.24	1050	4.01	136.09	1074	3.93	139.30	1092
$\gamma$ -Terpinène	4.55	136.40	1106	4.49	140.41	1125	4.28	142.80	1129
Limonène	4.27	134.16	1077	4.23	138.07	1100	4.13	141.30	1114
$\alpha$ -phellandrène	3.98	131.84	1044	3.96	135.64	1068	3.88	138.80	1085
Citronellène	3.40	127.20	969	3.41	130.69	1001	3.32	133.20	1014
Acétate de Néryle	8.21	165.68	1381	7.93	171.37	1408	7.57	175.70	1419
Acétate de Géranyle	8.71	169.68	1415	8.29	174.61	1435	7.89	178.90	1445
Néral	6.65	153.20	1273	6.29	156.61	1282	4.87	148.70	1188
Géranial	7.11	156.88	1306	6.79	161.11	1321	5.80	158.00	1271
Linalol	4.97	139.76	1142	4.77	142.93	1151	4.36	143.65	1137
Nérol	6.79	154.32	1283	6.40	157.60	1291	5.89	158.90	1279
Géraniol	6.89	155.12	1291	6.75	160.75	1318	6.21	162.10	1307
Terpinéol	6.14	149.12	1236	6.00	154.00	1259	5.51	155.10	1246
Menthone	5.66	145.28	1200	5.44	148.96	1213	5.52	151.20	1212
Eucalyptol	4.26	134.08	1076	4.22	137.98	1100	4.11	141.10	1112

Aussi ,pour une détermination graphique de ces indices ,nous avons porté sur la **figure 1** le graphe  $I = f(T_R)$  pour les différents n-alcanes utilisés .Par interpolation sur cette courbe nous pouvons à partir de la température de rétention du composé monoterpénique tirer l'indice correspondant .

On remarque dans le cas de cette **figure 1** ,que la température de rétention n'est pas une fonction linéaire de l'indice pour les différents gradients de température .Cet état de fait nous a conduit à établir l'influence de la température initiale sur les indices ou sur la température de rétention des n-alcanes utilisés .Ainsi ,nous avons porté sur la **figure 2** la variation de la température de rétention ,des n-alcanes en fonction du gradient de température .

Nous remarquons que pour la série C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub> la linéarité est observée sur tout l'intervalle de r ,par contre pour la série C<sub>11</sub> - C<sub>15</sub> on a deux à trois portions de droites linéaires sur les intervalles [0 , 2] , [2 , 5] et [5 , 10] °C/mn ,ceci nous mène à penser qu'il faut peut être choisir une température initiale adéquate pour trois alcanes successifs afin d'avoir la linéarité voulue ainsi que des indices de rétention plus exacts.

Afin de vérifier l'influence du gradient de température sur les indices de rétention en programmation linéaire de température ,nous avons tracé sur les **figures 3a** et **3b** la variation de Iprog en fonction de r.

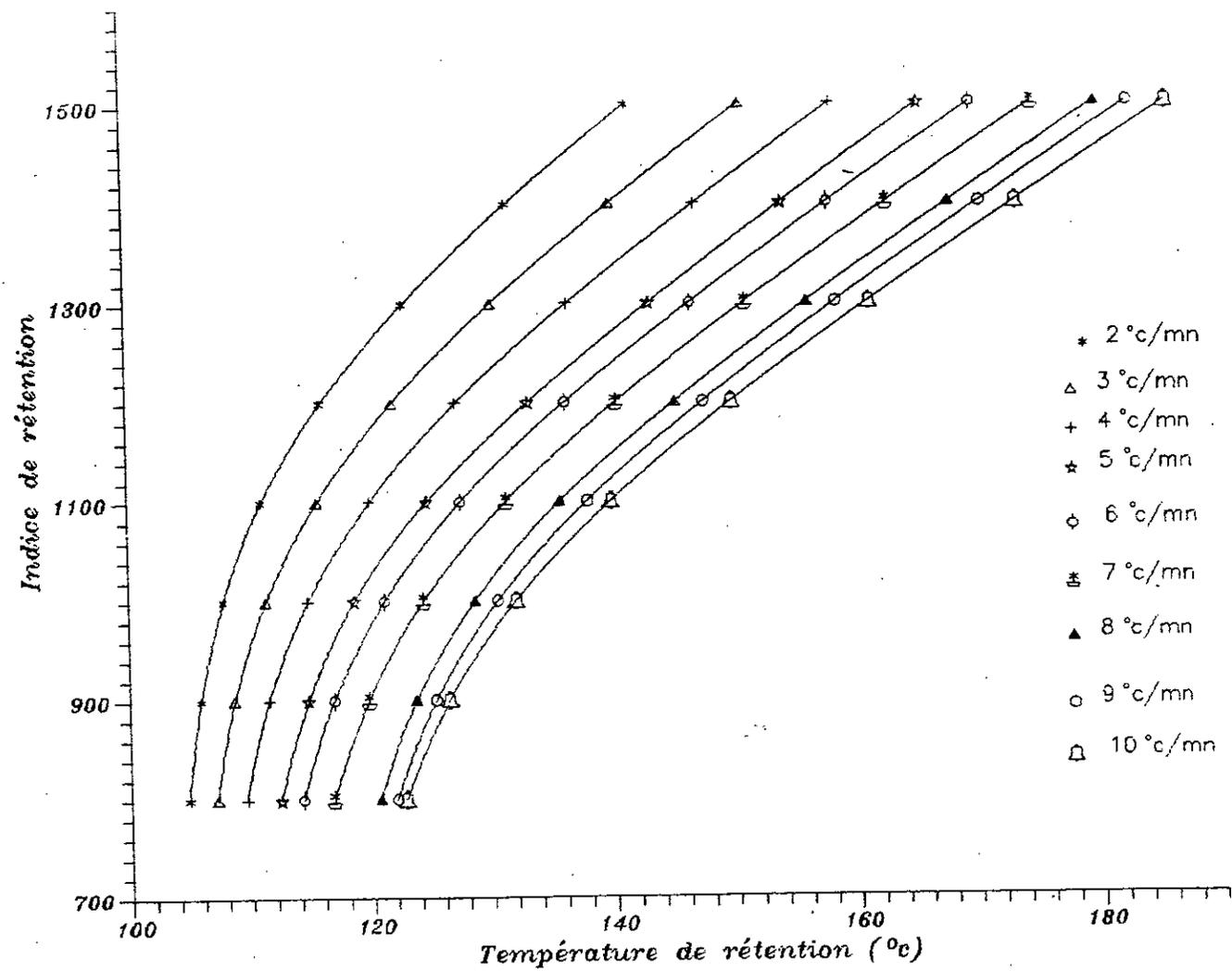


Figure 1 : Variation de l'indice de rétention en fonction de la température de rétention.

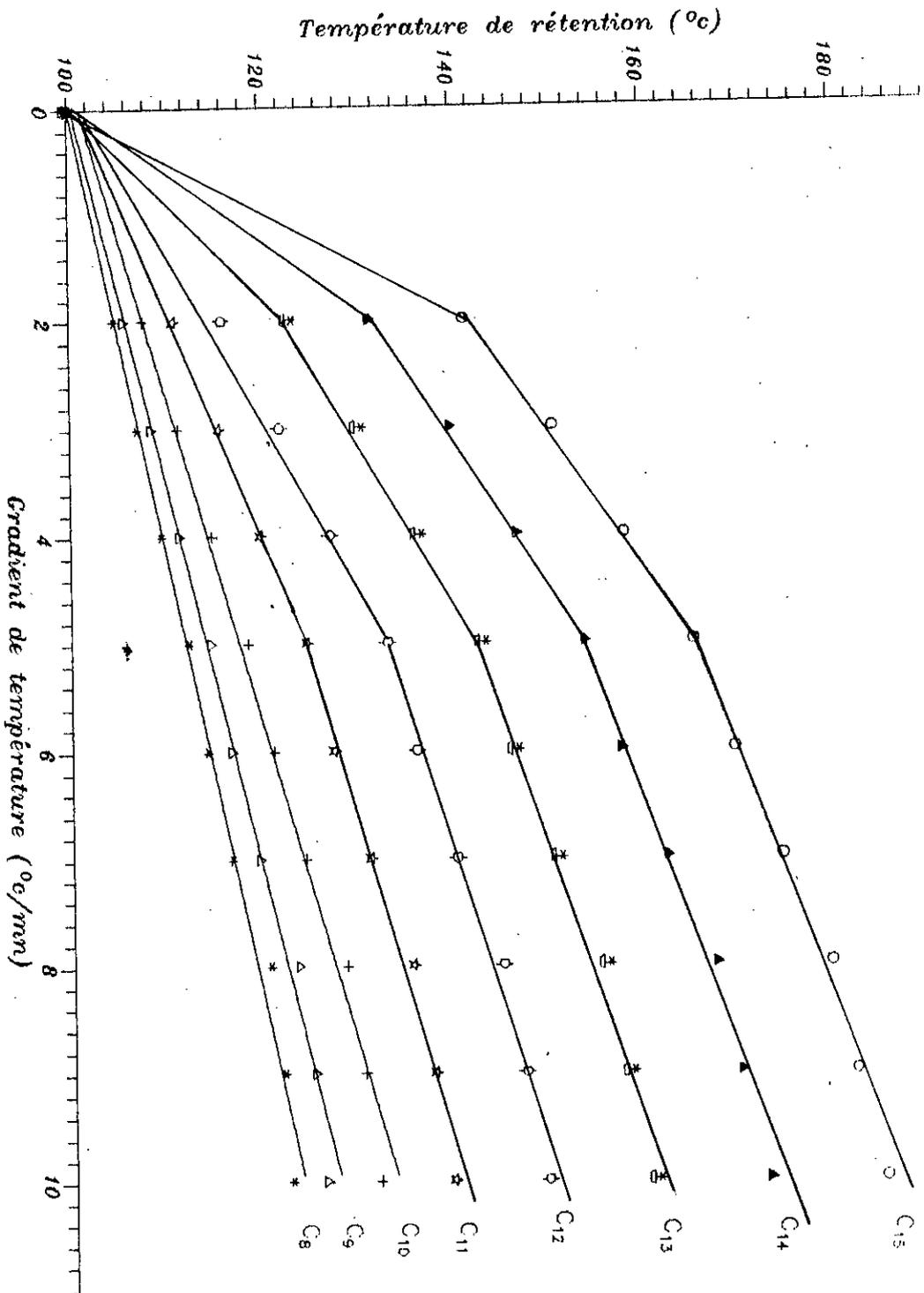


Figure 2 : Variation de la température de rétention en fonction du gradient de température (colonne OV 101)

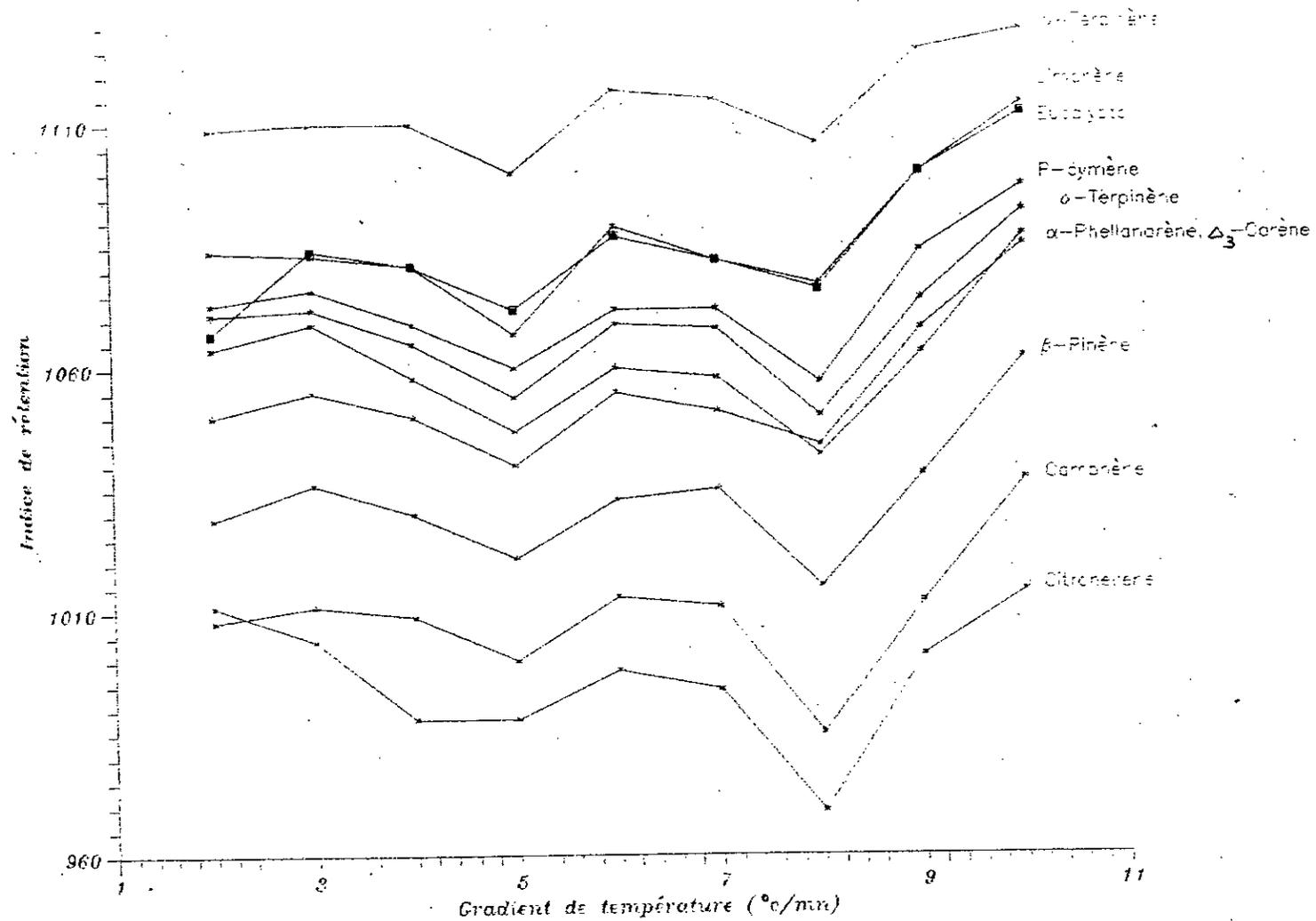


Figure 3a: Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction du gradient de température. (colonne OV101)

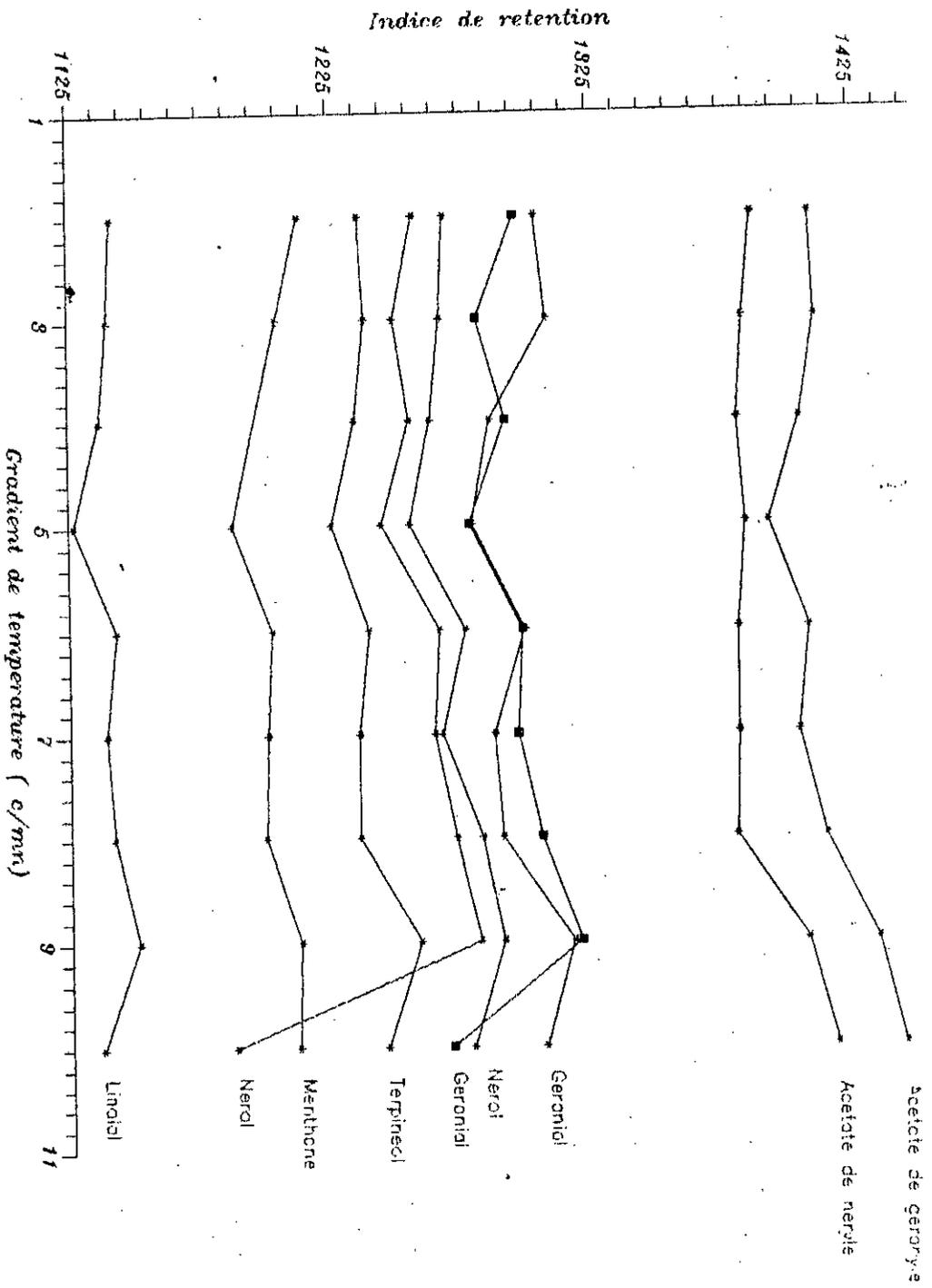


Figure 3b. Variation de l'indice de retention des monoterpenes en fonction du gradient de temperature. (colonne OV101)

Ces figures montrent pour les tous composés, des courbes monotones approximativement linéaires. Pour les terpènes oxygénés, la séparation est meilleure dans l'intervalle [2,4] et [8,9] °C/mn par contre pour les hydrocarbures terpéniques la séparation est meilleure sur l'intervalle [4,5] °C/mn

L'influence de la nature du squelette est nettement sensible puisque l'indice augmente pratiquement dans l'ordre bicyclique, monocyclique et acyclique.

Les hydrocarbures monocycliques conjugués sont élués avant leur homologues non conjugués ( $\alpha$ -phellandrène,  $\gamma$ -terpinène).

L'influence de la stéréochimie se reflète dans le couple (Géranial / Néral); ces isomères géométriques laissent apparaître ainsi une nette différence d'indice qui reste presque constante dans tout le domaine du gradient de température.

### III - A - 2 - Analyse sur Colonne capillaire polaire PEG20M (BP5)

Comme les monoterpènes utilisés diffèrent par leur volatilité et polarité, une étude similaire sur colonne polaire a été menée.

Ainsi, nous avons effectué des séries d'analyse sur une colonne capillaire PEG20M avec les mêmes composés monoterpénique et la série de référence des n-alcanes allant du C<sub>8</sub> au C<sub>19</sub>.

Les résultats obtenus pour la série de référence en évaluant les temps et les températures de rétention de ces alcanes sont reportés en **annexe III-2**

Aussi, la détermination des indices de rétention des monoterpènes à l'aide de l'équation de Van den Dool conduit aux résultats rassemblés dans le **tableau IV**.

L'examen de ce **tableau IV** montre que l'indice de rétention varie de manière aléatoire.

Aussi, est-il judicieux d'utiliser des courbes  $I = f(r)$ . C'est ainsi que nous avons tracé sur les **figures 4a** et **4b** les courbes  $I = f(r)$ , permettant ainsi de voir l'influence du gradient de température sur l'indice de rétention.

**Tableau IV** : Temps, températures et indices de rétention des différents monoterpènes élués sur colonne capillaire PEG20M, pour différentes valeurs de r, en programmation linéaire de température avec  $T_0 = 100\text{ }^\circ\text{C}$

Composés	2			4			6			8		
	$t_R(\text{mn})$	$T_R(^\circ\text{C})$	$I_{\text{prog}}$									
B-pinène	1.51	103.02	1100	1.51	106.04	1107	1.49	108.94	1120	1.51	112.08	110
Camphène	1.43	102.86	1038	1.44	105.76	1050	1.42	108.52	1060	1.44	111.52	103
P-cymène	1.88	103.76	1258	1.85	107.40	1280	1.78	110.68	1272	1.88	115.04	130
$\Delta^3$ -carène	1.59	103.18	1144	1.59	106.36	1169	1.55	109.30	1160	1.56	112.48	1135
$\alpha$ -Terpinène	1.725	103.45	1210	1.70	106.80	1225	1.59	109.54	1186	1.675	113.40	121
$\nu$ -Terpinène	1.79	103.58	1230	1.75	107.00	1243	1.73	110.38	1251	1.71	113.68	1226
Limonène	1.68	103.36	1194	1.64	106.56	1203	1.63	109.78	1208	1.61	112.88	1171
$\alpha$ -phellandrène	1.60	103.20	1150	1.59	106.36	1169	1.57	109.42	1173	1.60	112.80	1164
Citronellène	1.39	102.78	1007	1.41	105.64	1025	1.36	108.16	1000	1.41	111.28	100
Acétate de Néryle	6.69	113.38	1717	5.58	122.32	1729	4.92	129.52	1736	4.42	135.36	1733
Acétate de Géranyle	7.51	115.0	1746	6.15	124.60	1766	5.34	132.04	1773	4.71	137.68	1765
Néral	5.965	111.3	1672	5.046	120.184	1693	4.49	126.94	1698	4.10	132.80	1698
Géranial	7.01	114.02	1728	5.86	123.44	1747	5.08	130.48	1750	4.58	136.64	1751
Linalol	3.84	107.68	1550	3.41	113.64	1546	3.15	118.90	1549	2.97	123.76	1547
Nérol	9.05	118.10	1798	7.08	128.32	1822	5.99	135.94	1826	5.32	142.56	1827
Géraniol	10.56	121.12	1863	7.95	131.80	1869	6.63	139.78	1873	5.80	146.40	1872
Terpinéol	6.47	112.94	1693	5.38	121.52	1716	4.80	128.80	1726	4.35	134.80	1726
Menthone	3.14	106.28	1487	2.93	111.72	1493	2.83	116.98	1513	2.67	121.36	1502
Eucalyptol	1.72	103.44	1209	1.71	106.84	1229	1.68	110.08	1229	1.64	113.12	1192

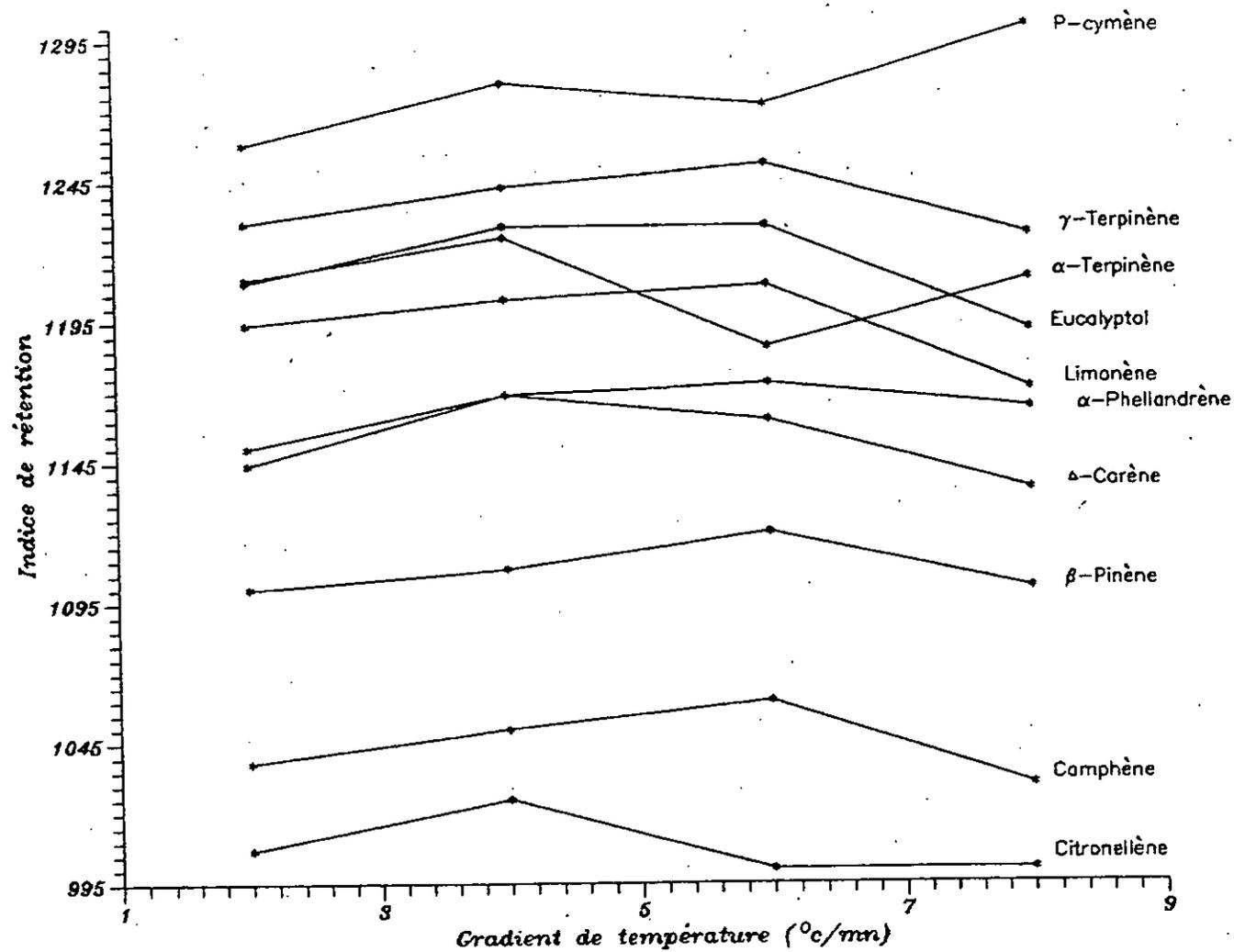


Figure 4a : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction du gradient de température. (colonne PEG 20M)

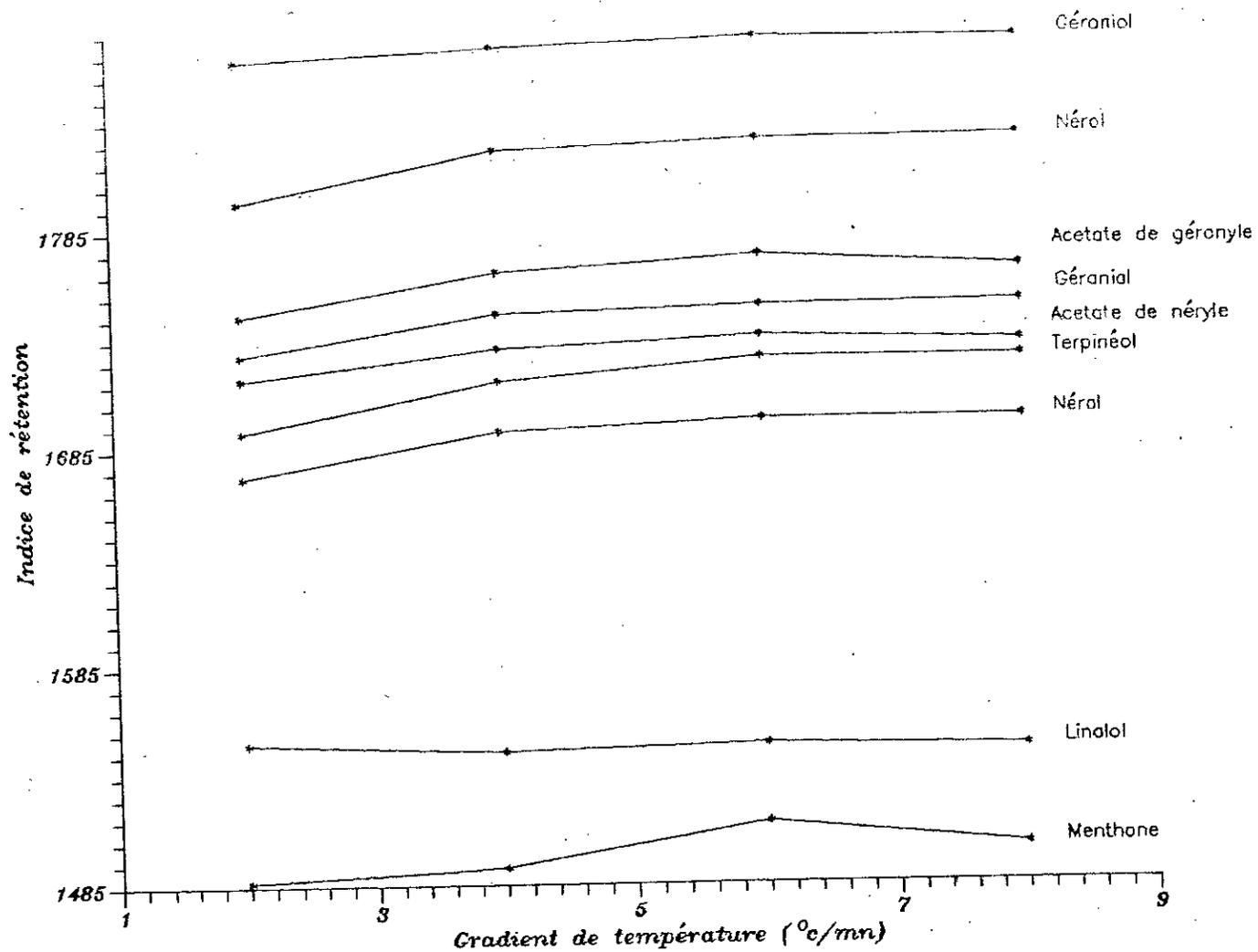


Figure 4b : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction du gradient de température. (colonne PEG 20M)

Ainsi Nous remarquons que la séparation est meilleure que sur l'OV101 ,puisque les indices sont plus élevés .

Aussi certains produits sont mal résolus surtout sur l'intervalle [2,4] °C/mn (exemple :  $\alpha$ -phellandrène ,  $\Delta_3$ -carène ,  $\alpha$ -terpinène , Eucalyptol ) ,il faut noter aussi que dans le cas des terpènes oxygénés la linéarité est très bien observée .

L'ordre d'élution a généralement changé par rapport à l'OV101 sauf pour le citronellène , camphène et  $\beta$ -pinène , par contre pour les couples  $\alpha$ -phellandrène / $\Delta_3$ -carène et Linalol/ Menthone on constate une inversion de l'ordre d'élution . En ce qui concerne les produits oxygénés une forte rétention est observée suite à la polarité de la phase stationnaire ,ce qui explique la meilleure séparation observée .

On remarque aussi que la position de l'insaturation joue un rôle important.( $\alpha$ - phellandrene ,  $\alpha$ -Terpinène et  $\beta$ -terpinène ), ainsi l'isomérisie de position résultant du déplacement d'une seule des doubles liaisons entraîne un comportement nettement différent vis à vis de la phase stationnaire .

Comme la phase stationnaire utilisée est polaire ,nous avons jugé utile de faire l'analyse en utilisant une autre série de référence (esters méthyliques ) autre que la série des n-alcanes c'est à dire une série de référence plus ou moins polaire et qui peut être utile dans la séparation des produits polaires .

Nous avons reporté en annexe III-3 les valeurs des températures de rétention de cette série de référence d'esters méthyliques .

Les indices de rétention des monoterpènes déterminés avec cette série sont regroupés dans le tableaux V .

**Tableau V** : Indices de rétention des différents composés élués sur colonne PEG20M. (série de référence N° 2).

r (°C/mn)	2	4	6	8
Composés	Iprog	Iprog	Iprog	Iprog
B-pinène	645	652	647	654
Camphène	605	615	605	608
P-cymène	783	800	790	825
$\Delta^3$ -carène	685	694	682	686
$\alpha$ -Terpinène	733	740	704	745
$\gamma$ -Terpinène	754	760	768	761
Limonène	719	716	722	714
$\alpha$ -phellandrène	690	694	694	709
Citronellène	-	600	-	-
Acétate de Néryle	1214	1214	1217	1217
Acétate de Géranyle	1248	1249	1251	1246
Néral	1164	1178	1179	1182
Géranial	1228	1231	1230	1233
Linalol	1043	1042	1039	1043
Nérol	1310	1305	1303	1307
Géraniol	1359	1352	1351	1352
Terpinéol	1205	1202	1208	1210
Menthone	981	992	1001	1001
Eucalyptol	732	744	745	728

Par ailleurs nous avons porté sur les figures 5a et 5b la variation de l'indice de rétention en fonction du gradient de température  $I = f(r)$ . Nous remarquons qu'il n'y a aucune différence entre les indices déterminés par rapport à la première série et ceux de la deuxième série, sauf qu'avec la deuxième série les indices sont moins élevés et que le nombre de composés de référence utilisé est moins élevé. Le même résultat a été noté par Miwa et collaborateurs /24/ et Woodford /24/.

Cette analyse en programmation de température sur deux colonnes a fait apparaître certaines inversions d'ordre d'élution qui peuvent être source de confusion dans les identifications.

De ce fait une autre analyse en isotherme sur les deux colonnes a été effectuée afin d'étudier l'influence de la température, puisque cette dernière permet de trouver les meilleures conditions de séparation.

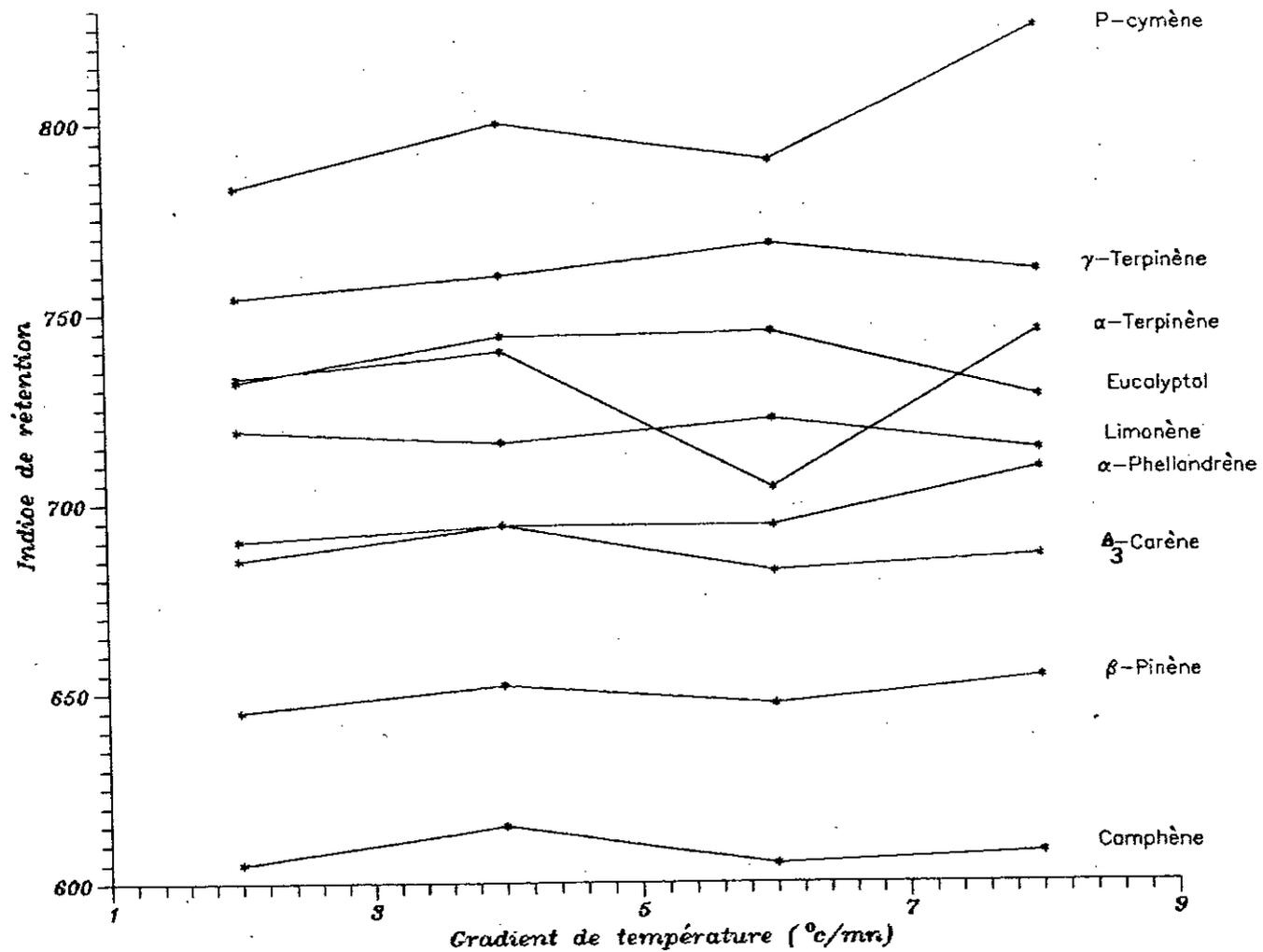


Figure 5a : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes élués sur colonne PEG 20M en fonction du gradient de température.

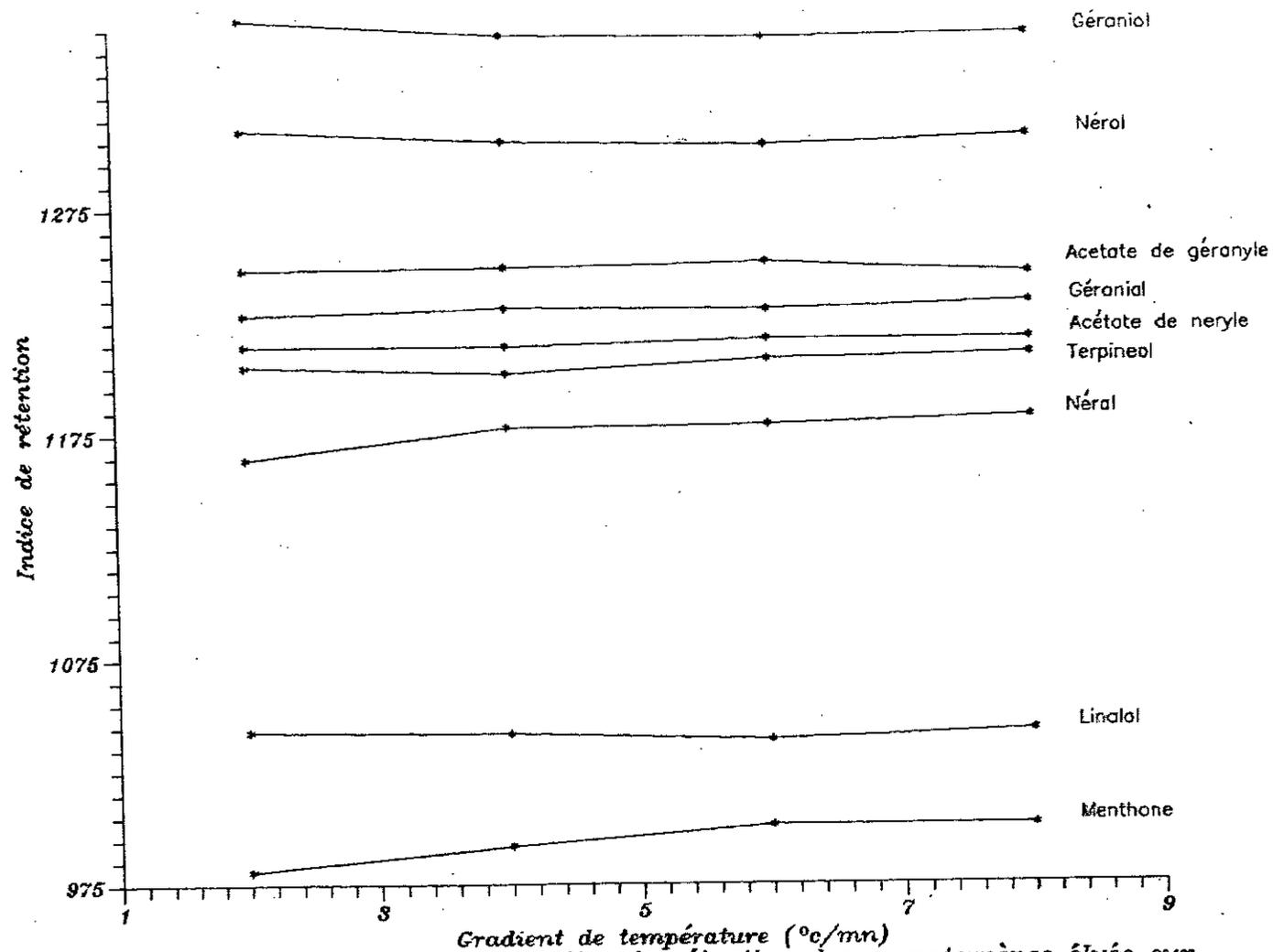


Figure 5b : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes élués sur colonne PEG 20M en fonction du gradient de température. (serie de référence esters métylique)

### III - B - Analyse en isotherme

L'étude de la variation des indices de rétention en fonction de la température isotherme d'élution a été menée sur les deux colonnes de polarité différente ,respectivement OV101 et PEG20M.

#### III - B - 1 - Analyse sur colonne capillaire OV101 (BP1)

Pour chaque température ,nous injectons plusieurs fois successivement la série de référence ainsi que les produits terpeniques à étudier .

Les résultats obtenus pour la série de référence des n-alcanes du C<sub>8</sub> au C<sub>15</sub> ,en évaluant leurs temps de rétention sont reportés en annexe III-4.

Par ailleurs ,les indices de rétention des monoterpènes ont été déterminés à l'aide de l'équation (43) de Kovats :

$$I_X = 100 n + 100 \frac{\text{Lg } t_{R,X} - \text{Lg } t_{R,Z}}{\text{Lg } t_{R,Z+1} - \text{Lg } t_{R,Z}}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI

Ainsi ,une détermination graphique peut se faire à l'aide du tracé de  $\text{Lg } t_R = f(I)$  ,ce que nous avons représenté pour la série de référence n-alcanes sur la figure 6 .

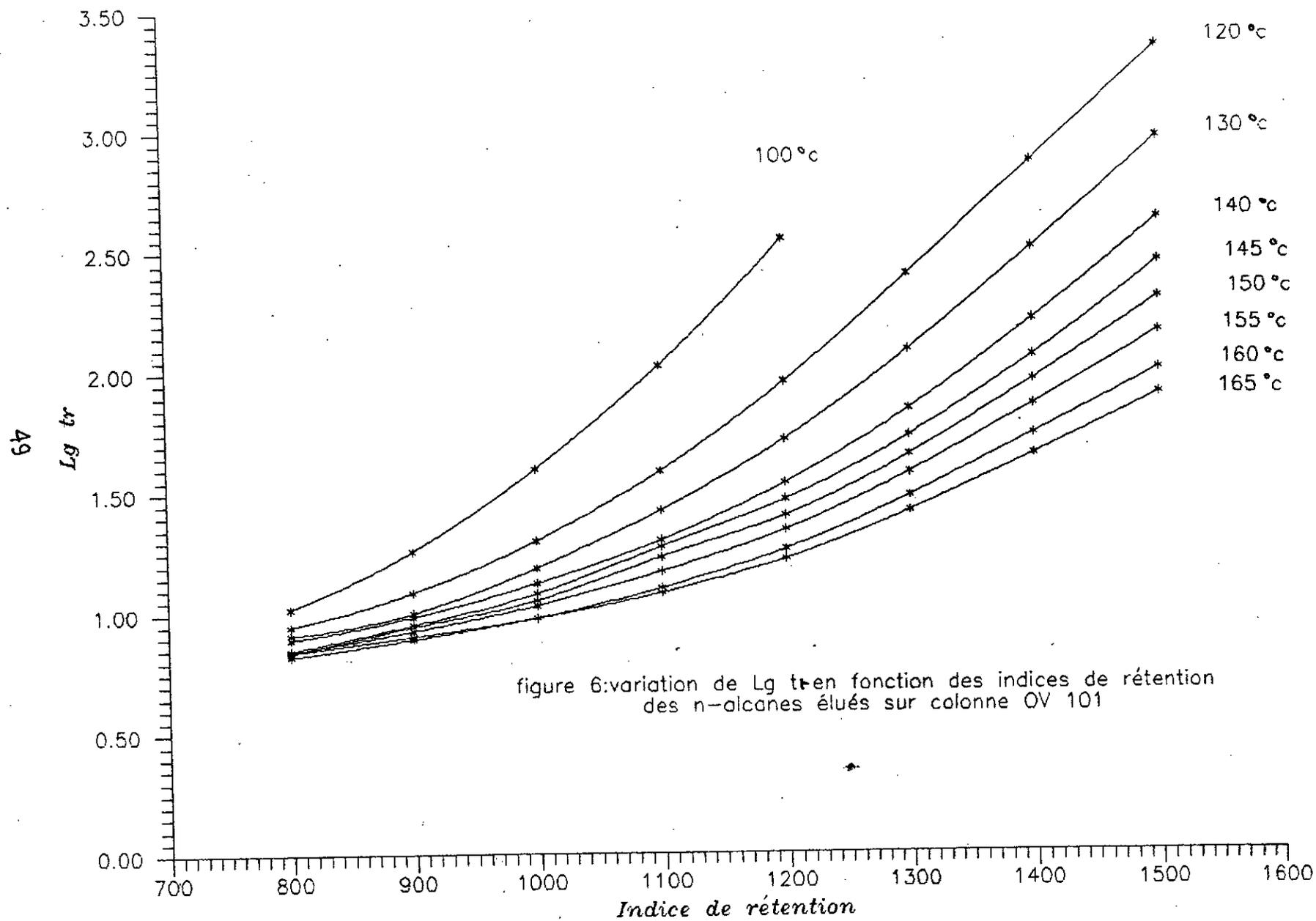
Afin de vérifier l'influence de la température sur les indices de rétention en isotherme ,nous avons tracé sur les figures 7a et 7b ,la variation de I en fonction de T .

**Tableau VI** : Temps et indices de rétention des composés monoterpéniques élués sur colonne OV 101 à diverses températures en isotherme .

T(°c)	100		120		130		140		145	
Composés	t <sub>R</sub> (mn)	Iiso								
B-Pinène	4.80	992	3.58	988	3.21	988	3.02	985	2.95	1000
Camphène	4.28	958	3.32	952	3.06	961	2.89	952	2.84	969
P-Cymène	5.70	1033	3.97	1027	3.49	1026	3.17	1017	3.12	1029
Δ 3-carène	5.38	1020	3.85	1016	3.40	1015	3.15	1013	3.05	1017
α - Terpinène	5.65	1031	3.95	1025	3.45	1022	3.17	1017	3.09	1024
γ - Terpinène	6.75	1072	4.43	1065	3.80	1062	3.29	1038	3.25	1050
Limonène	5.97	1044	4.08	1036	3.55	1033	3.20	1022	3.17	1037
α - Phellandrène	5.17	1011	3.80	1012	3.36	1010	3.12	1007	2.99	1006
Citronellène	4.16	950	3.17	930	2.97	946	2.83	937	2.77	950
Acétate de Néryle	-	-	13.65	1346	9.85	1347	7.48	1345	6.84	1358
Acétate de Géranyle	-	-	14.98	1366	10.79	1369	8.37	1376	7.24	1375
Néral	-	-	7.86	1225	6.15	1226	5.22	1240	4.68	1229
Géranial	-	-	9.02	1256	6.93	1259	5.57	1261	5.28	1275
Linalol	7.81	1105	4.93	1102	4.09	1093	3.66	1102	3.51	1091
Nérol	-	-	7.70	1219	6.29	1233	5.21	1237	4.75	1234
Géraniol	-	-	8.85	1251	6.84	1255	5.50	1255	5.28	1275
Terpinéol	-	-	7.15	1202	5.71	1206	4.82	1212	4.38	1204
Menthone	-	-	6.15	1162	5.15	1173	4.28	1166	4.00	1158
Eucalyptol	6.02	1046	4.06	1035	3.61	1040	3.31	1043	3.15	1034

Suite du tableau VI

Composés	150		155		160		165	
	t <sub>R</sub> (mn)	Iso						
B-Pinène	2.84	990	2.83	1005	2.69	1005	2.67	1000
Camphène	2.81	980	2.73	971	2.60	964	2.59	965
P-Cymène	2.96	1017	2.89	1020	2.77	1030	2.75	1030
Δ 3-carène	2.95	1015	2.90	1023	2.76	1027	2.74	1026
α - Terpinène	3.00	1024	2.94	1032	2.77	1030	2.74	1026
γ - Terpinène	3.12	1046	3.01	1049	2.87	1060	2.815	1053
Limonène	2.99	1022	2.95	1035	2.80	1040	2.75	1030
α - Phellandrène	2.83	1003	2.88	1017	2.73	1018	2.715	1017
Citronellène	2.62	914	2.65	942	2.55	943	2.525	934
Acétate de Néryle	6.01	1345	5.23	1327	4.92	1344	4.61	1347
Acétate de Géranyle	6.37	1364	5.68	1356	5.22	1367	4.805	1364
Néral	4.52	1242	4.19	1239	3.97	1253	3.37	1196
Géranial	4.66	1255	4.21	1240	-	-	3.80	1258
Linalol	3.30	1078	3.11	1073	3.03	1104	2.98	1107
Nérol	3.37	1089	4.02	1221	3.79	1232	3.59	1229
Géraniol	4.62	1251	4.15	1235	3.96	1252	3.73	1248
Terpinéol	4.12	1206	3.73	1185	3.62	1211	3.47	1212
Menthone	3.81	1163	3.48	1144	3.41	1178	3.30	1181
Eucalyptol	3.01	1026	2.97	1039	2.81	1042	2.77	1037



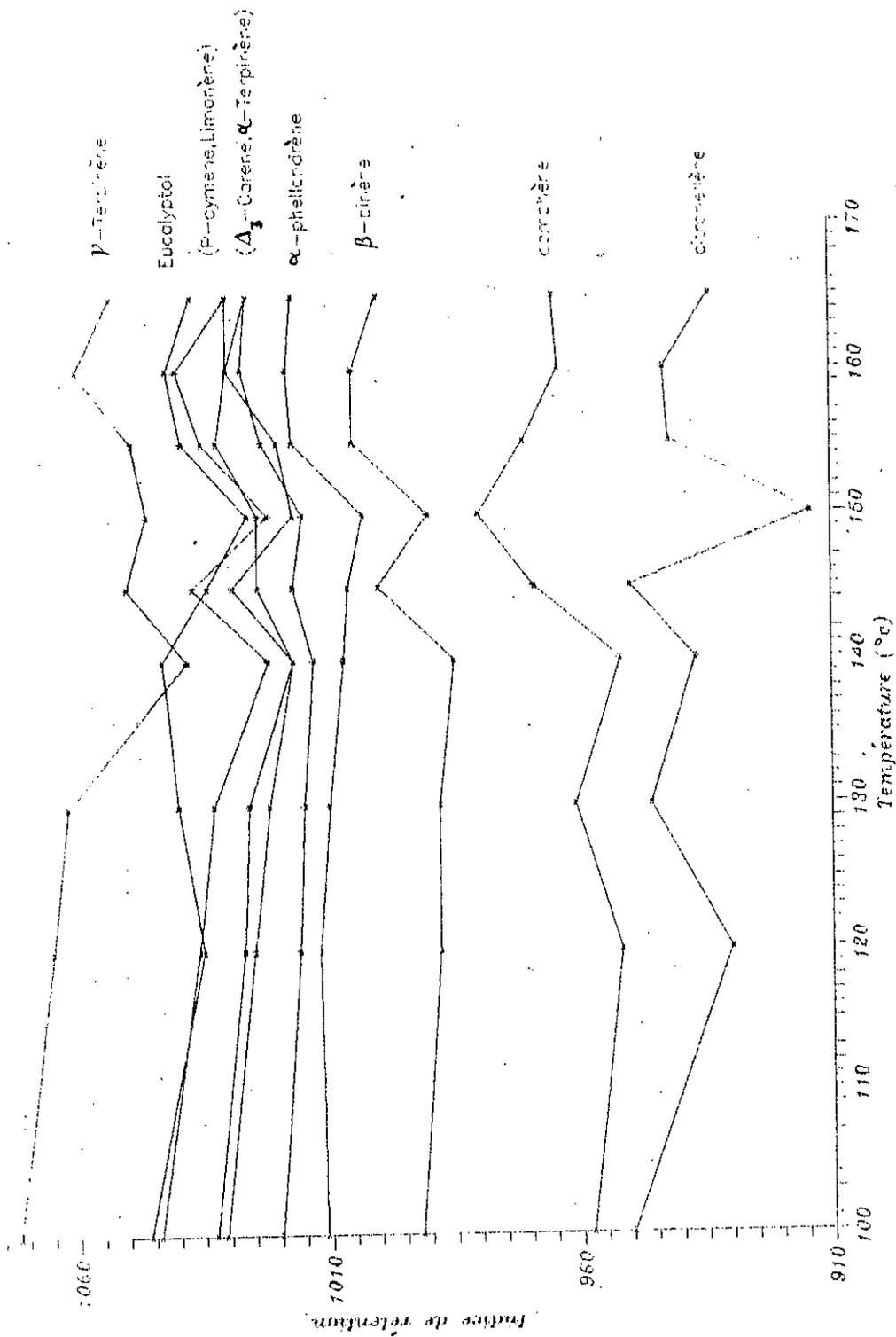


Figure 7a: Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction de la température. (colonne OV101)

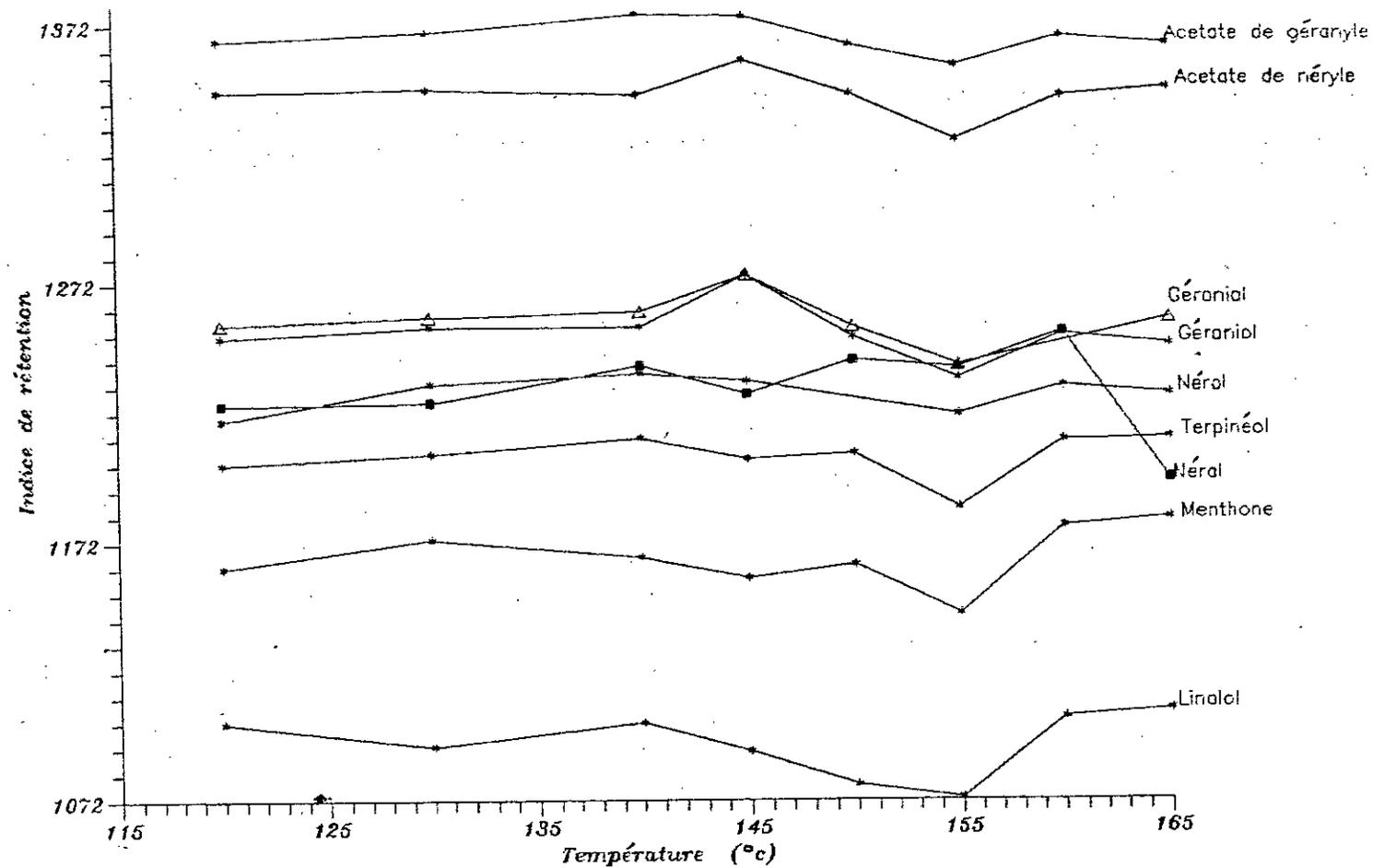


Figure 7b: Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction de la température. (colonne ou 101)

Cette variation met en évidence l'influence remarquable de la température sur les indices de rétention. Ainsi une importante variation de l'indice est observée quand l'intervalle de température passe de 10 à 5 °C ceci a permis de constater la non résolution de quelques produits à T = 165 °C (P-cymène/Limonène,  $\alpha$ -terpinène/ $\Delta_3$ -carène).

Globalement, la séparation est meilleure à basse température puisque les indices sont les plus éloignés, d'autre part, l'ordre d'élution est presque le même qu'en programmation de température sauf en ce qui concerne les couples (Limonène, Eucalyptol, Géraniol, Géraniol), ce qui incite à une certaine prudence si on fait une identification sur la base des indices de rétention.

L'autre résultat important tiré de cette courbe est que l'effet de la température sur la rétention s'atténue en passant d'une structure bicyclique (Camphène) à une structure monocyclique (Limonène) et acyclique (Acétate de géranyle).

### III — B — 2 — Analyse sur colonne capillaire polaire PEG20M (BP5)

Une étude similaire a été effectuée sur la colonne PEG20M avec les mêmes composés monoterpéniques et la série de référence des n-alcane allant du C<sub>8</sub> au C<sub>19</sub>.

Les résultats obtenus pour la série de référence en évaluant les temps de rétention sont reportés en **annexe III-5**

Par ailleurs, la détermination des indices de rétention des monoterpènes à l'aide de l'équation de Kovats conduit aux résultats rassemblés dans le **tableau VII**.

Ainsi, une détermination graphique peut se faire à l'aide du tracé de  $Lg t_R = f(I)$ , ce que nous avons représenté pour la série de référence n-alcane sur la **figure 8**.

Afin de vérifier l'influence de la température sur les indices de rétention, nous avons tracé sur les **figures 9a et 9b** la variation de I en fonction de T.

**Tableau VII** : Temps et Indices de rétention des composés monoterpéniques élués sur colonne PEG20M ,à diverses températures en isotherme .(série de référence n°1)

Composés	75		85		95		120		130	
	t <sub>R</sub> (mn)	Iso								
β-Pinène	1.92	1105	1.793	1106	1.70	1108	1.62	1142	1.55	1133
Camphène	1.735	1053	1.70	1033	1.56	1041	1.51	1070	1.48	1100
P-Cymène	3.18	1272	2.58	1260	2.22	1263	1.81	1237	1.64	1175
Δ 3-carène	2.165	1152	2.01	1161	1.76	1133	1.615	1139	1.50	1109
α -Terpinène	2.36	1187	2.11	1184	1.85	1169	1.74	1203	1.62	1166
γ -Terpinène	2.95	1251	2.54	1254	2.135	1245	1.93	1293	1.71	1409
Limonène	2.51	1207	2.18	1200	1.91	1192	1.75	1208	1.59	1152
α - Phellandrène	2.235	1165	2.02	1163	1.81	1153	1.690	1178	1.61	1161
Citronellène	1.77	1064	1.59	950	1.54	1031	1.59	1127	1.47	1083
Acétate de Néryle							5.17	1729	3.97	1736
Acétate de Géranyle							5.82	1763	4.41	1770
Néral							4.58	1693	3.55	1699
Géranial							5.45	1744	4.19	1764
Linalol							2.92	1535	2.49	1539
Nérol							7.00	1815	5.12	1828
Géraniol							8.57	1867	6.05	1871
Terpinéol							4.89	1712	3.76	1721
Menthone							2.71	1504	2.385	1516
Eucalyptol	2.66	1223	2.255	1212	1.99	1214	1.72	1193	1.63	1171

Suite du tableau VII.

Composés	140		150		160	
	t <sub>R</sub> (mn)	Iso	t <sub>R</sub> (mn)	Iso	t <sub>R</sub> (mn)	Iso
β-Pinène	1.48	1105	1.45	1100	1.43	1100
Camphène	1.45	1073	1.43	1069	1.40	1048
P-Cymène	1.61	1174	1.56	1166	1.48	1142
Δ 3-carène	1.49	1111	1.47	1111	1.44	1108
α - Terpinène	1.59	1164	1.54	1153	1.48	1142
γ - Terpinène	1.60	1169	1.55	1160	1.42	1083
Limonène	1.56	1149	1.51	1136	1.46	1125
α - Phellandrène	1.58	1159	1.53	1148	1.43	1100
Citronellène	1.49	1111	1.44	1084	1.41	1067
Acétate de Néryle	3.10	1727	2.58	1729	2.225	1675
Acétate de Géranyle	3.37	1767	2.69	1759	2.30	1704
Néral	2.89	1694	2.38	1686	2.25	1685
Géranial	3.11	1729	2.61	1741		
Linalol	2.01	1458	1.80	1452	1.74	1456
Nérol	3.60	1798	3.03	1823	2.49	1768
Géraniol	4.03	1840	3.32	1869	2.68	1819
Terpinéol	2.76	1672	2.48	1713	2.10	1625
Menthone	1.98	1451	1.91	1513	1.73	1448
Eucalyptol	1.53	1132	1.52	1142	1.475	1138

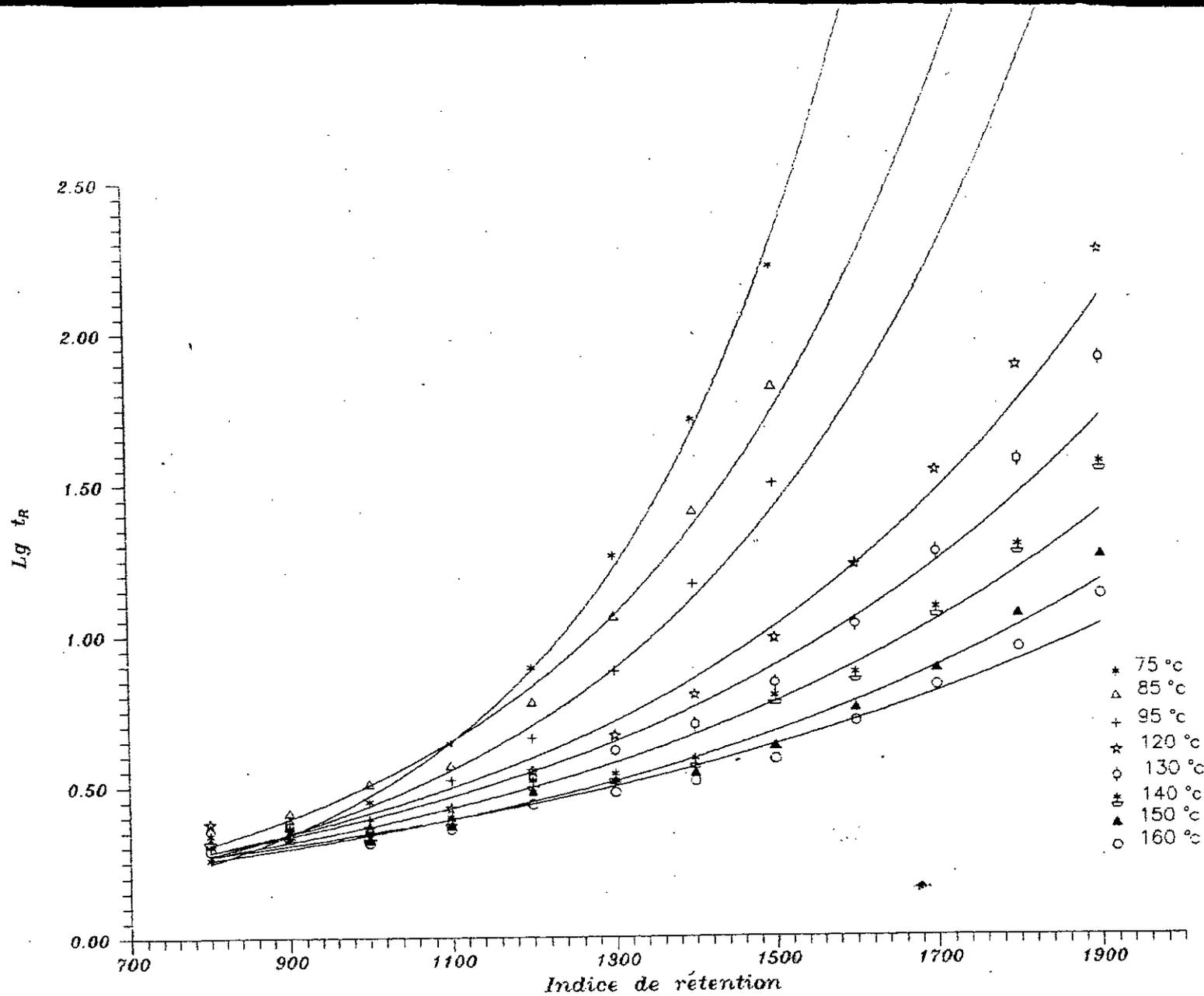
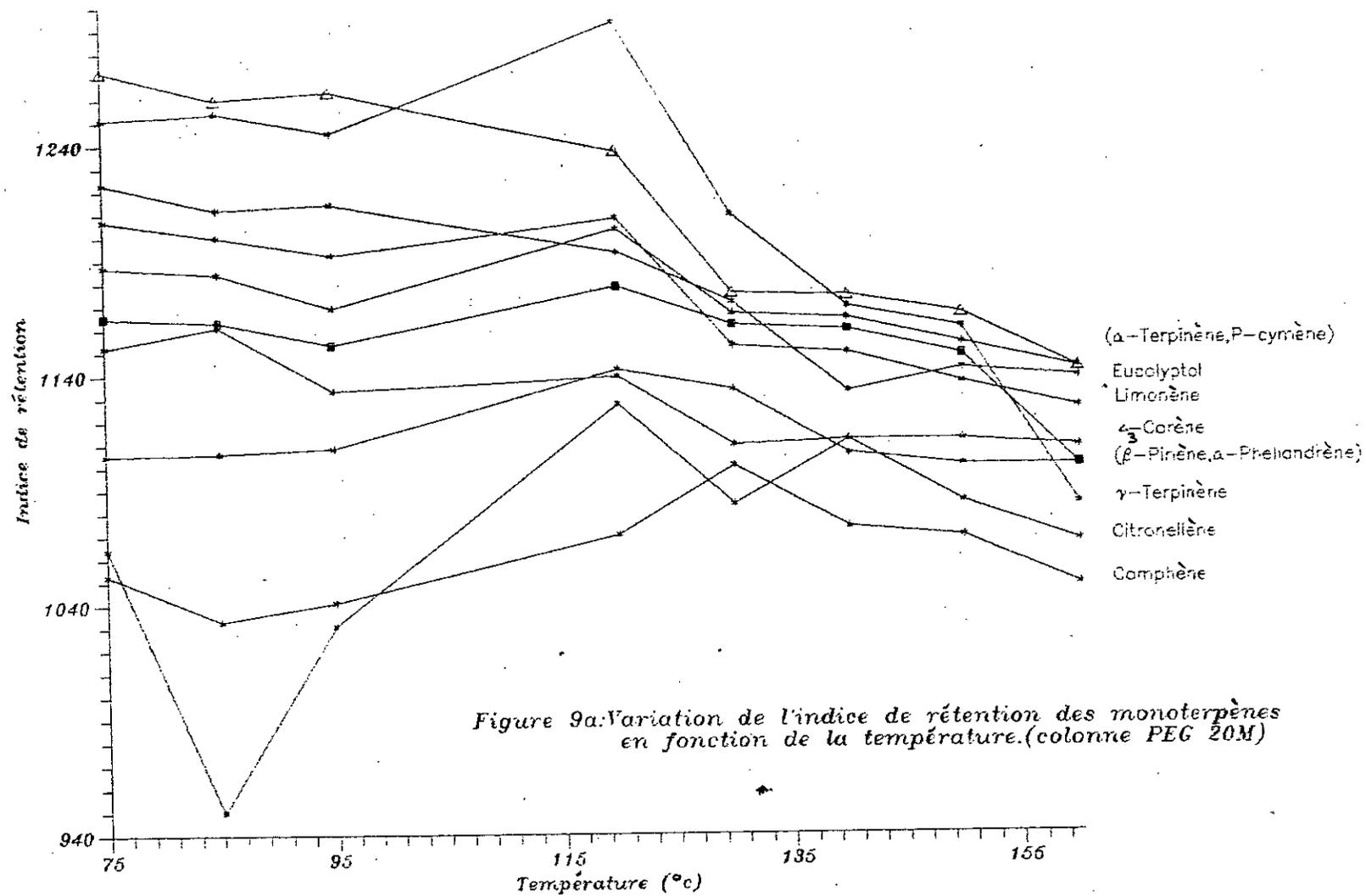


Figure 8 : Variation de  $Lg t_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne PEG 20M.



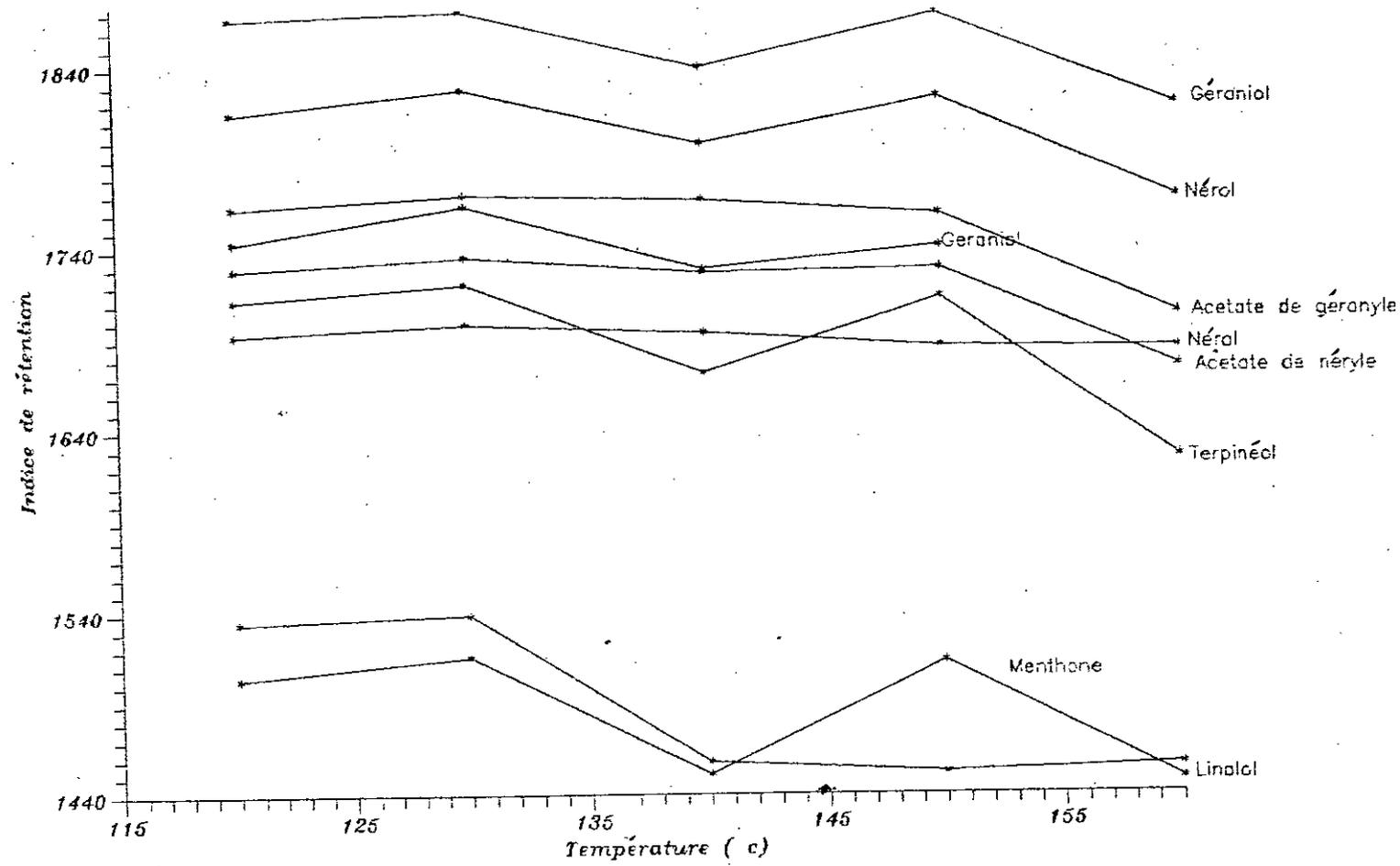


Figure 9b: Variation de l'indice de rétention des monoterpènes en fonction de la température. (colonne PEG 20M)

On remarque tout d'abord que pour les monoterpènes oxygénés, une meilleure séparation est obtenue entre 120 °C et 130 °C , par contre pour les monoterpènes hydrocarbonés , la séparation est plus ou moins bonne aux basses températures , notamment dans l'intervalle [75 - 85] °C .

Par ailleurs , l'ordre d'élution est nettement modifié par rapport à la première phase stationnaire OV101 . En effet , le groupement fonctionnel intervient de façon plus sensible .

Aussi , par suite de la polarité de la phase stationnaire PEG20M , nous notons une rétention plus forte ce qui expliquerait la meilleure séparation observée .

Vu la polarité de la phase stationnaire , l'utilisation d'une série de référence polaire est nécessaire à notre analyse , ainsi une étude similaire a été effectuée avec la série des esters méthyliques .

Nous avons reporté en **annexe III** les valeurs des temps de rétention de cette série de référence , aussi la variation de  $I = f(\text{Lg}(t_R))$  pour les différents esters méthyliques utilisés est portée sur la figure 10 .

Les indices de rétention des monoterpènes déterminés avec cette série sont rassemblés dans le **tableau VIII**

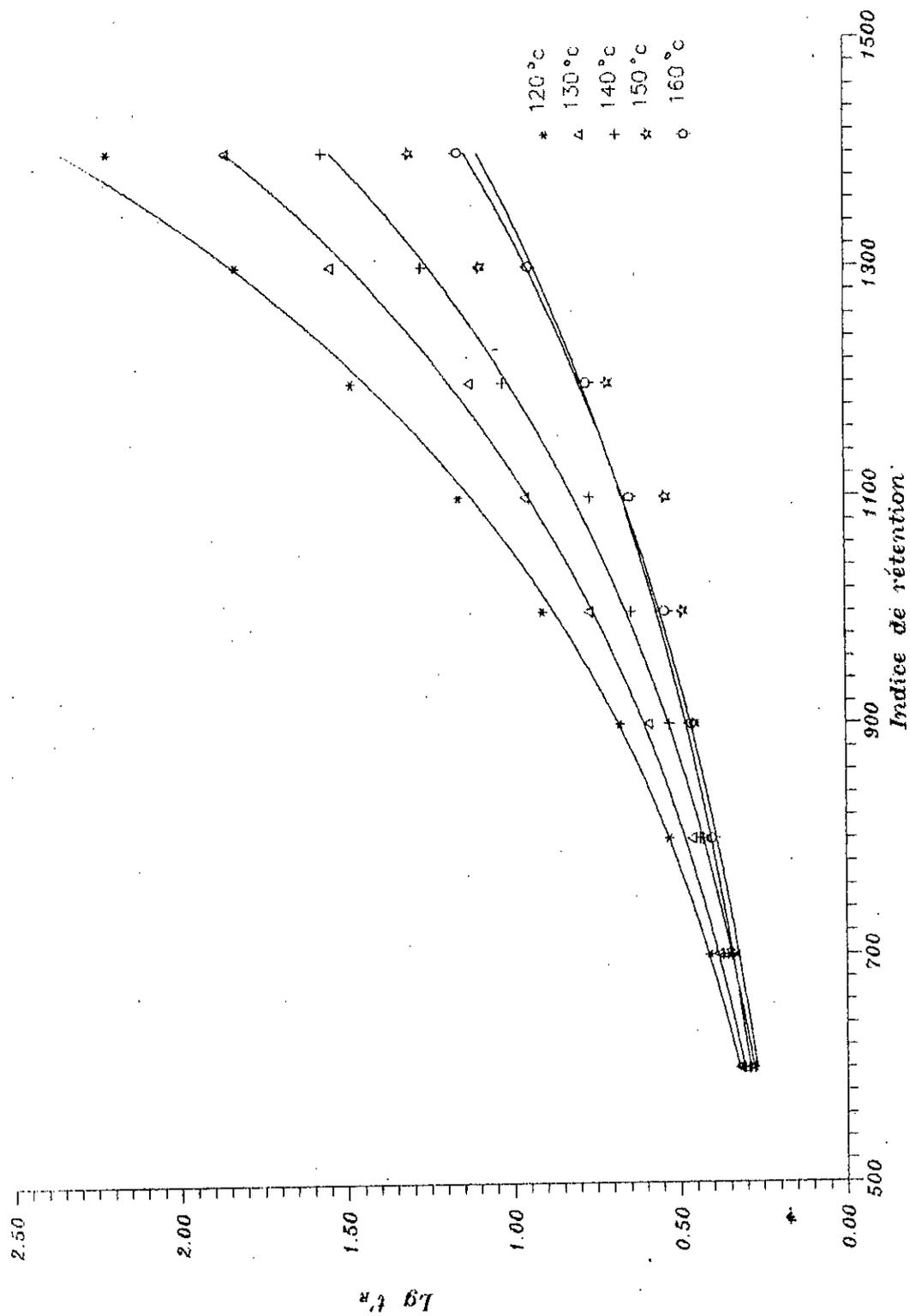


Figure 10 : Variation de  $Lg t_R$  en fonction des indices de rétention des Esters Méthylés elues sur colonne PEG 20M.

**Tableau VIII** : Indices de rétention des composés monoterpéniques élués sur colonne PEG20M à diverses températures , en isotherme (calculés à l'aide de la série de référence 2) .

T °C	120	130	140	150	160
COMPOSES	Iiso	Iiso	Iiso	Iiso	Iiso
B-pinène	758	767	742	735	700
Camphène	700	708	717	718	662
P-cymène	842	824	841	862	772
$\Delta_3$ -carène	756	725	751	751	714
$\alpha$ -Terpinène	815	813	828	821	772
$\beta$ -Terpinène	886	855	834	840	687
Limonène	819	800	807	784	742
$\alpha$ -phellandrène	794	809	820	800	700
Citronellène	743	700	751	726	675
Acétate de néryle	1246	1245	1243	1261	1214
Acétate de géranyle	1279	1275	1277	1272	1233
Néral	1211	1209	1215	1240	1220
Géranial	1261	1263	1245	1264	-
Linalol	1065	1075	1045	1126	1011
Nérol	1329	1327	1303	1306	1279
Géraniol	1381	1380	1341	1348	1317
Terpinéol	1230	1227	1196	1251	1274
Menthone	1035	1052	1033	1161	1005
Eucalyptol	807	819	783	792	765

En portant  $I = f(T)$  pour chaque composé terpénique (figure 11), nous remarquons que globalement l'ordre d'élution est le même avec les deux séries de référence à l'exception du couple (terpineol/Acétate de neryle) où une inversion de l'ordre est observée au delà de 150 °C du fait des conditions de travail.

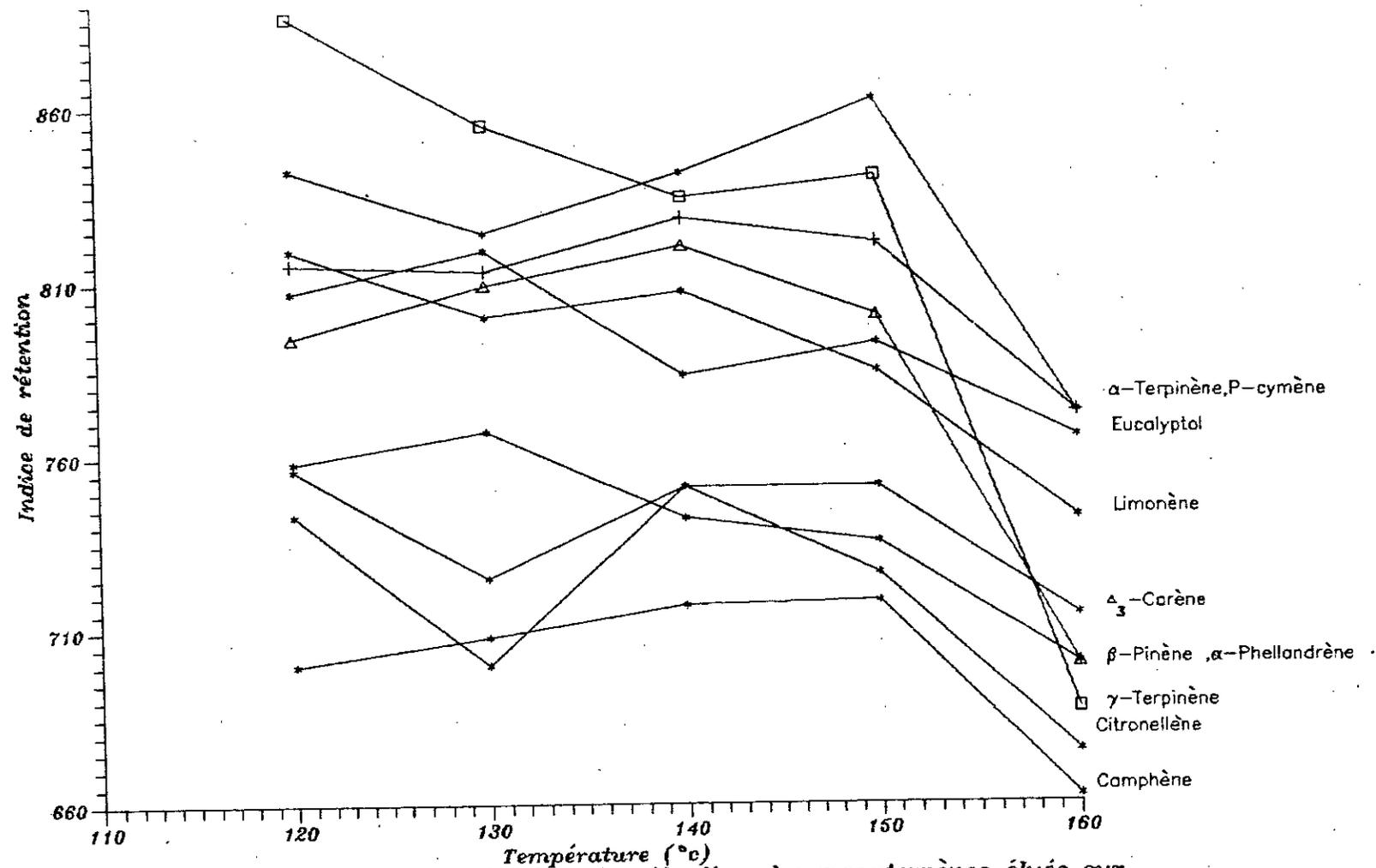


Figure 11a : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes élués sur colonne PEG 20M en fonction de la température. (série de référence esters métylique)

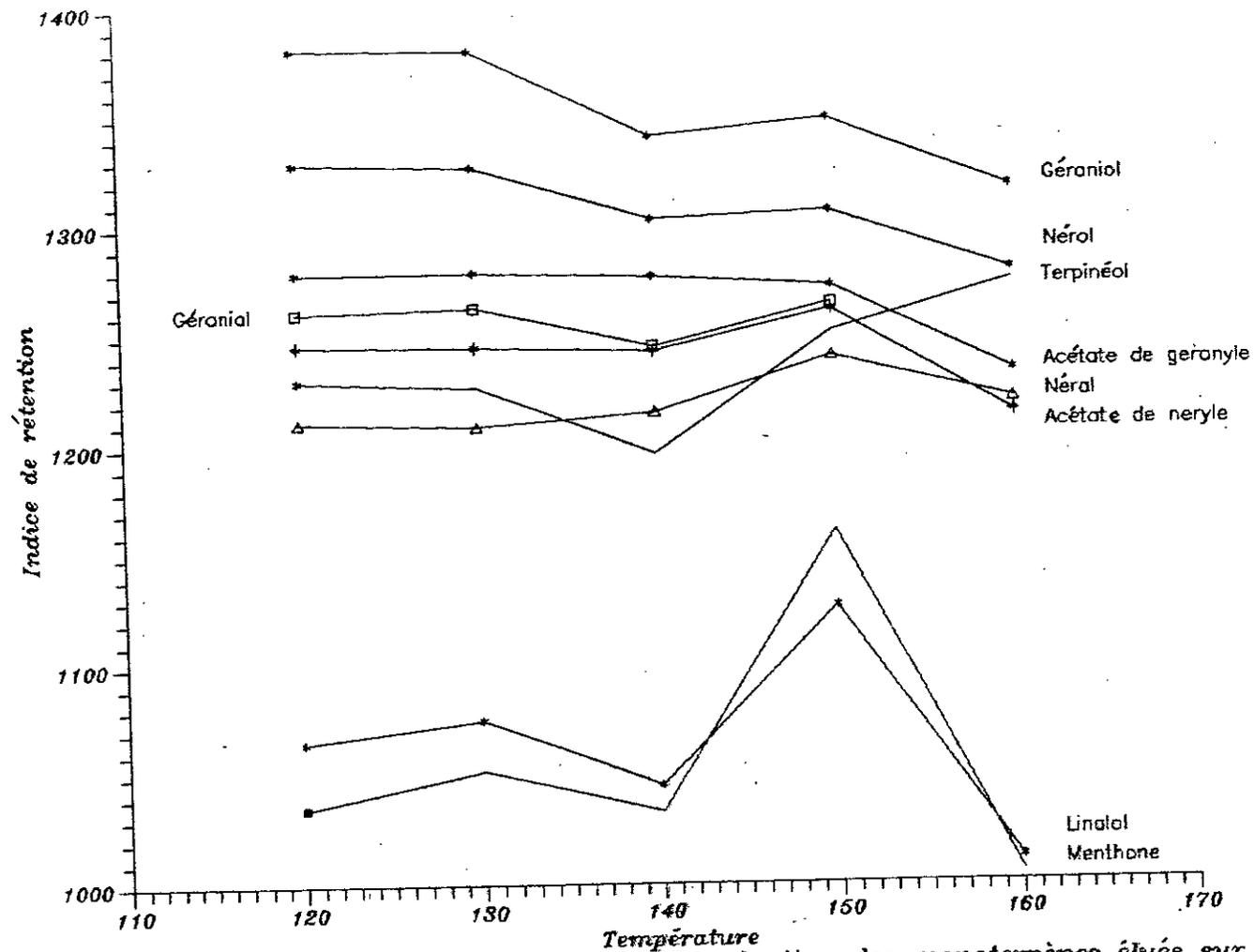


Figure 11b : Variation de l'indice de rétention des monoterpènes élués sur colonne PEG 20M en fonction de la température. (série de référence esters métyliques)

### III — C — Conclusion

L'étude de rétention des produits monoterpéniques tant en isotherme qu'en programmation de température montre la difficulté de séparer la totalité des solutés sur une seule phase stationnaire et à une même température ,par suite de leurs natures .

Pour remédier à cet état de fait ,on peut agir soit sur la température ,soit sur la polarité de la phase stationnaire et de la série de référence afin d'améliorer la séparation .

Aussi de cette étude on peut faire ressortir les résultats suivants :

\* L'effet de température sur la rétention s'atténue en passant d'une structure bicyclique à une structure monocyclique et acyclique .

\* L'isomérisie de position entraîne un comportement nettement différent vis à vis de la phase stationnaire .

\* En programmation de température l'ordre d'élution ne peut être utilisé à lui seul comme méthode fiable d'identification .

Comme les indices de rétention sont souvent considérés comme un moyen important d'identification et de choix de conditions opératoires ,la connaissance des grandeurs de rétention corrigées par la connaissance du temps mort de la colonne devient alors nécessaire pour l'obtention de résultats plus ou moins précis .Ainsi ,nous nous sommes intéressés dans ce qui suit à la détermination de ce dernier .

# TROISIÈME PARTIE

## DETERMINATION ET INFLUENCE DU TEMPS MORT DE LA COLONNE SUR LES INDICES DE RETENTION

	Page
I-Méthodes de détermination du temps mort	66
I-A-Méthode de mesure directe	66
I-B-Méthode itérative ou méthode de Guardino	66
I-C-Méthodes statistiques	67
I-C-1-Méthode de Grobler et Balizs	67
I-C-2-Méthode de régression multiparamétrique aux moindres carrés	68
a-Critères statistiques	69
b-Résolution du système	70
c-Initialisation du système	72
d-Test de convergence	72
e-Acceptation du modèle	73
II-Application à deux séries de référence n-alcanes et esters méthyliques	74
III-Comparaison des différentes méthodes de calcul du temps mort appliquées à deux colonnes	79
III-A-Colonne capillaire OV 101	80
III-B-Colonne capillaire PEG 20M	81
IV-Influence du nombre d'homologues d'une même série sur le calcul du temps mort mathématique d'une colonne	82
IV-A-Colonne capillaire OV 101	83
IV-B-Colonne capillaire PEG 20M	85
V-Effet de la température sur l'estimation du temps mort	88
V-A-Colonne capillaire OV 101	88
V-B-Colonne capillaire PEG 20M	103
VI-Calcul des indices de rétention de quelques substances monoterpéniques	109
VI-A-Détermination des indices de rétention sur colonne OV 101	109
VI-B-Détermination des indices de rétention sur colonne PEG 20M	119
VII-Conclusion	124

L'identification des substances repose sur la détermination des indices de rétention de Kovats, aussi dans ce chapitre, nous nous proposons d'améliorer le calcul de ces indices en utilisant le temps de rétention corrigé par le temps mort de la colonne.

## I - Méthodes de détermination du temps mort ( $t_M$ )

Plusieurs méthodes de détermination du temps mort ont été proposées, parmi celles-ci nous ne développerons que celles utilisées dans le cadre de notre travail, à savoir la méthode de mesure directe, la méthode itérative et les méthodes statistiques

### I - A - Méthode de mesure directe

Dans un système idéal, le temps mort est considéré comme le temps que mettrait une quantité infinitésimale de gaz non adsorbé ou non retenu pour traverser le système chromatographique, lorsque celui-ci est introduit dans les mêmes conditions que celles des échantillons à analyser.

James et Martin /25/ ont désigné comme temps mort de la colonne, le pic de l'air dans le cas où le détecteur est sensible à l'air, par exemple un catharomètre. Depuis, plusieurs controverses se sont développées quant au choix de la meilleure substance à utiliser.

En effet, le problème s'est compliqué depuis l'utilisation de plus en plus grande du détecteur à ionisation de flamme (FID) sachant que ce dernier ne donne aucune réponse vis à vis de l'air ou des gaz inertes. C'est ainsi que le méthane a été suggéré pour pallier l'air dans ce cas précis /26/. Aussi dans le cadre de ce travail, une étude sur l'utilisation du méthane pour la mesure du temps mort  $t_M$  a été menée sur les deux colonnes utilisées et ce, à différentes températures.

### I - B - Méthode itérative ou méthode de Guardino

Guardino et Coll /27/ présentent une méthode dans laquelle une itération est faite sur le temps mort ( $t_M$ ), à partir des valeurs calculées par la méthode des moindres carrés des coefficients "b" et "c" de l'équation (28)

$$\text{Lgt}'R_i = \text{Lg}(t_{R_i} - t_M) = bZ_i + c$$

Les valeurs optimales de  $t_M$ , b et c sont obtenues en minimisant la somme des carrés des différences entre les valeurs connues et calculées des indices de rétention.

L'organigramme de cette méthode est reporté en annexe IV-1

## I - C - Méthodes statistiques

Parmi les méthodes statistiques, nous avons préconisé d'utiliser la méthode de Grobler et Balizs et celle de régression multiparamétrique aux moindres carrés développée par Touabet

### I - C - 1 - Méthode de Grobler et Balizs

Grobler et Balizs /28/ ont développé une méthode qui repose sur l'utilisation de deux régressions linéaires effectuées sur les deux équations suivantes :

La première analogue à la relation (28) relie la différence entre les temps de rétention au nombre "Z" d'atomes de carbone .

$$\text{Lg} (t_R(Z + 1) - t_R(Z)) = bZ + \text{Lg} A \quad (47)$$

avec  $A = e^c (e^b - 1)$  .

Ainsi la régression linéaire de cette équation (47) par rapport à Z conduit à l'obtention de la pente b .

$$b = (n - 1) \frac{\sum_{i=\bar{z}_n}^{z_{n-1}} z_i \text{Lg}(t_R(i+1) - t_{Ri}) - \sum_{i=\bar{z}_n}^{z_{n-1}} z_i \sum_{i=\bar{z}_n}^{z_{n-1}} \text{Lg}(t_R(i+1) - t_{Ri})}{(n - 1) \sum_{i=\bar{z}_n}^{z_{n-1}} z_i^2 - \left( \sum_{i=\bar{z}_n}^{z_{n-1}} z_i \right)^2} \quad (48)$$

La seconde équation fait apparaître le terme  $t_M$  ou temps mort et s'écrit :

$$t_R(Z) = t_M + Aq^Z \quad (49)$$

avec  $A = e^c$  et  $q = e^b$

Ainsi une nouvelle régression linéaire de  $\text{Lg } t_R$  par rapport à  $Z$  peut s'écrire :

$$t_M = \frac{\sum_{i=Z_1}^{Z_n} q^{Z_i} \sum_{i=Z_1}^{Z_n} t_{Ri} q^{Z_i} - \sum_{i=Z_1}^{Z_n} q^{2Z_i} \sum_{i=Z_1}^{Z_n} t_{Ri}}{\left( \sum_{i=Z_1}^{Z_n} q^{Z_i} \right)^2 - n \sum_{i=Z_1}^{Z_n} q^{2Z_i}} \quad (50)$$

$$c = \sum_{i=Z_1}^{Z_n} \text{Lg } t'_{Ri} - (b \sum_{i=Z_1}^{Z_n} Z_i) / n \quad (51)$$

Les équations (48) , (50) et (51) permettent de calculer les indices de rétention de n'importe quel soluté à partir de l'équation suivante :

$$I_i = 100Z_i = 100 (\text{Lg } t'_{Ri} - c) / b \quad (52)$$

### I - C - 2 - Méthode de régression multiparamétrique aux moindres carrés .

En chromatographie gaz liquide , la relation empirique (28) présumée linéaire est souvent admise et utilisée pour ajuster les temps de rétention bruts d'une série de n-alcane . Cette relation (28) peut se mettre sous la forme :

$$t_{Ri} - t_M = A \exp(bZ_i) \quad (53)$$

avec :  $A = e^c$

Nous appliquerons à ce modèle ,la méthode de régression multiparamétrique aux moindres carrés développée par Touabet /25/ ,pour déterminer les paramètres  $t_M$  , $b$  et  $A$  ,ainsi que la qualité de l'ajustement .

#### a - Critères statistiques

Expérimentalement ,nous disposons des temps de rétention bruts ( $t_{R_i}$  ) obtenus en effectuant NI injections d'une série de référence à N alcanes (1) ou d'esters méthyliques (2).

Nous tirons de cette matrice  $N \times NI$  les grandeurs statistiques suivantes :

\* La moyenne des temps de rétention bruts  $\bar{t}_{R_i}$

$$\bar{t}_{R_i} = \sum_{j=1}^{NI} t_{R_{ij}} / NI \quad (54)$$

\* L'estimation de l'écart type  $S(t_{R_i})$  des temps de rétention  $t_{R_i}$  .

$$S(t_{R_i}) = \sqrt{\sum_{j=1}^{NI} (t_{R_{ij}} - \bar{t}_{R_i})^2 / (NI - 1)} \quad (55)$$

\* Le résidu

Le résidu ( $F_i$ ) est défini comme étant la différence entre le temps de rétention moyen expérimental ( $\bar{t}_{R_i}$ ) et le temps de rétention calculé ( $\hat{t}_{R_i}$ ) .

$$F_i = \bar{t}_{R_i} - \hat{t}_{R_i} \quad (56)$$

$$\text{soit encore : } F_i = t_{R_i} - (t_M + A \exp (bZ_i)) \quad (57)$$

Si le modèle est parfait et les erreurs expérimentales nulles, le résidu doit tendre vers une valeur nulle. Son écart type  $S(F_i)$  se définit comme suit :

$$S(F_i) = S(\bar{t}_{Ri}) = S(t_{Ri}) / \sqrt{NI} \quad (58)$$

b - Résolution du système

Le critère du moindre carré pondéré selon les variances cherche à minimiser la somme :

$$\chi_v^2 = \sum_{i=1}^N \frac{F_i^2}{S^2(F_i)} \quad (59)$$

avec  $S^2(F_i)$  la variance  $V_i$  et  $v$  le nombre de degrés de liberté soit  $N - P$  où  $P$  est le nombre de paramètres et  $N$  le nombre de constituants.

La condition nécessaire à la minimisation de la somme (59) par rapport aux paramètres  $P_j$  ( $t_M$ ,  $A$ ,  $b$ ) est donnée par la relation :

$$\frac{\partial}{\partial P_j} \sum_{i=1}^N \frac{F_i^2}{V_i} = 0 \quad (60)$$

Le développement en série de la variance  $V_i = f(t_{Ri}, Z_i)$  donne :

$$V_i = S^2_{t_{Ri}} \left( \frac{\partial F_i}{\partial t_{Ri}} \right)^2 + S^2_{Z_i} \left( \frac{\partial F_i}{\partial Z_i} \right)^2 = L$$

soit encore :

$$L = S^2_{t_{Ri}} (F_{t_{Ri}})^2 + S^2_{Z_i} (F_{Z_i})^2 \quad (61)$$

Le nombre Z d'atomes de carbone pour un alcane ou un ester méthylique étant parfaitement défini, on a dans ce cas :

$$S^2_{Z_i} = 0 \quad \text{et} \quad F_{t_{Ri}} = 1 \quad \text{d'où} \quad L = S^2_{t_{Ri}}$$

La résolution de l'équation (60) conduit au système linéaire d'équations associé à une matrice M des coefficients et un vecteur V des termes indépendants :  $MX = V$ .

$$\begin{aligned} & \frac{1}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta t_M + \sum_i^N \frac{\exp(bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta A + \sum_i^{N'} \frac{\exp(bZ_i) \cdot AZ_i}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta b = \\ & \left[ \bar{t}_{Ri} - t_M - A \exp(bZ_i) \right] \\ & \frac{\exp(bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta t_M + \sum_i^N \frac{\exp(2bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta A + \sum_i^N \frac{AZ_i \cdot \exp(2bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta b = \\ & \exp(bZ_i) \left[ \bar{t}_{Ri} - t_M - A \cdot \exp(bZ_i) \right] \\ & \frac{AZ_i \cdot \exp(bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta t_M + \sum_i^N \frac{AZ_i \cdot \exp(2bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta A + \sum_i^N \frac{A^2 Z_i^2 \cdot \exp(2bZ_i)}{S^2_{t_{Ri}}} \Delta b = \\ & AZ_i \exp(bZ_i) \left[ \bar{t}_{Ri} - t_M - A \cdot \exp(bZ_i) \right] \end{aligned}$$

Nous avons résolu ce système en utilisant la méthode de Cramer .

### c - Initialisation du système

Les premières approximations  $t^{\circ}_M$ ,  $A^{\circ}$  et  $b^{\circ}$  peuvent être obtenues par la méthode des moindres carrés ou par un procédé itératif .

Pour notre part , nous avons retenu les initialisations données par Touabet.

$t^{\circ}_M = t_{Ri}$  : temps de rétention le plus court .

$$b^{\circ} = \frac{\text{Lg} ((t_{R(N)} - t^{\circ}_M) / (t_{R(N-1)} - t^{\circ}_M))}{Z(N) - Z(N-1)} \quad (62)$$

$$A^{\circ} = t_{R(N)} \exp( b \cdot Z(N) )$$

N et N 1 se rapportent aux n alcanes ou n esters dont les temps de rétention sont respectivement le plus long et le plus court .

### d - Test de convergence

Deux possibilités s'offrent à nous pour arrêter la régression.

En effet , le calcul peut être arrêté en effectuant un test soit sur le temps mort  $t_M$  , soit sur l'ensemble des paramètres du modèle .

\* Test sur le temps mort  $t_M$  :

$$\frac{|t^{\circ}_M - t_M|}{t_M} < 10^{-5} \quad (63)$$

\* Test sur l'ensemble des paramètres du modèle :

$$(64) \quad \frac{|\Delta t_M|}{t_M} + \frac{|\Delta A|}{A} + \frac{|\Delta b|}{b} < 10^{-4}$$

e - Acceptation du modèle

Evaluer la qualité de l'ajustement revient à examiner si le modèle choisi est adéquat. Pour cela, la pertinence du modèle sera examinée selon deux critères :

\* Le critère global ou test du chi-deux .

Le résidu de la minimisation ne doit pas excéder la valeur critique maximale tirée des tables donnant :

$$\chi^2_{(N-P)} < \chi^2_{\nu} \quad (65)$$

\* Le critère sélectif ou écart type sur les paramètres.

Les écarts types sur les paramètres seront obtenus au moyen de la formule classique de propagation d'erreurs qui autorise l'estimation de la variance d'une grandeur calculée. Ainsi par exemple, si  $Z = Z(x, y)$  il vient :

$$s^2_Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + 2 \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right) \text{COV}(x, y) \quad (66)$$

Il est à noter que l'inversion de la matrice M permet d'accéder aux variances sur les paramètres qui constituent les éléments de la diagonale principale de  $M^{-1}$ .

D'autre part ,les écarts types sur les paramètres permettent de construire des intervalles de confiance ,au niveau (x) choisi selon la loi de Student .

En statistique ,dans le cas de mesures répétitives ,on définit des intervalles de confiance dans lesquels toute mesure de  $(Y_i)$  a(1 X)100% de chance de se rencontrer .

$$(\bar{Y} - t S_{\bar{Y}}) < Y < (\bar{Y} + t S_{\bar{Y}}) \quad (67)$$

pour : t = 1	, la Probabilité (P) >	0.56
t = 2	" (P) >	0.85
t = 3	" (P) >	0.95
t = 4	" (P) >	0.97

Nous avons choisi pour notre cas ,le niveau X = 0.05 correspondant à une probabilité supérieure à 95% .

## II - Application à deux séries de référence n-alcane et esters méthyliques

L'estimation du temps de rétention calculé  $t_{R_i}(\text{cal})$  et du temps de rétention corrigé  $t_{R_i}(\text{cor})$  s'effectue à l'aide des relations suivantes :

$$t_{R_i}(\text{cal}) = t_M + A \exp(bZ_i) \quad (68)$$

$$t_{R_i}(\text{cor}) = t_{R_i}(\text{cal}) - t_M = A \exp(bZ_i) \quad (69)$$

De ces relations appliquées par exemple à la série des n-alcane ,nous pouvons tirer le nombre Z d'atomes de carbone d'un n-alcane hypothétique :

$$t_{R_i} = t_M + A \exp(bZ_i) \quad \text{soit}$$

$$Z_i = \text{Lg}((t_{R_i} - t_M) / A) / b$$

or par définition ,l'indice de rétention d'un n-alcane est donnée par :

$$I_i = 100 Z_i$$

soit encore

$$I_i = 100 \text{ Lg } ((t_{R_i} - t_M) / A) / b \quad (70)$$

\* Toutes les étapes de calcul ont été écrites en GW BASIC et effectuées sur un micro ordinateur de type HP Vectra .

\* L'organigramme de cette méthode de travail est reporté en annexe IV-2

Nous donnons ci après une illustration pratique pour la détermination mathématique de  $T_M$ ,  $b$  et  $c$  par les trois méthodes précitées, deux séries de référence (1) et (2) ont été utilisées.

- (1) Les n-alcanes : du C<sub>8</sub> au C<sub>15</sub> élués sur OV101  
du C<sub>8</sub> au C<sub>19</sub> élués sur PEG20M
- (2) Les esters méthyliques du C<sub>6</sub> au C<sub>14</sub> élués sur PEG20M

Pour chaque constituant de ces deux séries (1) et (2), trois à quatre injections consécutives ont été effectuées à différentes températures .  
Nous obtenons ainsi trois à quatre valeurs de temps de rétention bruts expérimentaux ( $t_{R_i}$ ) .

Dans le tableau IX, nous détaillons un exemple de traitement des données expérimentales par la méthode de régression multiparamétrique .

**Tableau IX** : Résultats de la régression pour la série (1) des n-alcanes de C<sub>10</sub> à C<sub>13</sub> élués sur colonne OV101 à 120°C .

nombre de carbones	valeur des temps de rétention t <sub>Ri</sub> (exp) en minutes					
	Z <sub>i</sub>	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	moyenne t <sub>Ri</sub> exp
10		3.67	3.67	3.65	3.69	3.67
11		4.89	4.88	4.89	4.90	4.89
12		7.07	7.06	7.06	7.09	7.07
13		10.955	10.944	10.948	10.973	10.955

Paramètres de l'équation :  $t_{R_i} = t_M + A \exp (bZ_i)$

Temps mort  $t_M = 2.11$  mn, d'écart type (0.045)

L'ordonnée à l'origine  $A = 0.0048$  ,d'écart type (0.0004)

La pente  $b = 0.5787$  ,d'écart type (0.0058)

Acceptation du modèle

Les critères statistiques sont les suivants :

$KH12 = 1.4394 \cdot 10^{-2}$   
 erreur résiduelle  $ER_i = 1.3688 \cdot 10^{-3}$

Les temps de rétention respectivement expérimentaux t<sub>Ri</sub> (exp) ,calculés t<sub>Ri</sub> (cal) ,corrigés t<sub>Ri</sub> (cor) ainsi que les indices de rétention calculés pour la série de référence sont rassemblés dans le **tableau X** ci dessous .

Notons que les écarts types respectifs sont placés entre parenthèses .

**Tableau X** : Temps de rétention expérimentaux  $t_{Ri}$  (exp) , calculé  $t_{Ri}$  (cal) , corrigé  $t_{Ri}$  (cor) et indices de rétention de la série (1) de  $C_{10}$  à  $C_{13}$  élués sur OV101 , à 120°C .

	$\bar{t}_{Ri}$ (exp) en mn	$t_{Ri}$ (cal) en mn	$t_{Ri}$ (cor) en mn	Indices calculés
$C_{10}$	3.67 (0.014)	3.669 (0.012)	1.558 (0.047)	1000 (2.057)
$C_{11}$	4.89 (0.007)	4.890 (0.006)	2.779 (0.046)	1099.9 (0.579)
$C_{12}$	7.07 (0.012)	7.069 (0.009)	4.958 (0.047)	1200.0 (0.530)
$C_{13}$	10.955 (0.010)	10.955 (0.010)	8.844 (0.046)	1299.9 (0.304)

L'erreur résiduelle commise sur les indices est évaluée à 0.107 .

Nous donnons ci après un exemple de calcul .

Pour cela , nous avons choisi le n-undécane  $Z_i = 11$

La valeur moyenne de son temps de rétention expérimental est de  $t_{R11} = 4.89 (0.007)$  mn

Après régression , les trois paramètres  $t_M$  , A et b sont donnés avec leurs écarts types respectifs comme suit:

$$t_M = 2.11 \text{ mn } (0.045)$$

$$A = 0.0048 (0.0004)$$

$$b = 0.5787 (0.0058)$$

En analysant les écarts types , nous constatons que les trois paramètres sont significatifs .

En effet ,pour  $t_M$  ,A et b nous avons :

$$\begin{aligned} 2.11 - (0.045 \times 3) < t_M < 2.11 + (0.045 \times 3) \\ 0.0048 - (0.0004 \times 3) < A < 0.0048 + (0.0004 \times 3) \\ 0.5787 - (0.0058 \times 3) < b < 0.5787 + (0.0058 \times 3) \end{aligned}$$

et d'autre part :

$$\chi^2_{N-P} = \chi^2_{4-3} = 1.4394 \cdot 10^{-2} < \chi^2_{1(MAX)} = 3.84$$

Ainsi,toutes ces valeurs ainsi que l'erreur résiduelle confirment que le modèle choisi est acceptable .

A présent ,examinons le cas où le modèle choisi est à rejeter en vertu de la valeur élevée du KHI2 .

Cas de la série (1) des n-alcane de C<sub>8</sub> à C<sub>15</sub> élués à 120°C sur colonne OV101 .

Les résultats obtenus en injectant chaque constituant quatre fois ,sont reportés dans le tableau XI

**Tableau XI** : Résultats de la régression pour la série des n-alcane de C<sub>8</sub> à C<sub>15</sub> élués sur colonne OV101 ,à 120 °C .

Nombre de Carbones	Valeur des temps de rétention $t_{Ri}$ exp en minutes				moyenne $\bar{t}_{Ri}$
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	
Z <sub>i</sub> 8	2.58	2.56	2.57	2.61	2.58
9	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97
10	3.67	3.67	3.65	3.69	3.67
11	4.89	4.88	4.89	4.90	4.89
12	7.07	7.06	7.06	7.09	7.07
13	10.955	10.944	10.948	10.973	10.955
14	17.60	17.60	17.62	17.58	17.60
15	28.39	28.40	28.39	28.38	28.39

Les paramètres de l'équation  $t_{R_i} = t_M + A \exp(bz_i)$  avec leurs écarts types respectifs sont les suivants .

$$t_M = 1.905 \quad (0.006)$$

$$A = 0.00822 \quad (0.00007)$$

$$b = 0.5385 \quad (0.0006)$$

Les critères statistiques sont respectivement :

$$KHI2 = 572.242$$

$$ER = 0.126$$

$$\chi^2_{8-3} = \chi^2_5 = 572.242 \quad \chi^2_{5(\text{MAX})} = 11.1$$

Ainsi il est clair que le modèle linéaire est à rejeter car  $\chi^2_5 = 572.242$  excède de loin la valeur critique maximale  $\chi^2_{5(\text{MAX})} = 11.1$ , même si les paramètres sont significatifs .

Pour les deux autres méthodes celles de Grobler et de Guardino l'acceptation du modèle repose sur la fonction "objectif" :

$$\sum_{i=1}^N (I_i - I_{\text{ical}})^2 / N$$

qui doit être aussi réduite que possible .

### III - Comparaison des différentes méthodes de calcul du temps mort appliquées à deux colonnes :

Afin de comparer entre elles , les méthodes mathématiques de détermination du temps mort d'une colonne décrites précédemment, ces dernières ont été appliquées aux deux colonnes capillaires , l'une apolaire du type OV101 et l'autre polaire PEG20M .

### III - A - Colonne capillaire OV101

Dans le **tableau XII**, sont reportées les valeurs avec des paramètres  $t_M$ ,  $b$  et  $c$  obtenues par les différentes méthodes lorsque les solutés sont élués à une température isotherme de 120 °C, sur une colonne apolaire du type OV101.

**Tableau XII** : Comparaison entre elle des différentes méthodes de calcul de  $t_M$ ,  $b$  et  $c$  obtenus à l'aide des constituants de la série (1) des n-alcanes élués en isotherme 120 °C à, sur colonne capillaire du type OV101.

Méthode Paramètres	Directe au Méthane	Iterative de Grobler	Statistique de Guardino	Statistique de Touabet
$t_M$ (mn)	1.915	2.1143	2.1138	2.11 (0.045)
$c$		5.3493	5.3493	5.3436 (0.0058)
$b$		0.5791	0.5791	0.5787 (0.0004)

Il est à noter que la série de référence utilisée pour la détermination de ces paramètres est celle (1) des n-alcanes allant du C<sub>10</sub> au C<sub>13</sub>.

Les écarts types pour la méthode de Touabet sont reportés dans le tableau et mis entre parenthèses.

Ce **tableau XII** suscite les remarques suivantes :

En premier lieu, le temps de rétention expérimental ( $t_M$  méthane) est plus petit que le temps mathématique ; l'erreur absolue commise étant de 0.2 minute correspond à une erreur relative de l'ordre de 10%.

Un excellent accord est obtenu entre les différentes méthodes mathématiques utilisées.

Enfin ,les paramètres du modèle sont significatifs puisque les écarts types obtenus par la méthode de Touabet ont des valeurs nettement faibles .

### III - B - Colonne capillaire PEG20M

Une étude similaire a été effectuée sur la colonne polaire PEG20M en utilisant les deux séries de référence (1) et (2) : Les n-alcanes et les esters méthyliques .

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le **tableau XIII** ci dessous où sont reportés les valeurs des paramètres  $t_M$ , b et c à l'aide des constituants de la série (1) (a) et de la série (2) (b) .

**Tableau XIII** : Comparaison entre elles ,les différentes méthodes de calcul de  $t_M$ , b et c obtenus à l'aide de soluté élués à 120 °C ,sur colonne capillaire PEG20M .

a - série de référence : n-alcanes de C<sub>10</sub> à C<sub>13</sub>

Méthode Paramètres	Directe au Méthane	Iterative de Grobler	Statistique de Guardino	Statistique de Touabet
$t_M$ (mn)	1.19	1.2925	1.2870	1.34 (0.1287)
c		4.5892	4.5885	4.739 (0.022)
b		0.4761	0.4763	0.4868 (0.0027)

b - Série de référence esters méthyliques de C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> et C<sub>12</sub>

Méthode Paramètres	Directe au Méthane	Itérative de Grobler	Statistique de Guardino	Statistique de Touabet
t <sub>M</sub> (mn)	1.19	1.3325	1.3324	
c		8.8053	8.8107	
b		0.6575	0.6579	

Nous constatons que les méthodes de Guardino et Grobler conduisent dans les deux cas, à des valeurs sensiblement égales, par contre avec la méthode de Touabet, le temps mort s'en écarte et présente une valeur plus élevée. Par ailleurs, comme cela a été déjà mentionné, le temps mort expérimental obtenu avec le méthane est toujours plus petit que celui déterminé par les méthodes mathématiques, l'erreur relative n'excédant pas 12%.

De plus, en comparant les deux phases stationnaires, nous notons que le temps mort déterminé sur OV101 est plus élevé que celui déterminé sur PEG20M, ceci étant prévisible car il est dû à la différence de polarité des phases stationnaires.

Enfin, la comparaison entre les deux séries montre qu'il existe une différence entre les valeurs de t<sub>M</sub>, b et c. Ainsi, ces trois paramètres dépendent de façon considérable de la série de référence choisie.

IV - Influence du nombre d'homologues d'une même série sur le calcul du temps mort mathématique d'une colonne.

Cette étude a porté sur les deux colonnes capillaires.

#### IV - A - Colonne capillaire OV101

La famille des n alcanes ,de l'octane à pentadécane ,a été étudiée sur la phase stationnaire apolaire de type OV101 .

Le calcul établi précédemment en prenant en considération l'ensemble des huit homologues a permis d'obtenir des valeurs significatives de  $t_M$  ,b et A . Cependant ,le test du KHI2 pour la méthode de Touabet et le test fonction "objectif" ( $\sum(I_i - I_{ical})^2 / N$ ) pour les autres méthodes montrent la non validité de cette série de huit homologues pour estimer ces trois paramètres .Aussi dans ce qui suit ne seront choisies que les séries d'homologues donnant un test positif à savoir des valeurs aussi réduites que possibles du KHI2 et de la fonction "objectif" .

Dans le cas de la référence n-alcanes ,de toutes les séries d'homologues testées ,celles qui ont donné des résultats probants sont les suivantes :

- "1":(C<sub>9</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub>) ;
- "2":(C<sub>9</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub>) ;
- "3":(C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub>) ;
- "4":(C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>13</sub>) ;
- "5":(C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>) ;
- "6":(C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub>) ;
- "7":(C<sub>12</sub> - C<sub>13</sub> - C<sub>14</sub> - C<sub>15</sub>) ;
- "8":(C<sub>13</sub> - C<sub>14</sub> - C<sub>15</sub>).

En effet les différentes valeurs du temps mort de la colonne capillaire OV101 obtenues en considérant ces différents groupes d'homologues sont reportées dans le **tableau XIV** ci dessous .

**Tableau XIV** : Estimation du temps mort  $t_M$  de la colonne capillaire OV101 utilisant les différentes séries de "1" à "8" d'homologues de n-alcanes élués en isotherme à 130 °C .

Séries Méthode	"1" C <sub>9</sub> - C <sub>11</sub>	"2" C <sub>9</sub> - C <sub>12</sub>	"3" C <sub>10</sub> - C <sub>12</sub>	"4" C <sub>10</sub> - C <sub>13</sub>
$t_M$ Gr (fct obj)	1.7847 (1.2417 10) <sup>-9</sup>	1.8284 (0.1138)	1.9038 (2.484 10) <sup>-8</sup>	2.0314 (0.6078)
$t_M$ Gu (fct obj)	1.7846 (6.5068 10) <sup>-7</sup>	1.8292 (0.1167)	1.9038 (1.7509 10) <sup>-7</sup>	2.0359 (0.5563)
$t_M$ T (KHI2)		1.83 (0.3187)		2.01 (0.9149)

Séries Méthode	"5" C <sub>10</sub> - C <sub>14</sub>	"6" C <sub>10</sub> - C <sub>15</sub>	"7" C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub>	"8" C <sub>13</sub> - C <sub>15</sub>
$t_M$ Gr (fct obj)			1.9984 (0.0326)	1.8397 (4.967 10) <sup>-9</sup>
$t_M$ Gu (fct obj)			1.9950 (0.0296)	1.8397 (1.1374 10) <sup>-6</sup>
$t_M$ T (KHI2)	2.05 (1.5664)	2.06 (1.7121)	2.010 (0.014)	

Note : fct obj : Fonction "objectif"  $\sum (I - I_{cal})^2 / N$   
 KHI2<sub>1</sub>(MAX) = 3.84

Le **tableau XIV** montre que des fluctuations sont observées pour les valeurs de  $t_M$  selon la série utilisée, l'écart  $t_M$  est de l'ordre de 0.25 mn ; cependant nous estimons que cet écart est acceptable vu les erreurs commises dans les différentes étapes de calcul .

Pour les méthodes de Grobler et de Guardino , une série de trois alcanes normaux consécutifs permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'avec une série de quatre alcanes , la fonction "objectif" étant très faible .

Quant à la méthode de Touabet nous remarquons que pour les séries d'homologues consécutifs les valeurs de  $t_M$  et de KHI2 sont relativement plus faibles que celles des séries constituées d'homologues non consécutifs .

Ainsi , le choix d' homologues consécutifs ou non et de leur nombre influe grandement sur la détermination du temps mort mathématique . Leur exploitation nécessite donc de prendre plusieurs précautions afin d'aboutir à une estimation plus précise de  $t_M$  .

#### IV - B - Colonne capillaire PEG20M

Sur colonne capillaire PEG20M , la série des n-alcanes de l'octane au nonadécane a été étudiée , ainsi que celle des esters méthyliques dérivés de l'hexane au tétradécane .

De la même manière plusieurs tests identiques aux précédents ont été effectués pour les deux séries de référence .

Pour la série des n alcanes , les résultats montrent que le choix d'une série adéquate est très restreint et difficile à atteindre . En effet , pour les séries comportant quatre alcanes consécutifs et plus , il nous a été impossible de déterminer le temps mort et les deux autres paramètres de la droite b et A . Par contre l'utilisation de séries de trois alcanes consécutifs et des méthodes de Grobler et de Guardino a permis d'estimer les valeurs de  $t_M$  .

Les résultats obtenus à une température de 120 °C, sont regroupés dans le **tableau XV** .

**Tableau XV** : Estimation du temps mort de la colonne capillaire PEG20M utilisant les différentes séries d'homologues consécutifs de n-alcanes élués en isotherme à 120 °C

Séries Méthode	C <sub>10</sub> - C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> - C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub> - C <sub>18</sub>
t <sub>M</sub> Gr (fct obj)	1.3300 (8.440 10 <sup>-8</sup> )	1.4300 (1.043 10 <sup>-7</sup> )	0.9962 (4.967 10 <sup>-9</sup> )
t <sub>M</sub> Gu (fct obj)	1.3300 (9.660 10 <sup>-7</sup> )	1.4300 (1.99010 <sup>-6</sup> )	0.9961 (1.689 10 <sup>-7</sup> )

Note : fct obj : Fonction "objectif"  $\Sigma (I_i - I_i \text{ cal})^2 / N$

On remarque que les résultats de t<sub>M</sub> évalués par les deux méthodes sont identiques, si ce n'est que la méthode de Grobler conduit à une fonction "objectif" plus faible.

Quant à la référence des esters méthyliques, les tests montrent que cette dernière est plus adéquate pour l'estimation du temps mort du fait de sa polarité.

Ainsi, les tests probants du KHI2 et de la fonction "objectif" ont conduit aux séries d'homologues d'esters suivants :

- "1": (C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>) ;
- "2": (C<sub>8</sub> - C<sub>9</sub> - C<sub>10</sub>) ;
- "3": (C<sub>8</sub> - C<sub>9</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub>) ;
- "4": (C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>) ;
- "5": (C<sub>9</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub>) ;
- "6": (C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub>) ;
- "7": (C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>13</sub>) ;
- "8": (C<sub>12</sub> - C<sub>13</sub> - C<sub>14</sub>) .

Les différentes valeurs du temps mort de la colonne capillaire PEG20M obtenues à l'aide de ces différentes séries d'esters sont rassemblées dans le tableau XVI suivant :

**Tableau XVI** : Estimation du temps mort de la colonne capillaire PEG20M utilisant les différentes séries d'esters méthyliques élués en isotherme à 120 °C .

Série Méthodes	"1" C7 - C12	"2" C8 - C10	"3" C8 - C11	"4" C8 - C14
t <sub>M</sub> Gr (fct obj)		1.3962 -9 (2.4835.10)		
t <sub>M</sub> Gu (fct obj)		1.3962 -6 (1.8738.10)		
t <sub>M</sub> T (KHI2)	1.1801 (1.1925)		1.1553 (2.2762)	1.1748 -2 (1.2312.10)

Séries Méthodes	"5" C9 - C11	"6" C10 - C12	"7" C10 - C13	"8" C12 - C14
t <sub>M</sub> Gr (fct obj)	0.6695 -8 (6.581.10)	1.4718 -8 (2.607.10)	1.2925 (1.6688)	1.3499 -8 (2.4835.10)
t <sub>M</sub> Gu (fct obj)	0.6695 -7 (2.061.10)	1.4718 -7 (5.873.10)	1.2870 (1.5627)	1.3499 -8 (4.967.10)
t <sub>M</sub> T (KHI2)			1.3397 (0.3772)	

L'examen de ce **tableau XVI** montre des valeurs fort différentes de temps mort de colonne selon la série d'homologues utilisée .

En effet ,de grands écarts sont parfois observés (0.8 mn) . Cependant ,nous remarquons que l'estimation de  $t_M$  est améliorée avec des séries de trois esters consécutifs .

En outre ,il faut noter que plus la série d'homologue est petite ,plus la fonction "objectif" est petite .

Les résultats de l'étude de l'influence de la série d'homologues sur l'estimation du temps mort montrent bien que ce dernier dépend étroitement de la série de référence et de la phase stationnaire .Il reste toutefois à étudier l'effet de la température sur les deux colonnes capillaires OV101 et PEG20M .

### V - Effet de la température sur l'estimation du temps mort $t_M$

L'étude de l'influence de la température sur le temps mort a été entreprise ,aussi des séries d'analyse ont été effectuées sur les deux colonnes capillaires ,à diverses températures .

#### V - A - Colonne capillaire OV101

En tenant compte des résultats précédents relatifs au choix des séries d'homologues ,la variation du temps mort calculé par les différentes méthodes ,à différentes températures est illustrée dans le **tableau XVII** :

**Tableau XVII** : Temps mort expérimental et estimé par les différentes méthodes en fonction de la température pour la famille des n-alcanes élués en isotherme .

#### a - Temps mort expérimental obtenu par injection de Méthane

T (°C)	100	120	130	140	145	150	155	160	165
$t_M$ M(CH <sub>4</sub> ) (mn)	1.830	1.915	1.960	1.990	2.035	2.025	2.040	2.054	2.065



d - Temps mort estimé avec la série "3" : C - C - C  
 10 11 12

T (°C) / Méthode	100	120	130	140	145	150	155	160	165
t <sub>M</sub> Gr	2.0685 -9	2.1196 -9	1.9038 -8	2.3673 -8	0.2043 -7	2.3567 -7	1.7723 -8	2.0278 -9	2.1800 -8
(fct obj)	(6.209 10)	(4.97 10)	(2.48 10)	(2.48 10)	(1.45 10)	(3.94 10)	(2.11 10)	(4.97 10)	(1.49 10)
t <sub>M</sub> Gu	2.0634 -7	2.1195 -7	1.9038 -7	2.3672 -6	0.2040 -6	0	1.7723 -8	2.0277 -6	2.1800 -6
(fct obj)	(1.60 10)	(3.03 10)	(1.75 10)	(1.94 10)	(1.16 10)	(2.74)	(9.43 10)	(1.44 10)	(2.04 10)

e - Temps mort estimé avec la série "4" : C - C - C - C  
 10 11 12 13

06

T (°C) / Méthode	100	120	130	140	145	150	155	160	165
t <sub>M</sub> Gr	1.7175	2.1143	2.0314	2.3048	1.6694	1.7298	2.0841	2.1047	2.2258
(fct obj)	(1.32)	(0.0009)	(0.61)	(0.54)	(13.95)	(33.04)	(5.25)	(0.83)	(0.53)
t <sub>M</sub> Gu	1.6902	2.1138	2.0359	2.3013	1.6850	1.7540	2.0910	2.1064	2.2270
(fct obj)	(1.10)	(0.0008)	(0.57)	(0.48)	(13.76)	(32.17)	(5.06)	(0.80)	(0.50)
t <sub>M</sub> T		2.1108	2.0114	2.1957	2.0634		2.2184	2.1428	2.2281
(KHI2)		(0.014)	(0.915)	(0.054)	(55.33)		(4.83)	(0.021)	(0.215)

f - Temps mort estimé avec la série "5" : C - C - C - C  
 10 11 12 14

T (°C) / Méthode	120	130	140	145	150	155	160	165
t <sub>M</sub> T	2.0387	2.0460	2.1776	2.2123	2.0138	2.1888	2.0924	2.2060
(KHI2)	(0.98)	(1.57)	(0.060)	(67.64)	(15.91)	(3.80)	(0.006)	(0.045)

g - Temps mort estimé avec la série "6" : C - C - C - C  
 10 11 12 15

T (°C) / Méthode	120	130	140	145	150	155	160	165
t <sub>M</sub> T	1.8181	2.0655	2.1810	2.2646	2.0467	2.1375	2.0338	2.1496
(KHI2)	(8928261)	(1.71)	(0.056)	(73.34)	(15.98)	(2.63)	(4.55 -5 10)	(0.050)

h - Temps mort estimé avec la série "7" : C - C - C - C  
 12 13 14 15

T (°C) / Méthode	120	130	140	145	150	155	160	165
t <sub>M</sub> Gr	1.1918	1.9984	2.2069	2.4189	1.8533	1.7056	1.4860	1.5793
(fct. obj)	(0.35)	(0.033)	(0.008)	(0.027)	(0.90)	(0.56)	(0.63)	(1.40)
t <sub>M</sub> Gu	1.1740	1.9950	2.2079	2.4200	1.8470	1.7026	1.4820	1.5760
(fct. obj)	(0.32)	(0.03)	(0.008)	(0.025)	(0.86)	(0.54)	(0.62)	(1.38)
t <sub>M</sub> T	1.0086	2.0107	2.6400	2.4264				
(KHI2)	(35.38)	(0.014)	3885925	(0.37)				

16



Le tableau XVII suscite les remarques suivantes :

Nous remarquons dans tous les cas des maxima et des minima pour le domaine des températures considérées .

La comparaison avec la valeur expérimentale de  $t_M$  obtenue par injection du méthane montre que :

Le  $t_M$  expérimental suit une variation croissante avec la température , ceci étant dû à la viscosité du gaz .

Le  $t_M$  calculé avec les différentes séries d'homologues est inférieur à celui du méthane pour certains intervalles de température et supérieur pour d'autres .

On notera également l'influence de la température sur le choix de la série de référence . En effet , les tests de convergence ne sont pas toujours positifs pour les intervalles de température considérés .

C'est le cas par exemple , de la série  $C_{12} - C_{13} - C_{14} - C_{15}$ . Celle ci n'est valable que pour des températures de 130 et 145°C et ce , d'après la méthode de régression de Touabet , en revanche , selon les méthodes de Grobler et de Guardino , cette série demeure valable dans tout le domaine de température . Dans ce cas précis , il faut cependant vérifier la fiabilité du test utilisé pour l'estimation du temps mort . Comme déjà souligné par Touabet /25/ , la fonction "objectif" de notre choix peut converger vers un minimum local au lieu et place d'un minimum global , aussi faudra t il la définir judicieusement afin d'estimer convenablement  $t_M$  , b et c /28/ et par extension corriger l'en semble des temps de rétention bruts .

Les graphes  $Lg (t_R - t_M) = f(I)$  portés sur les figures suivantes 12 , 13 , 14 , 15 , 16 , 17 , 18 , 19 et 20 pour chaque température et pour différentes séries éluées sur colonne capillaire OV101 montrent que la linéarité prévisible théoriquement est loin d'être atteinte exception faite pour certains cas .

En effet , la figure 12 présente le cas où une très bonne linéarité est observée avec le temps mort expérimental. Pour les séries  $C_9 - C_{11}$  ,  $C_{10} - C_{13}$  et  $C_{10} - C_{11} - C_{12} - C_{14}$  (figures 13, 16 et 17 ) une bonne linéarité est observée , mais il faut noter que l'extrapolation a été faite avec trois points à droite or ceci peut fausser les résultats comme le montre les figures (15 et 20 ) puisqu'on ne peut extrapoler que jusqu'à un point à droite ou à gauche de la droite .

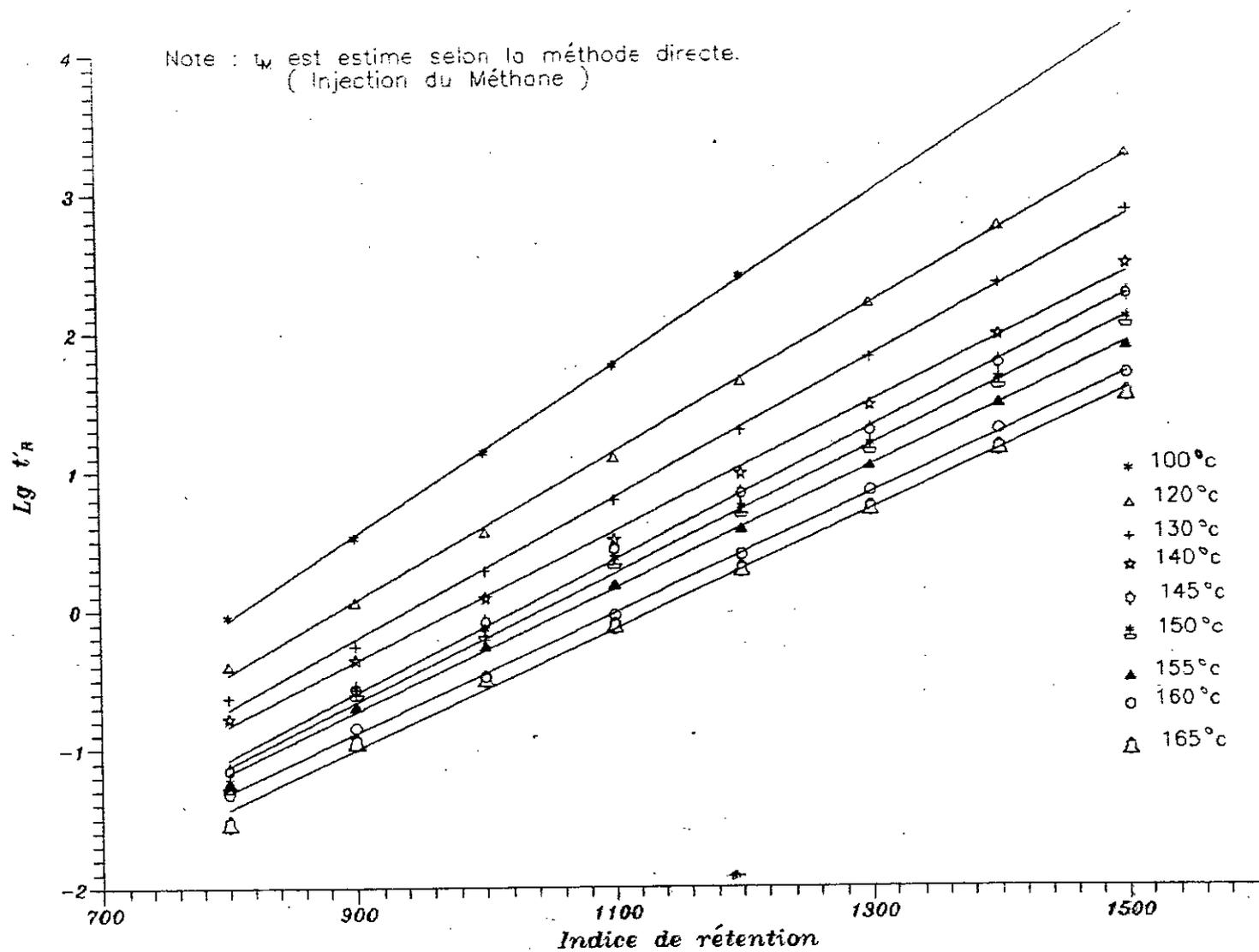


Figure 12 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne OV 101.

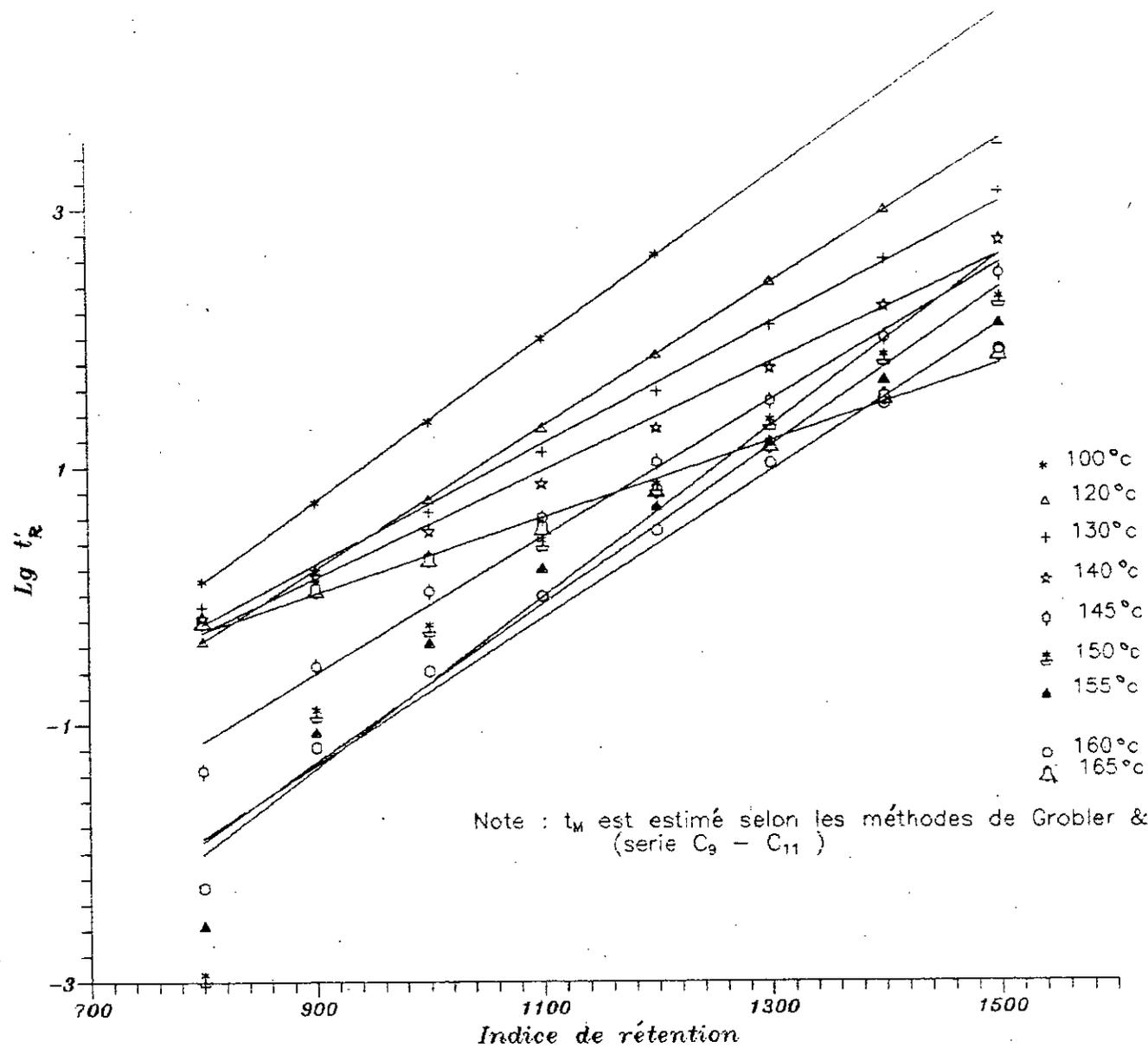


Figure 13 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des *n*-Alcane élues sur colonne OV 101.

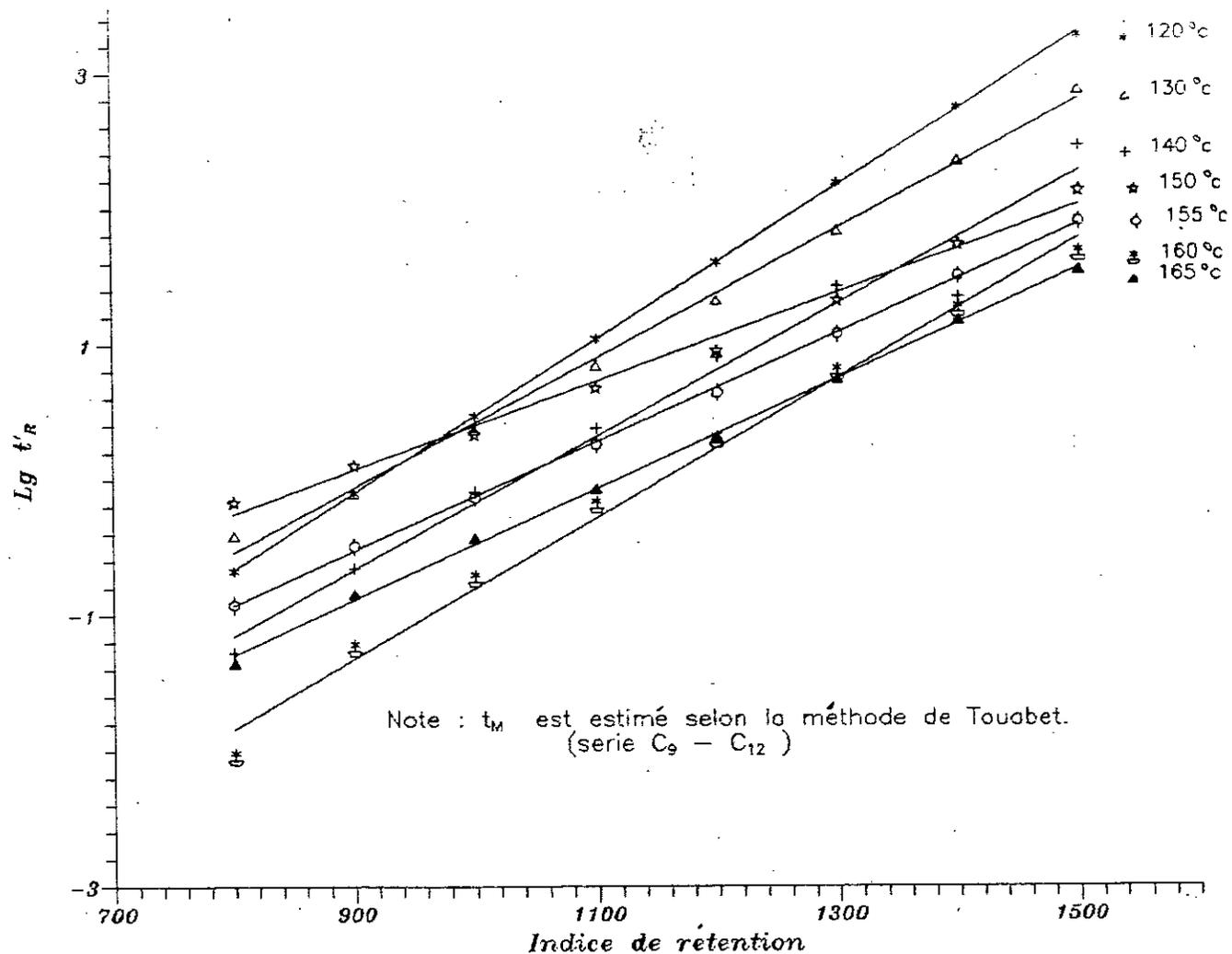


Figure 14 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne OV 101.

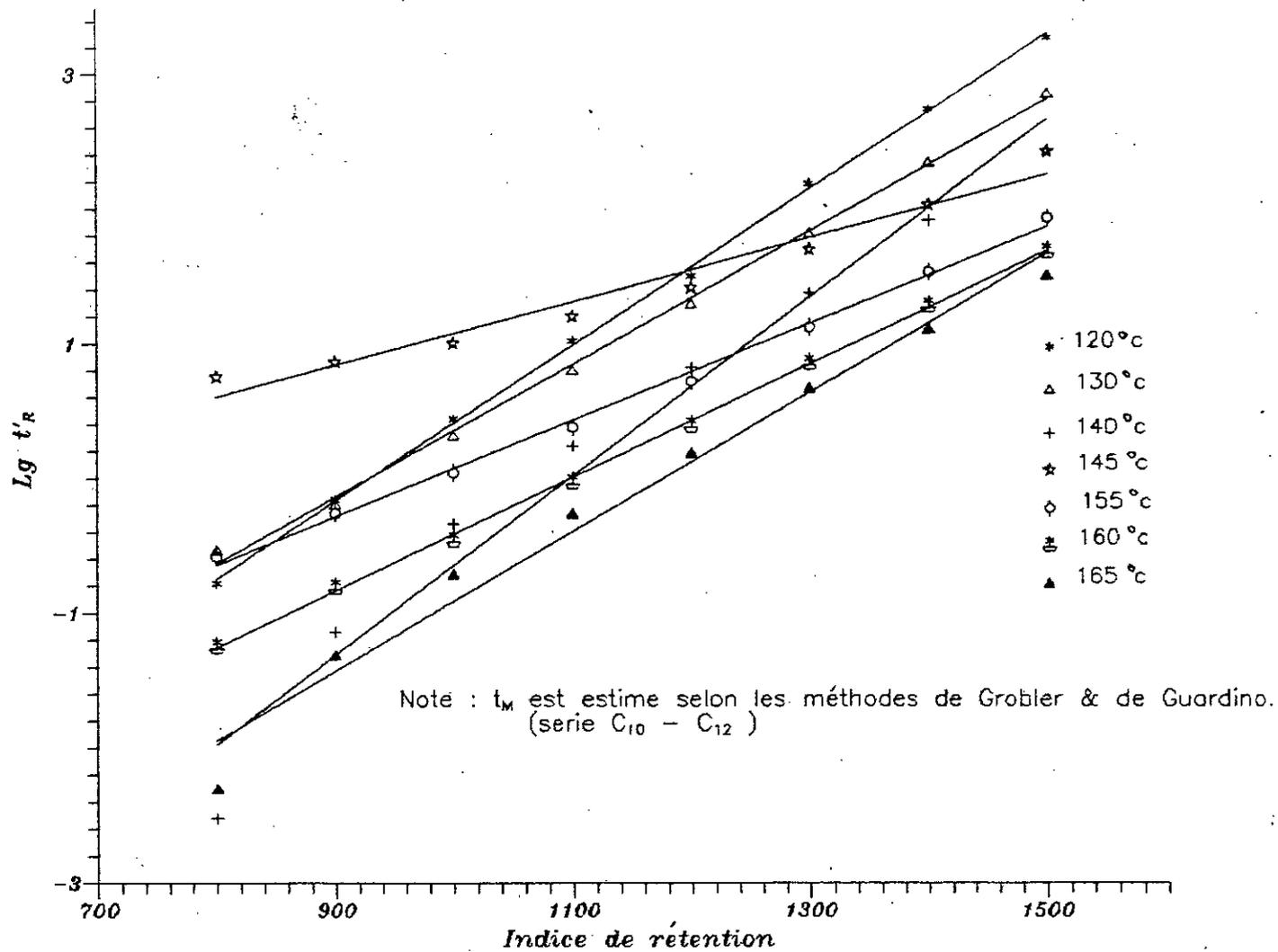


Figure 15 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne OV 101.

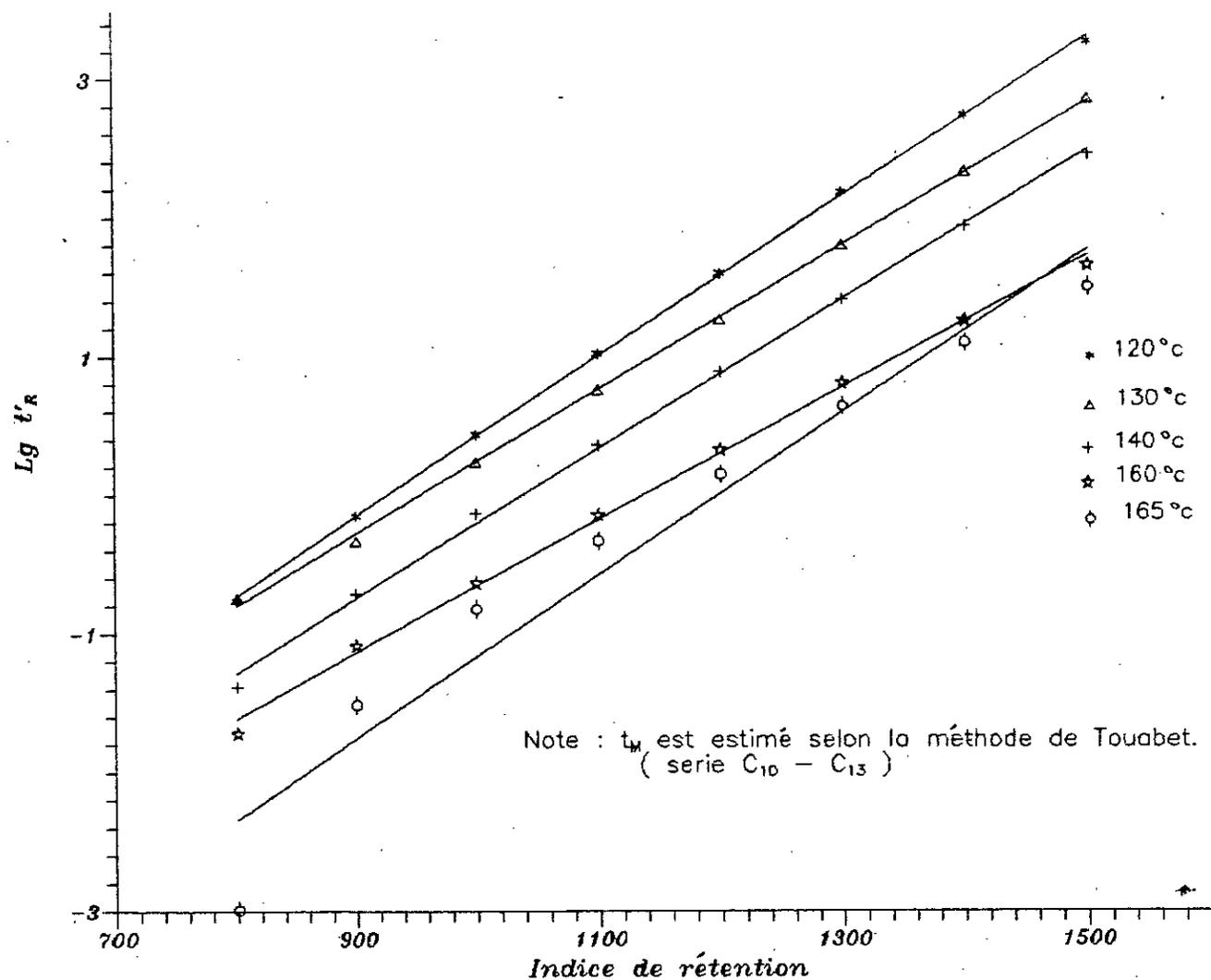


Figure 16 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcane élues sur colonne OV 101.

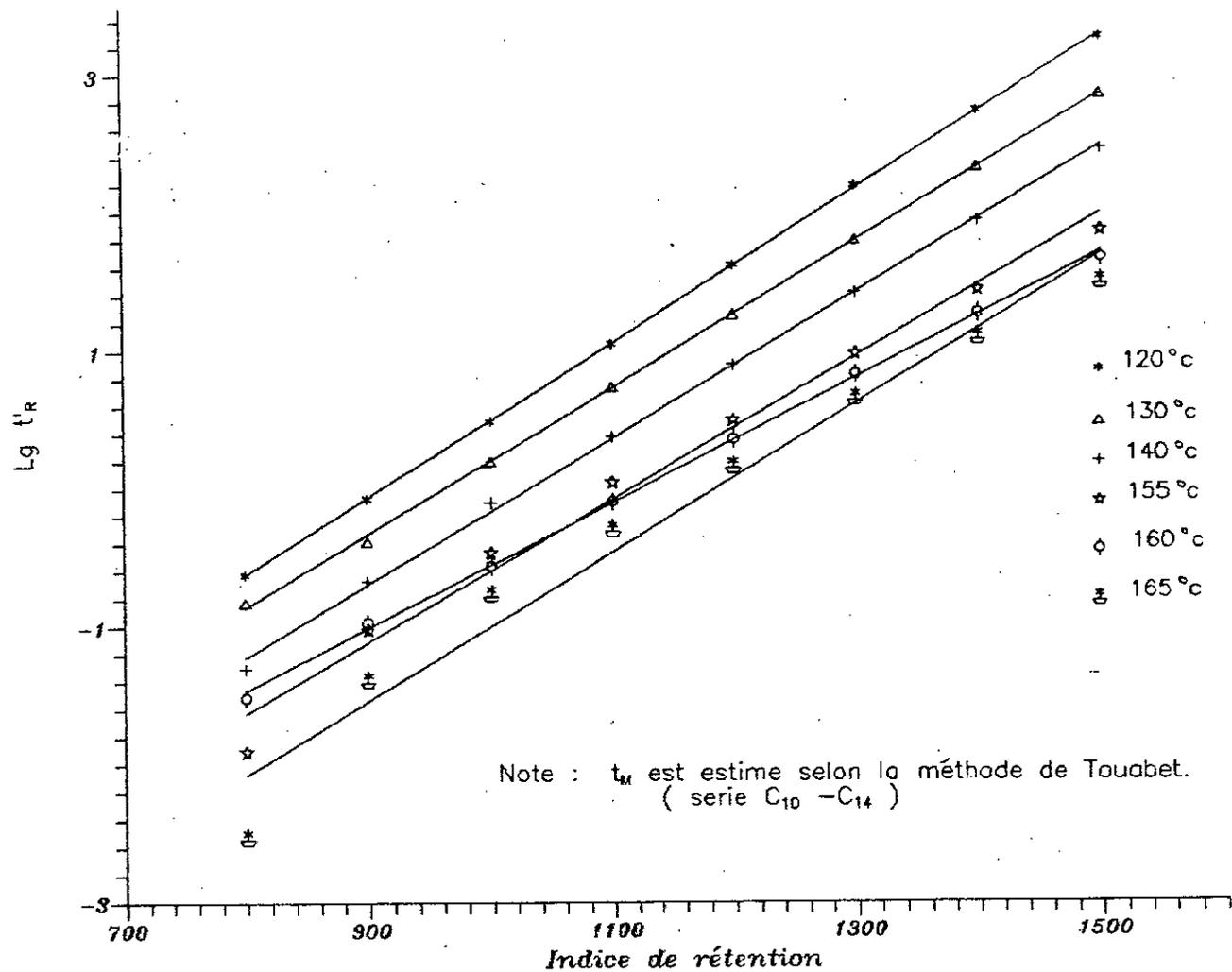


Figure 17 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne OV 101.

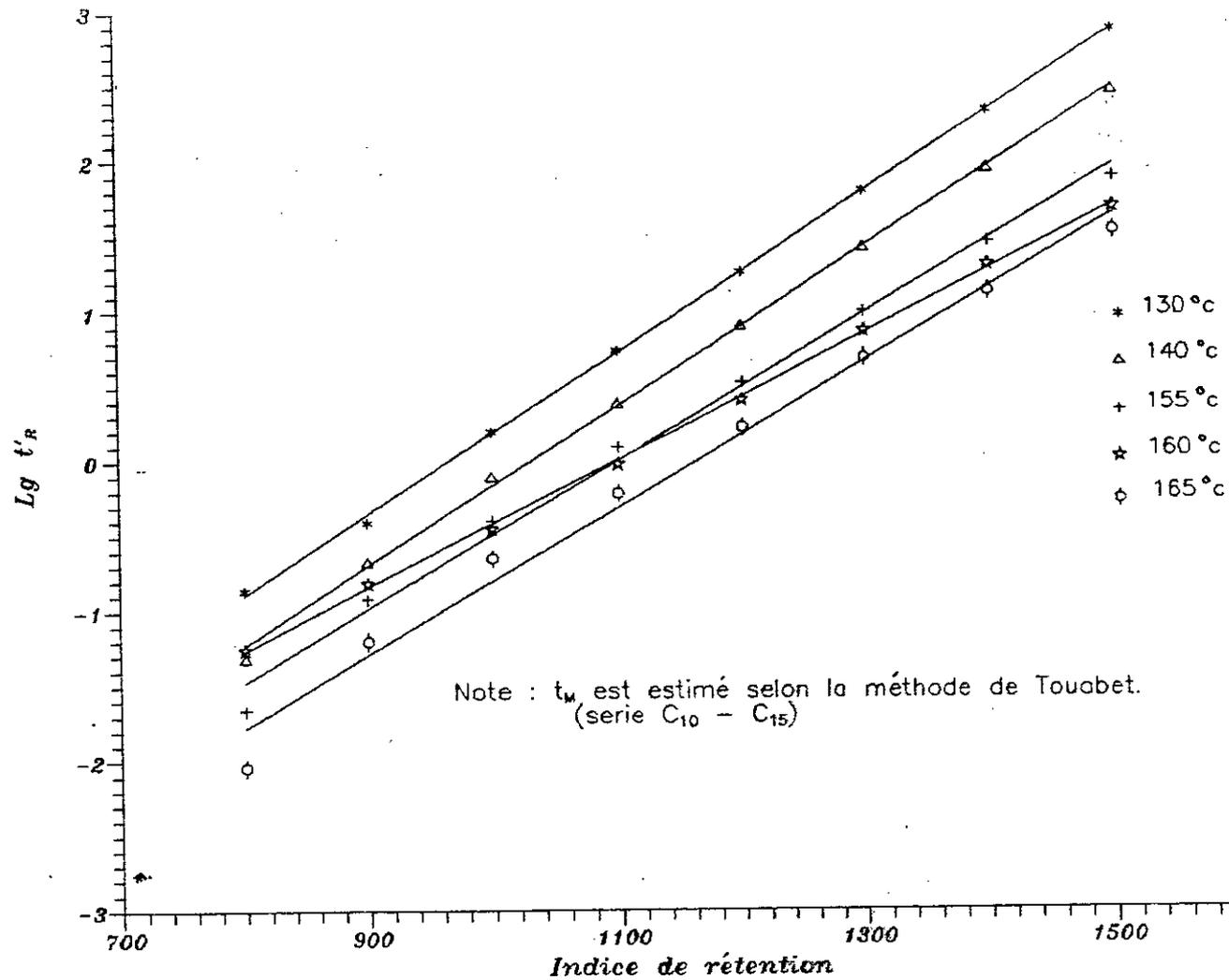


Figure 18 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des *n*-Alcanes élués sur colonne OV 101.

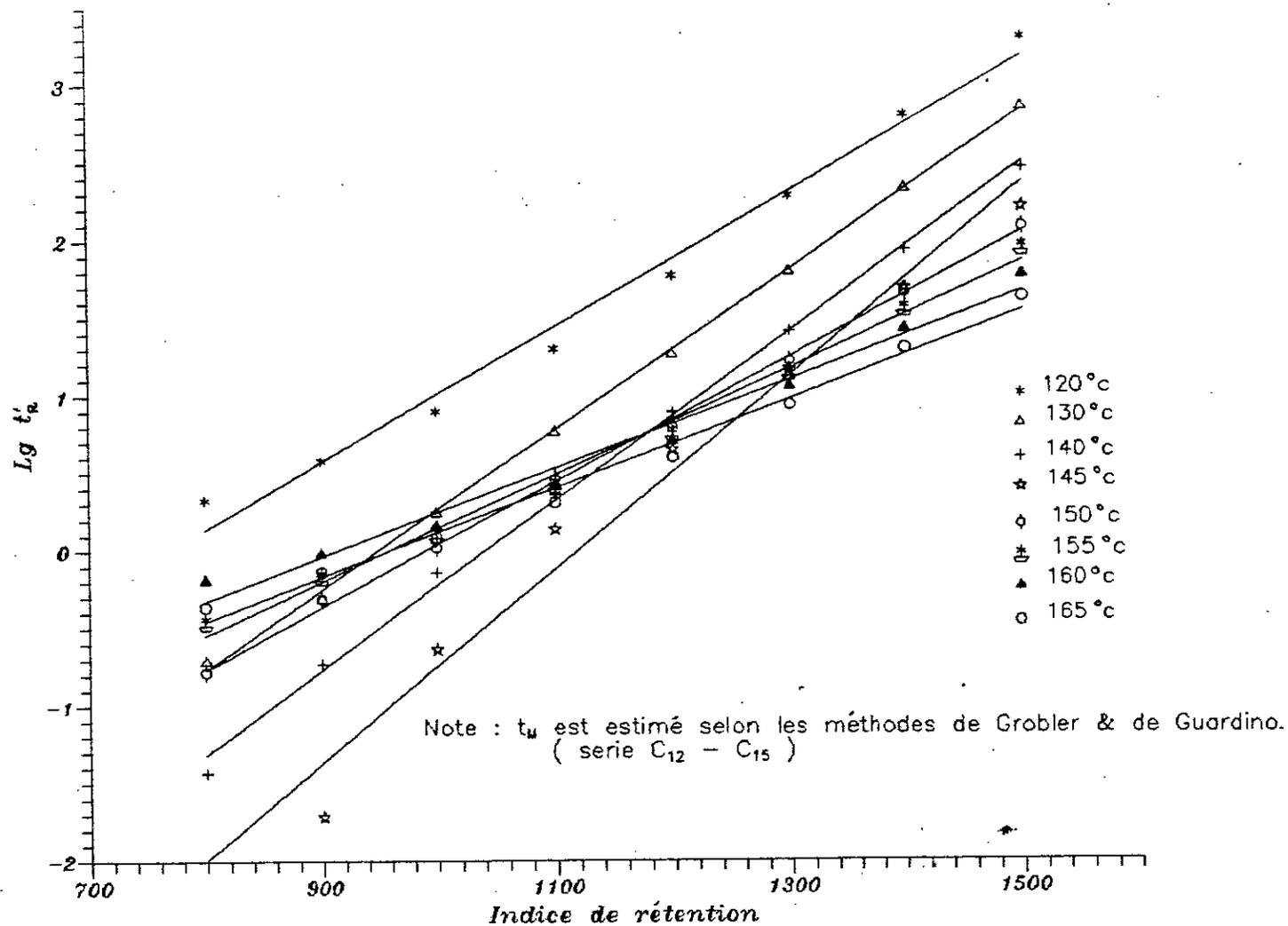


Figure 19 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des *n*-Alcanes élués sur colonne OV 101.

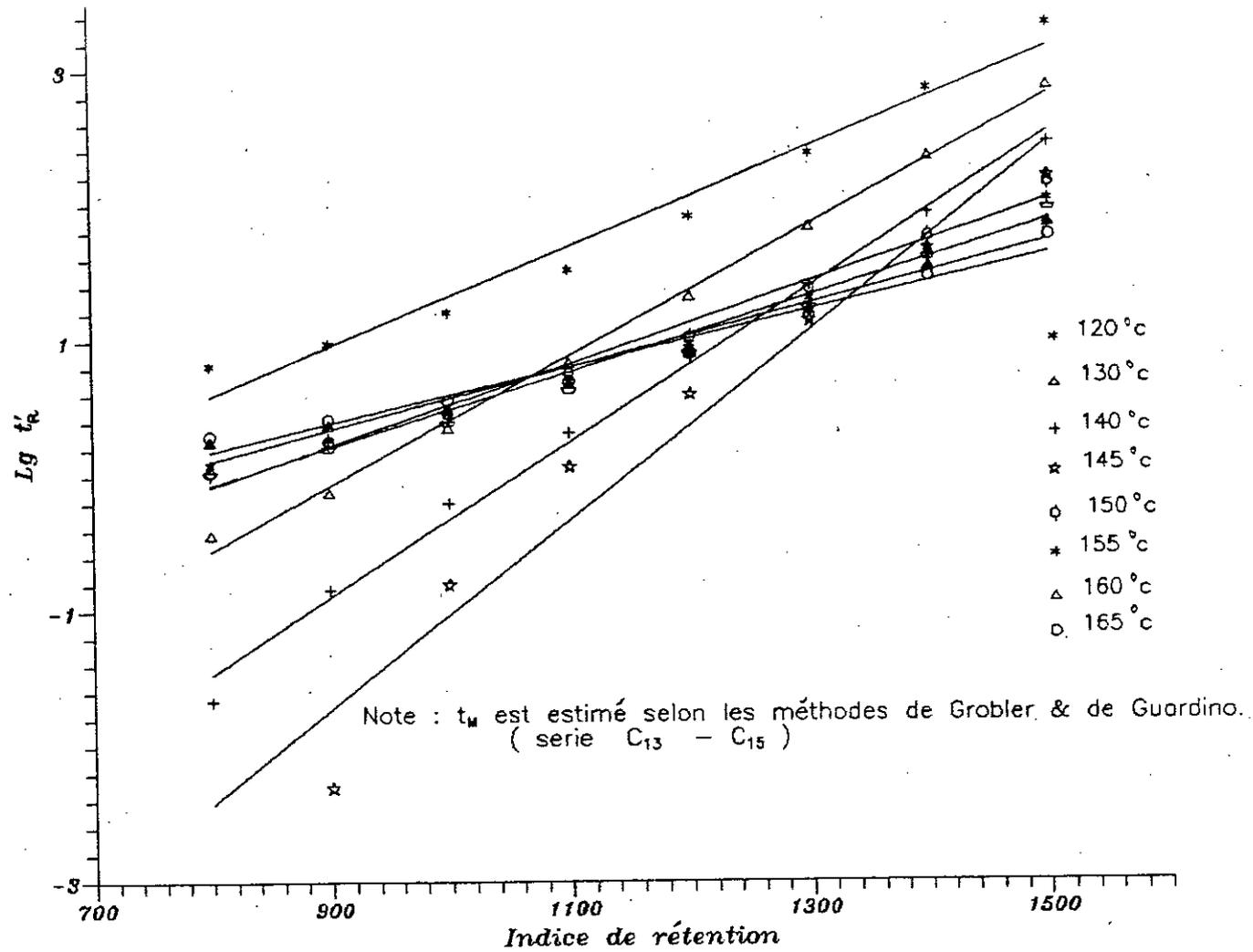


Figure 20 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne OV 101.

Pour la série C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub> (figure 19 ) des fluctuations sont observées pour des températures élevées (T = 150 °C ) du fait de la diminution de t<sub>M</sub> .

Enfin pour les séries C<sub>9</sub> - C<sub>12</sub> et C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub> et avec la méthode de Touabet ,on remarque que les droites se croisent pour certaines températures ( figures 14 et 18 ) ,ceci est dû au test du KHI2 ,en effet pour T = 160 et T = 140 °C (série C<sub>9</sub> - C<sub>12</sub>) et T = 155°C (série C<sub>10</sub> - C<sub>15</sub>) ,on constate que ce test s'éloigne de la valeur maximale d'une part et se rapproche d'une autre part, ainsi il faut noter qu'un certain intervalle de confiance de la loi KHI2 doit être pris en considération .

#### IV - B - Colonne capillaire PEG20M

Une étude similaire a été menée sur la colonne PEG20M avec les séries n alcanes et n esters méthyliques choisies précédement pour l'estimation du temps mort .

Le **tableau XVIII** illustre la variation du temps mort expérimental et calculé en minutes par les différentes méthodes à différentes températures .

**Tableau XVIII a.** Temps mort expérimental et calculé en minutes en fonction de la température pour la série des n-alcanes .

##### a - 1 - Temps expérimental (Méthane)

T(°C)	75	85	95	120	130	140	150	160
t <sub>Mexp</sub>								
t <sub>M(CH4)</sub>	1.130	1.135	1.157	1.190	1.230	1.260	1.290	1.310

Suite du tableau XVIII a

a - 2 - Temps mort estimé avec la série "1" : C - C  
 10 12

T (°C) / Méthode	75	85	95	100	130	140	150	160
t <sub>M</sub> Gr	1.0795 -9	1.6324 -8	0.6800 -8	1.3325 -8	1.3968 -7	1.3592 -8	1.3448 -8	1.3099 -7
(fct. obj)	(9.93 10)	(3.60 10)	(8.07 10)	(8.44 10)	(2.23 10)	(2.11 10)	(7.08 10)	(2.08 10)
t <sub>M</sub> Gu	1.0794 -6	1.6324 -4	0.6800 -7	1.3324 -5	1.3967 -3	1.3591 -4	1.3447 -3	1.3099 -4
(fct. obj)	(2.60 10)	(2.50 10)	(2.30 10)	(9.66 10)	(2.75 10)	(9.60 10)	(1.04 10)	(2.05 10)

a - 3 - Temps mort estimé avec la série "2" : C - C  
 13 15

T (°C) / Méthode	75	85	95	100	130	140	150	160
t <sub>M</sub> Gr	1.0337 -8	1.2171 -8	1.0630 -8	1.4312 -7	1.6149 -8	1.6728 -8	1.6570 -7	1.5582 -7
(fct. obj)	(2.48 10)	(6.45 10)	(2.98 10)	(1.04 10)	(5.46 10)	(3.97 10)	(1.79 10)	(2.28 10)
t <sub>M</sub> Gu	1.0336 -7	1.2171 -7	1.0630 -7	1.4311 -6	1.6149 -5	1.6727 -3	1.6570 -3	1.5582 -4
(fct. obj)	(1.63 10)	(1.04 10)	(3.62 10)	(1.99 10)	(2.12 10)	(3.09 10)	(4.22 10)	(5.64 10)

a - 4 - Temps mort estimé avec la série "3" : C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub>

T (°C)	120	130	140	150	160
Méthode					
t <sub>M</sub> Gr	0.9962 <sub>-9</sub>	1.6823	-4.87 10 <sup>2</sup> <sub>-8</sub>	1.6948 <sub>-8</sub>	0.7899 <sub>-7</sub>
(fct. obj)	(4.96.10)	(0)	(1.49.10)	(3.97.10)	(3.67.10)
t <sub>M</sub> Gu	0.9961 <sub>-7</sub>	1.6823 <sub>-7</sub>	0 <sub>-3</sub>	1.96 <sub>-6</sub>	0.79 <sub>-8</sub>
(fct. obj)	(1.69.10)	(4.07.10)	(6.75.10)	(5.17.10)	(9.93.10)

**Tableau XVIII b** : Temps mort expérimental et estimé par les différentes méthodes en fonction de la température pour la famille des esters méthyliques élués en isotherme .

b - 1 Temps mort estimé avec la série "1" : C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> .

T (°C)	120	130	140	150	160
Méthode					
t <sub>M</sub> T	1.1802	1.2783	1.2651	1.3887	—
(KHI2)	(1.19)	(2.94)	(27.30)	(1.24)	





T (°C)	120	130	140	150	160
Méthode					
t <sub>M</sub> Gr	1.4718 -7	1.6408 -8	1.7377 -8	1.6042 -8	1.2043 -8
(fst obj)	(2.61 10)	(9.93 10)	(1.49 10)	(2.48 10)	(5.59 10)
t <sub>M</sub> Gu	1.4717 -7	1.6407 -6	1.7376 -5	1.5947 -3	1.2043 -6
(fct obj)	(5.87 10)	(3.99 10)	(6.33 10)	(1.03 10)	(1.47 10)

b - 7 - Temps mort estimé avec la série "7" : C - C - C - C  
 10 11 12 13

T (°C)	120	130	140	150	160
Méthode					
t <sub>M</sub> T	1.3397	1.1904	1.4006	1.5590	1.2914
(KHI2)	(0.3732)	(4.6727)	(22.8882)	(0.1029)	(0.3371)

b - 8 - Temps mort estimé avec la série "8" : C - C - C  
 12 13 14

T (°C)	120	130	140	150	160
Méthode					
t <sub>M</sub> Gr	1.3499 -8	0.1948 -8	1.5205 -9	-	1.3295 -8
(fct obj)	(2.48 10)	(2.48 10)	(4.97 10)		(4.47 10)
t <sub>M</sub> Gu	1.3499 -8	0.1946 -7	1.5205 -7	-	1.3294 -7
(fct obj)	(4.96 10)	(3.22 10)	(2.48 10)		(6.20 10)

Les graphes  $Lg t'_R = f(I)$  sont représentés sur les figures suivantes 21 , 22 , 23 , 24 et 25 .

Pour la série des n alcanes (figure 21) , une dispersion des points est observée , surtout pour les alcanes légers , ce qui conduit à une mauvaise linéarisation , ainsi la correction apportée par cette série est à rejeter du fait de la non polarité de la phase stationnaire .

Comme pour la colonne OV101 l'extrapolation dans le cas des séries à trois alcanes normaux ou trois esters consécutifs est impossible (figure 24) .

Aussi pour la méthode de régression (figure 23 , 25 ) le choix de l'intervalle de confiance du KHI2 doit être fait avec précaution .

Par ailleurs , si on compare les résultats obtenus sur l'OV101 et ceux obtenus sur la PEG20M , on remarque qu'en général les valeurs de  $t_M$  sur PEG20M , sont plus faibles ceci montre que les interactions entre la phase stationnaire et le soluté sont différentes .

#### VI - Calcul des indices de rétention de quelques substances monoterpéniques .

Comme mentionné au chapitre précédent , l'identification des substances repose sur la détermination de leurs indices de rétention de Kovats .

Aussi , dans ce chapitre , nous nous proposons de calculer les indices de rétention des monoterpènes à l'aide des différentes méthodes tout en prenant en considération le temps mort de la colonne .

Le calcul de ces indices de rétention de Kovats utilise les relations précédentes en tenant compte pour le temps mort  $t_M$  et les temps de rétention  $t_R$  :

Soit des valeurs calculées d'après les méthodes de Grobler , Guardino et Touabet .

Soit des valeurs expérimentales ; le méthane étant utilisé pour la détermination du temps mort .

#### VI - A - Détermination des indices de rétention sur colonne capillaire OV101

Les indices de rétention des composés monoterpéniques évalués par les méthodes expérimentale et mathématique sont rassemblés dans le **tableau XIX**

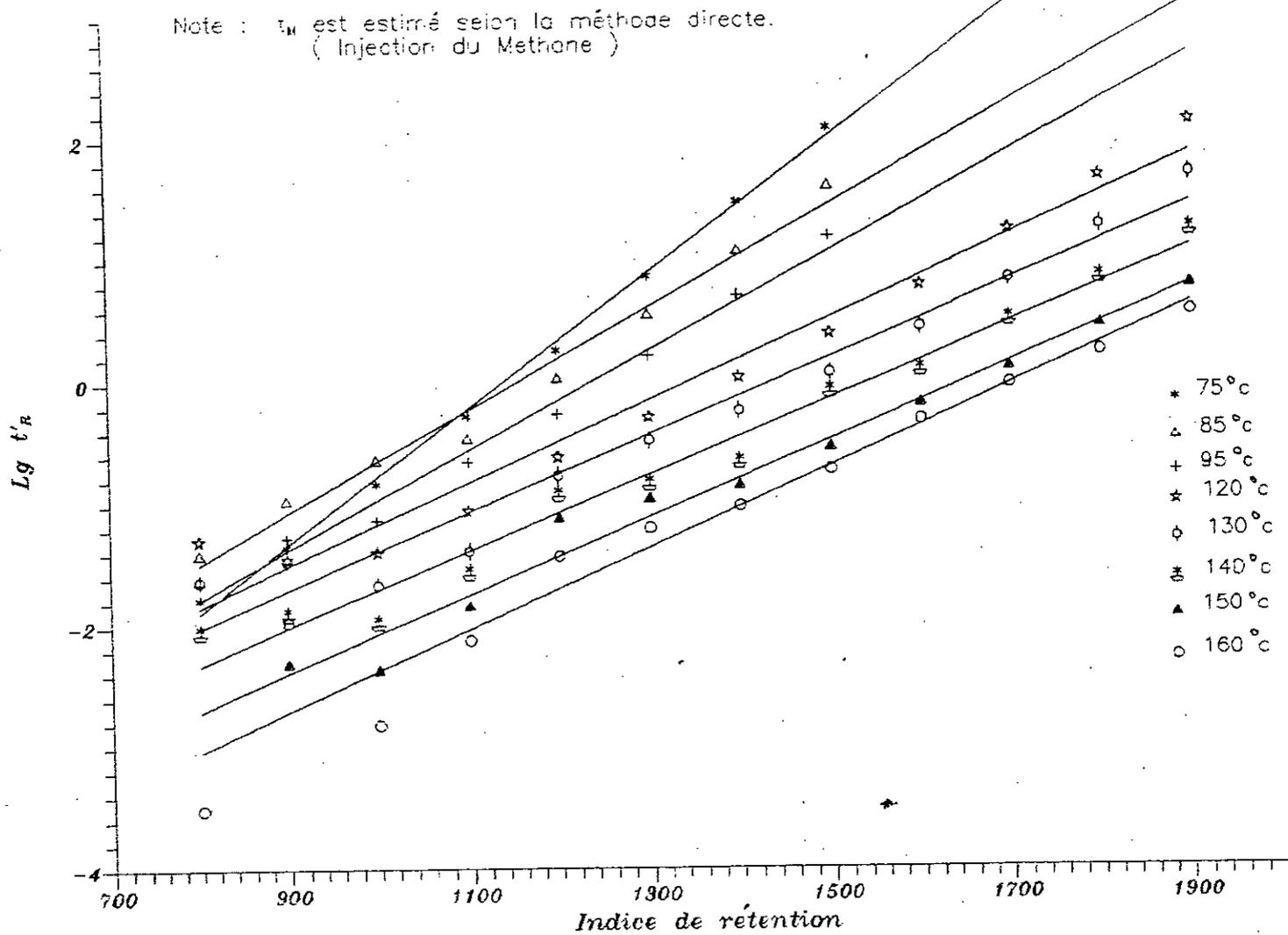


Figure 21 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des n-Alcanes élués sur colonne PEG 20M.

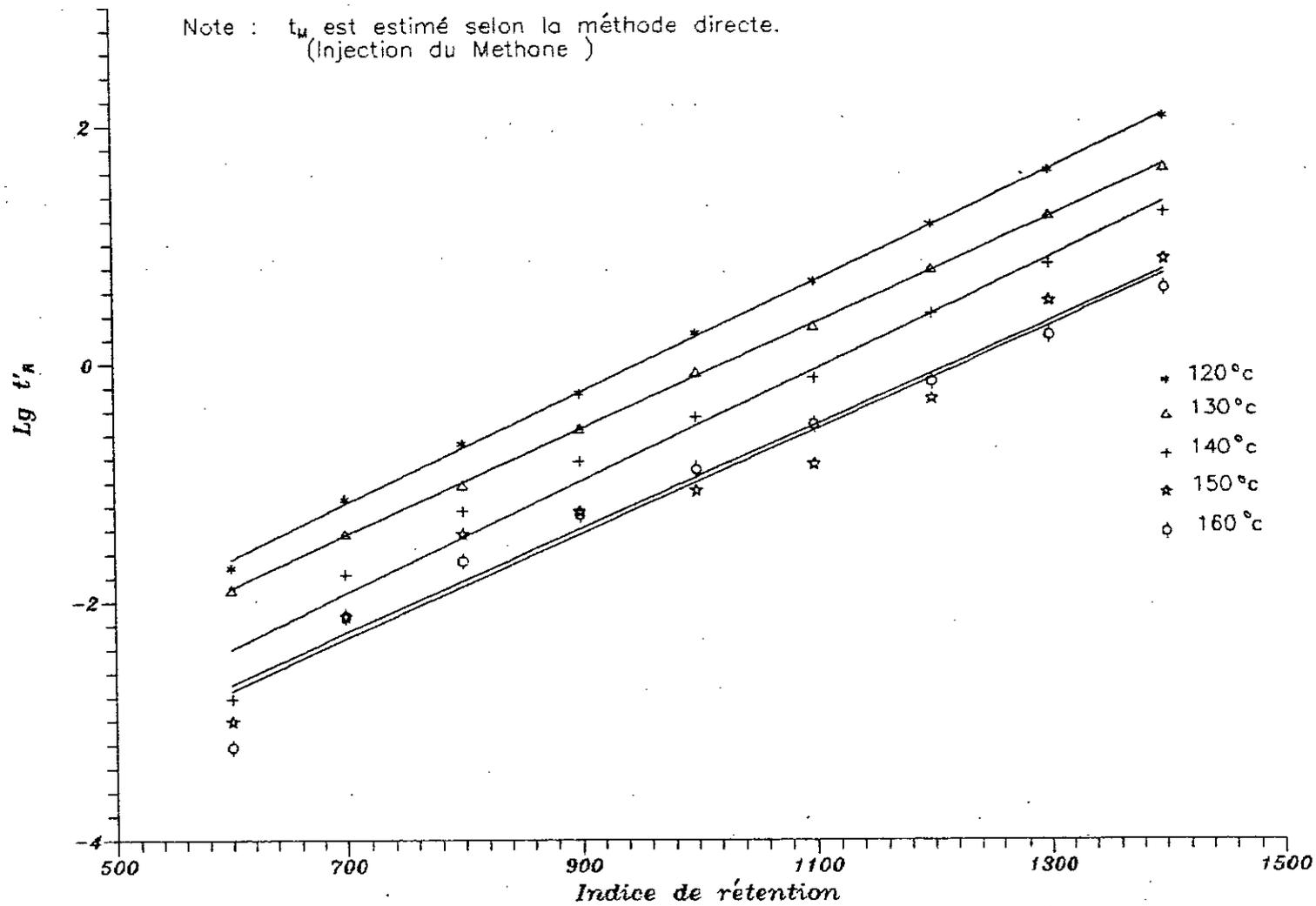


Figure 22: Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des Esters Méthylques élués sur colonne PEG 20M.

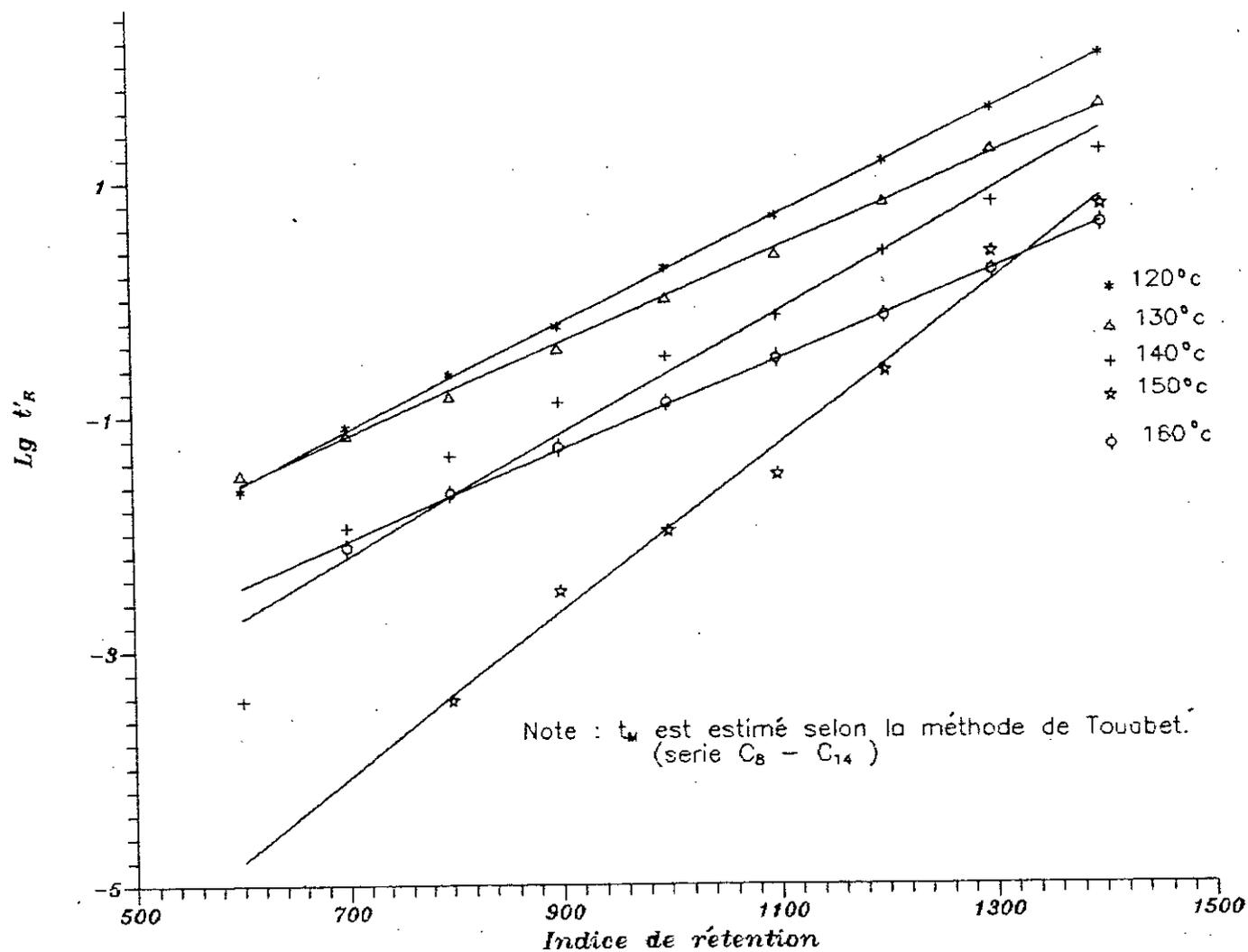


Figure 23 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des Esters méthyliques élués sur colonne PEG 20M .

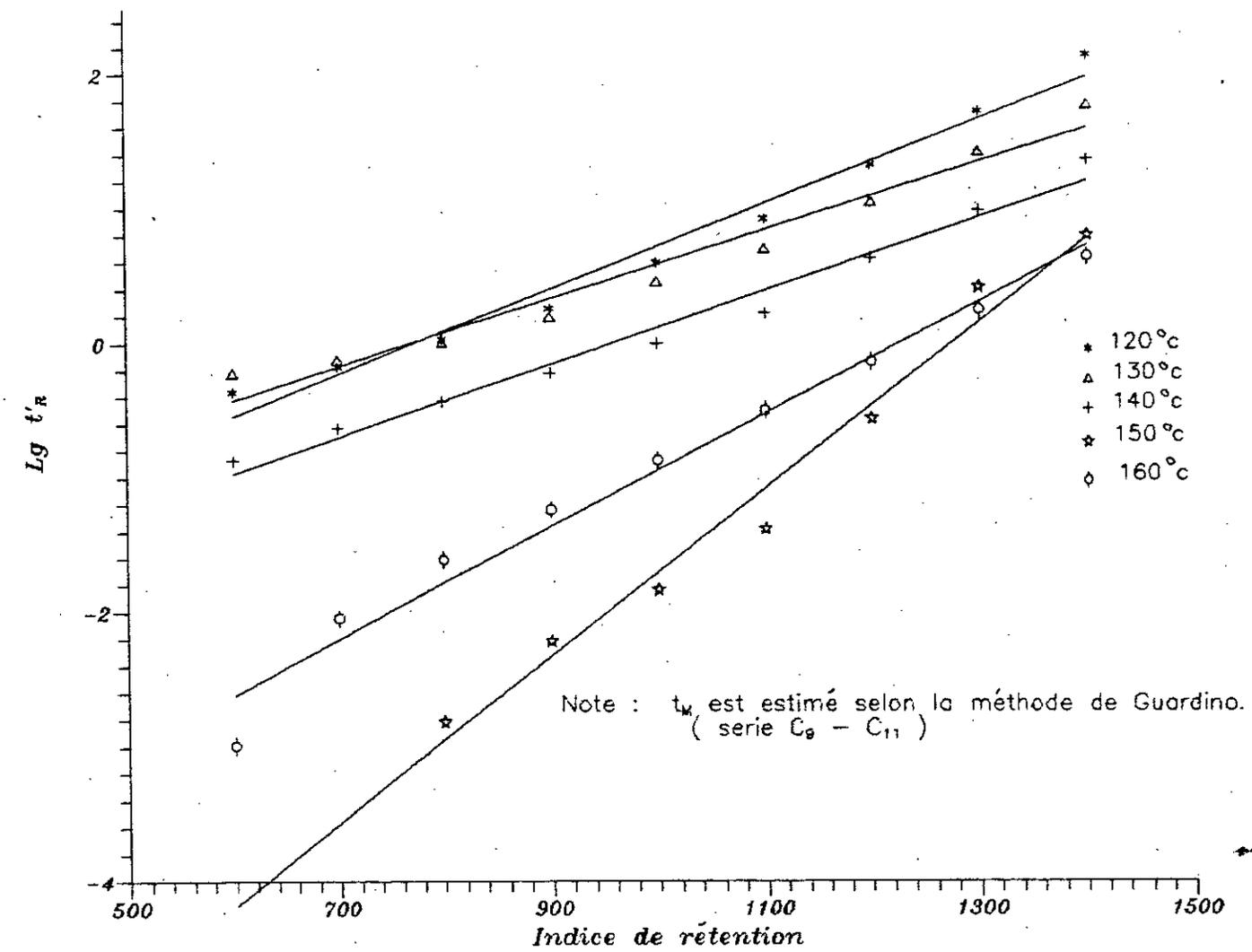


Figure 24 : Variation de Lg t'<sub>R</sub> en fonction des indices de rétention des Esters méthyliques élués sur colonne PEG 20M .

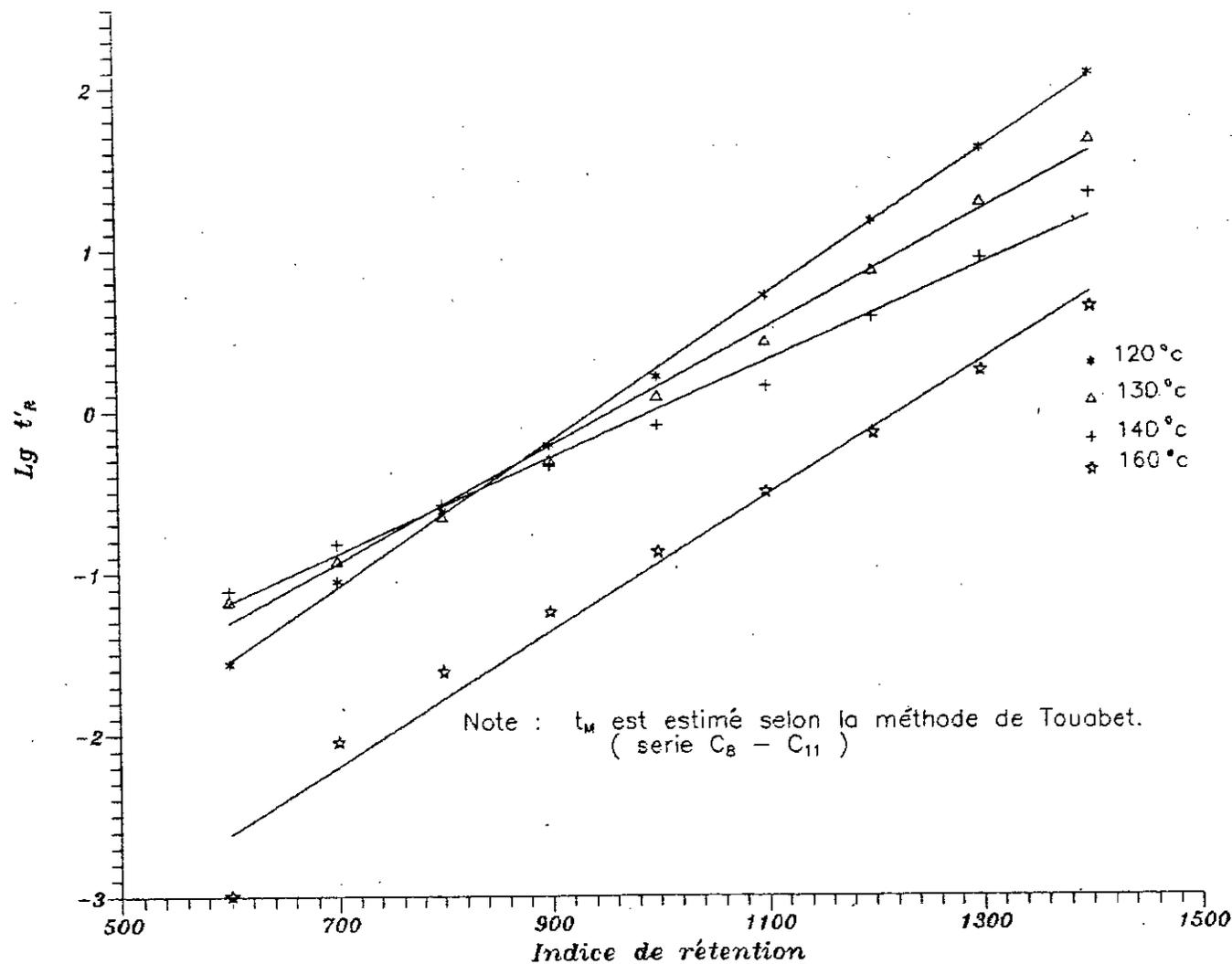


Figure 25 : Variation de  $Lg t'_R$  en fonction des indices de rétention des Esters métyliques élués sur colonne PEG 20M .

**Tableau XIX** : Indices de rétention des composés monoterpéniques évalués par les méthodes expérimentale et mathématique ,en isotherme à 120°C sur colonne apolaire OV101 ,utilisant la série de référence n-alcane .

Composés	I <sub>cal</sub>	I <sub>exp1</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>Gr</sub> *	I <sub>Gu</sub> *
B-Pinène		990	988	990	989	989	989	989
Camphène		956	952	956	956	956	955	955
P-Cymène		1030	1027	1030	1030	1030	1030	1030
Δ <sup>3</sup> -Carène		1018	1016	1019	1019	1019	1018	1018
α-Terpinène		1028	1025	1028	1028	1028	1028	1028
γ-Terpinène		1068	1065	1068	1068	1068	1068	1068
Limonène		1040	1037	1040	1040	1040	1040	1040
α-Phellandrène		1013	1012	1014	1014	1014	1013	1013
Citronellène		934	930	933	933	933	932	932
Acetate de Néryle		1347	1346	1346	1346	1346	1345	1345
Acetate de Géranyle		1367	1365	1365	1365	1364	1364	1364
Néral		1225	1224	1225	1225	1225	1225	1225
Géranial		1257	1255	1257	1257	1257	1257	1257
Linalol		1102	1102	1102	1102	1102	1102	1102
Nérol		1220	1219	1220	1220	1220	1220	1220
Géraniol		1253	1251	1253	1253	1253	1252	1252
Terpinéol		1202	1202	1202	1202	1202	1202	1202
Menthone		1164	1162	1164	1164	1164	1164	1164
Eucalyptol		1038	1035	1038	1038	1038	1038	1038

Note : I<sub>exp1</sub> : Indice calculé avec le temps de rétention corrigé(t'R)  
(série C<sub>8</sub> - C<sub>15</sub>)

I<sub>exp2</sub> : Indice calculé avec le temps de rétention brut .(série C<sub>8</sub> - C<sub>15</sub>)

I<sub>cal</sub> : le calcul a été fait avec la série "4" C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>13</sub> .

I<sub>cal</sub>\* : le calcul a été fait avec la série "3" C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub> .

L'examen de ce tableau montre tout d'abord que les valeurs d'indices de rétention expérimentaux et calculés sont en bon accord .En effet ,on remarque que la différence entre l'indice expérimental ( $I_{exp1}$ ) et celui calculé ( $I_{cal}$ ) est faible , l'écart n'excédant pas une unité d'indice (1 ui) .

Quant aux indices expérimentaux ( $I_{exp2}$ ) évalués en considérant le temps de rétention brut ,le plus grand écart observé de 4 ui est relatif aux solutés légers .En effet ,leur élution étant plus rapide l'erreur relative sera plus importante ,ce phénomène sera encore accentué par l'augmentation de température

Les indices obtenus à l'aide des diverses méthodes sont quasi identiques ,particulièrement en ce qui concerne les méthodes de Grobler et de Guardino .

Ainsi comme il a été noté par Sevcik /29/ et comme le montre nos résultats ,les indices de rétention de Kovats sont presque indépendants du temps mort de la colonne .

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur ces indices de rétention ,nous avons porté dans le **tableau XX** les indices de rétention expérimentaux et calculés des monoterpènes élués à différentes températures isothermes .

**Tableau XX** : Influence de la température sur l'indice de rétention des monoterpènes élués sur colonne capillaire OV101

T (°c)	130					140				
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>
B-Pinène	990	988	988	989	988	987	985	993	985	985
Camphène	966	961	962	963	962	956	952	960	948	949
P-Cymène	1029	1026	1029	1029	1029	1019	1017	1024	1019	1020
Δ3-Carène	1017	1015	1017	1017	1017	1014	1013	1020	1015	1015
α-Terpinène	1023	1022	1024	1024	1024	1019	1017	1024	1019	1020
γ-Terpinène	1065	1062	1066	1066	1066	1042	1038	1047	1043	1043
Limonène	1036	1033	1037	1037	1037	1025	1022	1030	1026	1026
α-Phellandrène	1011	1010	1011	1011	1011	1008	1007	1014	1009	1009
Citronellène	950	946	945	945	945	941	937	943	928	929
A.de Néryle	1348	1347	1350	1349	1350	1347	1345	1347	1346	1346
A.de Géranyle	1370	1369	1372	1371	1371	1377	1376	1377	1375	1375
Néral	1228	1226	1228	1227	1227	1240	1236	1240	1241	1241
Géranial	1261	1259	1261	1260	1261	1261	1255	1261	1262	1262
Linalol	1094	1093	1095	1095	1095	1102	1102	1102	1101	1101
Nérol	1234	1233	1234	1234	1234	1235	1237	1240	1241	1240
Géraniol	1255	1255	1257	1257	1257	1251	1255	1257	1258	1258
Terpinéol	1206	1206	1206	1206	1206	1211	1212	1213	1214	1214
Menthone	1174	1173	1174	1174	1174	1169	1166	1169	1170	1170
Eucalyptol	1043	1040	1044	1044	1044	1046	1042	1050	1047	1047

Suite du tableau XX

T (°C)	160					165				
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>
B-Pinène	1007	1005	1007	1007	1007	990	1000	998	1000	999
Camphène	967	964	970	971	971	968	965	957	959	958
P-cymène	1034	1030	1035	1034	1034	1032	1030	1033	1034	1034
Δ3-carène	1030	1027	1032	1031	1031	1028	1026	1029	1030	1030
α-Terpinène	1034	1030	1035	1034	1034	1028	1026	1029	1030	1030
γ-Terpinène	1064	1060	1066	1065	1064	1056	1053	1057	1058	1058
Limonène	1043	1040	1045	1044	1044	1032	1030	1033	1034	1034
αPhellandrène	1021	1018	1022	1021	1021	1018	1017	1018	1019	1019
Citronellène	941	943	946	948	948	939	934	916	918	918
A. Néryle	1346	1344	1343	1344	1345	1349	1347	1347	1346	1347
A. Géranyle	1369	1367	1364	1366	1366	1366	1364	1363	1363	1363
Néral	1257	1253	1256	1256	1256	1196	1196	1195	1195	1195
Géranial						1260	1258	1261	1261	1261
Linalol	1104	1104	1107	1105	1105	1108	1107	1108	1109	1109
Nérol	1236	1232	1235	1234	1234	1232	1229	1231	1231	1231
Géraniol	1256	1252	1255	1255	1255	1251	1248	1251	1251	1251
Terpineol	1211	1213	1212	1211	1211	1213	1212	1212	1212	1212
Menthone	1180	1178	1181	1179	1179	1182	1181	1181	1182	1182
Eucalyptol	1046	1042	1048	1047	1047	1040	1037	1041	1041	1041

Ce tableau suscite les remarques suivantes :

Pour les basses températures ( $T = 120, 130$  °C) les résultats obtenus par la méthode expérimentale ( $I_{exp1}$ ), et les méthodes mathématiques sont en bon accord, et l'écart maximum obtenu est de 5 ui pour le constituant citronellène.

Par ailleurs si on compare ces résultats à ceux obtenus expérimentalement ( $I_{exp2}$ ), plusieurs fluctuations sont observées

Pour les températures plus élevées, l'écart entre les indices des monoterpènes légers expérimentaux  $I_{exp2}$  et calculés augmente, par exemple pour le citronellène l'écart atteint 18 ui pour une température de  $165$ °C. Ainsi la comparaison d'indice dans ce cas peut conduire à des résultats erronés.

Une étude comparative a été menée sur la colonne polaire PEG20M, en prenant les deux séries de référence.

#### VI - B - Colonne capillaire PEG20M

Les indices de rétention des composés monoterpéniques évalués par les différentes méthodes, en isotherme sur colonne capillaire PEG20M utilisant les séries de références n-alcanes et n-esters méthyliques sont regroupés dans les tableau XXI a et XXI b

**Tableau XXI a** : Influence de la température sur les indices des monoterpènes élués sur colonne PEG20M  
(série de référence esters méthyliques)

Composés	120			130			140			150			160		
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>T</sub>
B-Pinène	763	758	763	770	767	776	748	742	731	741	735	—	700	700	670
Camphène	700	700	700	710	708	729	720	717	692	722	718	—	673	662	601
P-Cymène	845	842	841	827	824	826	845	841	850	862	862	891	775	772	768
Δ <sup>3</sup> -Carène	760	756	760	729	725	744	756	751	743	758	751	—	717	714	697
αTerpinène	817	815	815	816	813	815	830	828	835	821	821	836	775	772	768
γTerpinène	887	886	879	860	855	858	838	834	843	842	840	866	692	687	653
Limonène	821	819	819	800	800	799	808	807	811	787	784	662	748	742	735
αPhellandrène	795	759	795	811	809	810	823	820	827	800	800	798	700	700	676
Citronellène	747	743	747	700	700	722	756	751	743	732	726	—	683	675	622
A. Néryle	1247	1246	1246	1247	1245	1249	1245	1243	1247	1266	1261	1298	1215	1214	1211
A. Géranyle	1280	1279	1279	1280	1279	1283	1279	1277	1279	1276	1272	1312	1236	1233	1231
Néral	1212	1211	1211	1209	1209	1210	1216	1215	1218	1245	1240	1269	1222	1220	1218
Géranial	1262	1261	1261	1264	1263	1267	1246	1245	1248	1269	1264	1302	—	—	1796
Linalol	1066	1065	1064	1076	1075	1069	1047	1045	1035	1130	1126	1116	1212	1011	1012
Nérol	1330	1329	1329	1328	1327	1331	1303	1303	1303	1306	1306	1348	1281	1279	1277
Géraniol	1382	1381	1382	1381	1380	1382	1342	1341	1342	1350	1348	1372	1319	1317	1317
Terpineol	1231	1230	1230	1229	1227	1230	1196	1196	1199	1256	1251	1284	1176	1174	1172
Menthone	1037	1035	1035	1054	1052	1050	1035	1033	1025	1165	1161	1160	1006	1005	1006
Eucalyptol	808	807	807	822	819	821	786	783	784	900	792	746	769	765	764

Note : I<sub>T</sub> indice calculé avec la série de référence C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>

Tableau XXI b : Influence de la température sur les indices de rétention des monoterpènes élués sur colonne capillaire PEG20M .(Série de référence n-alcanes ).

Composés \ T (°C)	75				85				95			
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>
B-Pinène	1106	1105	1106	1106	1107	1106	1111	1111	1109	1108	1108	1108
Camphène	1058	1053	1057	1057	1033	1033	1048	1048	1045	1041	1042	1042
P-Cymène	1274	1272	1285	1285	1262	1260	1239	1239	1266	1263	1293	1292
Δ <sup>3</sup> -Carène	1156	1152	1156	1156	1164	1161	1173	1173	1136	1133	1134	1134
α-Terpinène	1188	1187	1188	1188	1186	1184	1190	1190	1171	1169	1170	1170
γ-Terpinène	1254	1251	1262	1262	1257	1254	1236	1236	1249	1245	1268	1268
Limonène	1208	1207	1210	1210	1200	1200	1200	1200	1193	1192	1192	1192
α-Phellandrène	1168	1165	1168	1168	1166	1163	1174	1175	1156	1153	1154	1154
Citronellène	1168	1046	1067	1068					1035	1031	1038	1132
Eucalyptol	1226	1223	1229	1229	1231	1209	1209	1209	1215	1214	1221	1221

121

Note : I<sub>Gr</sub> , I<sub>Gu</sub> sont des indices de rétention calculés avec la série C<sub>10</sub> - C<sub>11</sub> - C<sub>12</sub>

Suite du tableau XXI b

T (°c)	120				130				140			
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>
B-pinène	1046	1142	1149	1149	1139	1133	1147	1147	1107	1105	1108	1108
Camphène	1073	1070	1076	1076	1100	1100	1100	1100	1075	1073	1080	1080
P-Cymène	1239	1237	1226	1226	1179	1175	1184	1184	1179	1174	1181	1181
Δ <sup>3</sup> -Carène	1143	1139	1146	1147	1112	1109	1116	1117	1113	1111	1116	1106
α-Terpinène	1202	1203	1202	1202	1171	1166	1177	1177	1170	1164	1173	1173
γ-Terpinène	1293	1293	1268	1266	1411	1409	1203	1203	1174	1169	1177	1177
Limonène	1208	1208	1206	1206	1158	1152	1165	1166	1155	1149	1159	1159
α-Phellandrène	1180	1178	1182	1182	1167	1161	1173	1173	1165	1159	1169	1169
Citronellène	1130	1127	1132	1132	1085	1083	1089	1090	1113	1111	1116	1116
A. Néryle	1732	1729	1543	1543	1737	1736	1368	1368	1729	1727	1375	1375
A. Géranyle	1766	1763	1567	1567	1772	1770	1381	1380	1768	1767	1390	1390
Néral	1696	1693	1518	1518	1699	1699	1354	1354	1695	1694	1362	1362
Géranial	1747	1744	1554	1554	1755	1764	1375	1374	1730	1729	1376	1376
Linalol	1538	1535	1409	1403	1541	1539	1301	1301	1462	1458	1277	1277
Nérol	1817	1815	1602	1602	1812	1828	1397	1397	1798	1798	1401	1400
Géranicol	1869	1867	1640	1693	1868	1871	1415	1414	1842	1840	1418	1418
Terpineol	1715	1712	1532	1531	1719	1721	1362	1361	1674	1672	1354	1353
Menthone	1504	1504	1397	1387	1519	1516	1293	1293	1455	1451	1272	1272
Eucalyptol	1193	1193	1194	1195	1175	1171	1180	1180	1138	1132	1143	1143

Suite du tableau XXI b

Composés	150				160			
	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>	I <sub>expl</sub>	I <sub>exp2</sub>	I <sub>Gr</sub>	I <sub>Gu</sub>
B-pinène	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
Camphène	1074	1069	1078	1078	1058	1048	1058	1058
P-Cymène	1172	1166	1174	1174	1150	1142	1150	1150
Δ <sup>3</sup> -Carène	1116	1111	1118	1118	1111	1108	1111	1111
α-Terpinène	1161	1153	1164	1164	1150	1142	1150	1150
γ-Terpinène	1167	1160	1169	1169	1087	1083	1087	1087
Limonène	1143	1136	1146	1147	1132	1125	1132	1132
α-Phellandrène	1156	1148	1158	1158	1100	1100	1100	1100
Citronellène	1087	1084	1084	1089	1073	1067	1073	1074
A. Néryle	1737	1729	1356	1355	1676	1675	1393	1392
A. Géranyle	1760	1759	1365	1364	1703	1704	1404	1404
Néral	1687	1686	1337	1337	1685	1685	1396	1396
Géranial	1744	1741	1358	1358	—	—	—	—
Linalol	1454	1452	1252	1252	1459	1456	1284	1284
Nérol	1824	1823	1388	1388	1769	1768	1429	1429
Géraniol	1871	1869	1404	1404	1820	1819	1451	1451
Terpineol	1714	1713	1347	1347	1626	1625	1371	1371
Menthone	1514	1513	1274	1274	1451	1448	1280	1280
Eucalyptol	1182	1142	1153	1153	1145	1138	1145	1146

Le tableau XXI a suscité les remarques suivantes :

Pour une température basse ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ) les résultats obtenus par les différentes méthodes sont en bon accord notamment pour les monoterpènes oxygénés .

Pour les températures de  $130^{\circ}\text{C}$  et  $140^{\circ}\text{C}$  , un grand écart est observé avec les hydrocarbures monoterpéniques atteignant 22 ui pour le citronellène .L'une des raisons possibles serait la non polarité de la série de référence .

Pour la température de  $150^{\circ}\text{C}$  ,l'écart se creuse entre les différentes méthodes ,et ce même pour les monoterpènes oxygénés où l'écart atteint 42 ui pour le Nérol .Ainsi pour cette température ,il faut s'abstenir de comparer les différentes méthodes puisque la valeur du KHI2 est très faible par rapport à la valeur maximale ,comme cela a été rapporté précédemment .

Par ailleurs le tableau XXI b suscite les remarques suivantes

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide du méthane sont en bon accord avec ceux obtenus directement avec les temps de rétention bruts ,l'écart est de l'ordre de 4ui

Pour les monoterpènes oxygénés aucune comparaison ne peut se faire puisque l'écart entre les différentes méthodes atteint 200 ui .En effet on constate que les méthodes mathématiques ne prennent pas en considération la polarité de la phase stationnaire .

Aussi ,les méthodes mathématiques doivent être manipulées avec une grande précaution dans le calcul des indices de rétention sur phase stationnaire polaire .Toutefois nous recommandons d'utiliser une série d'homologues polaires dans le cas d'analyses de solutés polaires ,et inversement et une série d'alcanes normaux dans le cas d'analyses de solutés apolaires .

## VII - Conclusion

De cette étude sur l'estimation et l'influence du temps mort de la colonne sur l'indice de rétention nous retiendrons que :

\* L'utilisation du méthane malgré les recommandations de la littérature /30,31/ a conduit à de bons résultats .

\* Le temps mort évalué par la méthode directe est inférieur à celui estimé par les méthodes mathématiques .

\* La méthode de Grobler est une méthode acceptable , cependant elle ne peut conduire à une bonne estimation de temps mort  $t_M$  pour une série de température donnée .

Pour une certaine série de n alcanes cette méthode a conduit à des valeurs négatives de  $t_M$  .

\* La méthode de Guardino nécessite une bonne estimation initiale du temps mort , sinon elle peut conduire à des résultats erronés . En effet , l'exemple donné dans l'**annexe V** montre la nécessité de choisir un temps mort initial inférieur au temps mort initial mathématique .

\* La somme des carrés des différences entre les valeurs connues et calculés de I est une fonction "objectif" convenable . Toutefois , cette méthode peut converger vers un minimum local au lieu d'un minimum global . De plus , il faut noter qu'aucune des méthodes , de Grobler et de Guardino n'a proposé de critères pour apprécier la qualité de l'ajustement .

\* La méthode statistique développée par TOUABET conduit à l'obtention des paramètres  $t_M$  , b et c de bonne qualité ainsi qu'a l'acceptation ou au rejet des séries d'homologues dans l'estimation du temps mort .

\* Les indices de rétention de Kovats sont presque indépendants du temps mort de la colonne .

## QUATRIEME PARTIE

### CALCUL DES INDICES DE RETENTION AU MOYEN D'UNE INTERPOLATION

#### CUBIQUE LOCALE

	Page
I-Introduction	127
II-Principe de la méthode	127
III-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale	129
III-A-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale, en isotherme	130
III-A-1- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire OV 101	130
III-A-2- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire PEG 20M	130
III-B-Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique, en programmation de température	134
III-B-1- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire OV 101	134
III-B-2- $I_x$ déterminé sur colonne capillaire PEG 20M	137
IV-Conclusion	140

## I - Introduction

Les indices de rétention étant des paramètres chromatographiques permettant la comparaison de données entre laboratoires, la recherche d'une méthode simple pour calculer l'indice de Kovats nous paraît nécessaire.

En effet, les indices de Kovats sont obtenus grâce à une interpolation linéaire sur les temps de rétention corrigés en valeur logarithmique. Ceci suppose que la linéarité est valable pour l'ensemble des homologues. Ceci n'étant pas toujours vérifié, nous considérons une linéarité locale entre deux homologues immédiats. Aussi donc, nous pourrions effectuer des interpolations locales successives.

Comme cela fut rapporté dans la partie précédente l'évaluation correcte du temps de rétention corrigé  $t'_R$  reste sujette à une bonne estimation du temps mort.

Aussi, afin de faciliter la détermination de l'indice de rétention sans avoir recours au  $t'_R$ , nous nous proposons de tester une méthode d'interpolation cubique locale.

## II - Principe de la méthode

Pour effectuer des interpolations, il est nécessaire d'avoir des points d'appui fixes et un modèle d'interpolation adéquat.

Dans le cas d'une interpolation cubique, les quatre points d'appui sont choisis de manière à encadrer la valeur inconnue comme le montre la figure n°26.

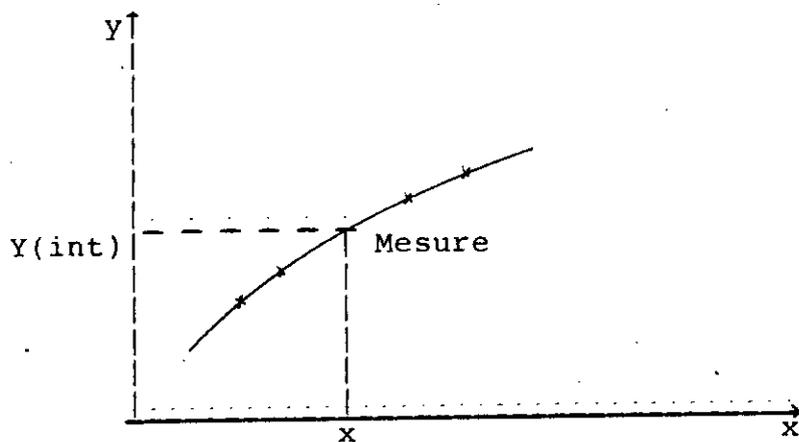


figure n°26 : Méthode d'interpolation cubique

En appliquant la méthode de Lagrange /32/ , la valeur interpolée  $Y(\text{int})$  est donnée par l'équation (71) suivante :

$$Y(\text{int}) = \sum_{i=1}^4 Y_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^4 \frac{(X - X_j)}{(X_i - X_j)} \quad (71)$$

Ainsi , dans le cas du calcul des indices de rétention , de substances éluées en isotherme nous recherchons les quatre alcanes dont les temps de rétention bruts  $t_R$  encadrent celui de la substance  $x$  à étudier  $t_{R_x}$  .

L'équation (71) s'écrit alors :

$$I_x = \sum_{i=1}^4 100 Z_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^4 \frac{\text{Lg } t_{R_x} - \text{Lg } t_{R_j}}{\text{Lg } t_{R_i} - \text{Lg } t_{R_j}} \quad (72)$$

où  $t_{R_i}$  et  $t_{R_j}$  sont les temps de rétention brut des quatre alcanes normaux.

A titre d'exemple , nous présenterons le cas du  $\beta$  pinène élué sur colonne capillaire OV101 en isotherme , à 120 °C .

Les valeurs des temps de rétention des quatres alcanes qui l'encadrent sont reportées dans le **tableau XXII** suivant :

**TableauXXII** : Temps de rétention des quatre alcanes et du B-pinène élués sur colonne OV101 en isotherme à T =120°C .

Produit	indices KOVATS	t <sub>R</sub> (bruts) (mn)	Lg t <sub>R</sub>
n-octane	I <sub>1</sub> = 800	2.58	0.948
n-nonane	I <sub>2</sub> = 900	2.97	1.089
B-pinène	I <sub>x</sub> =	3.58	1.275
n-décane	I <sub>3</sub> = 1000	3.67	1.300
n-undécane	I <sub>4</sub> = 1100	4.89	1.587

$$\begin{aligned}
 I_x = & 800 \frac{(1.275 - 1.089)(1.275 - 1.300)(1.275 - 1.587)}{(0.948 - 1.089)(0.948 - 1.300)(0.948 - 1.587)} \\
 & + 900 \frac{(1.275 - 0.948)(1.275 - 1.300)(1.275 - 1.587)}{(1.089 - 0.948)(1.089 - 1.300)(1.089 - 1.587)} \\
 & + 1000 \frac{(1.275 - 0.948)(1.275 - 1.089)(1.275 - 1.587)}{(1.300 - 0.948)(1.300 - 1.089)(1.300 - 1.587)} \\
 & + 1100 \frac{(1.275 - 0.948)(1.275 - 1.089)(1.275 - 1.300)}{(1.587 - 0.948)(1.587 - 1.089)(1.587 - 1.300)}
 \end{aligned}$$

$$I_x = 990.269 \approx 990$$

**III - Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale**

Afin d'apprécier la validité du calcul des indices selon l'interpolation cubique locale, nous avons utilisé les données expérimentales précédentes obtenues en éluant les substances monoterpéniques sur les deux colonnes capillaires OV101 et PEG20M, et ce en isotherme et en programmation linéaire de température.

III - A - Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale, en isotherme

L'étude en isotherme a été menée sur les deux colonnes capillaires OV101 et PEG20M :

III - A - 1 -  $I_x$  déterminé sur colonne capillaire OV101

A partir des temps de rétention bruts obtenus sur colonne capillaire OV101, nous avons calculé les indices selon la méthode de Lagrange, à l'aide de la relation (72).

Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau XXIII**

Comparés aux différentes méthodes mathématiques et expérimentales, les indices de rétention obtenus par la méthode d'interpolation cubique locale n'excèdent pas 3 ui, exception faite pour les solutés légers tels que citronellène et camphène où des différences de 7 à 8 ui sont observées.

III - B - 2 -  $I_x$  déterminé sur colonne capillaire PEG20M

Le même procédé a été utilisé pour les mêmes composés élués sur colonne capillaire PEG20M, avec les deux séries de références : n alcanes et n esters méthyliques.

Les résultats obtenus sont regroupés respectivement dans les **tableaux XXIV a** et **XXIV b**.

**Tableau XXIII** : Indices de rétention calculés selon la méthode de Lagrange de quelques composés monoterpéniques élués en isotherme à différentes températures sur colonne capillaire OV101 .

T (°c)	120	130	140	145	150	155	160	165
Composés								
B-Pinène	990	992	987	1000	991	1005	1007	1000
Camphène	957	972	957	972	981	973	967	967
Δ3-Carène	1019	1017	1014	1020	1019	1026	1033	1027
P-Cymène	1030	1028	1019	1033	1021	1022	1037	1032
α-Terpinène	1028	1024	1019	1027	1029	1036	1037	1027
γ-Terpinène	1069	1065	1041	1054	1052	1053	1066	1055
Limonène	1040	1036	1024	1042	1027	1039	1046	1032
α-Phellandrène	1014	1011	1008	1008	1005	1020	1022	1018
Citronellène	935	958	942	954	914	945	945	936
A. Néryle	1347	1348	1348	1360	1347	1328	1345	1349
A. Géranyle	1366	1370	1378	1377	1366	1358	1368	1366
Néral	1225	1229	1240	1232	1248	1243	1257	1196
Géranial	1257	1261	1261	1277	1260	1245		1262
Linalol	1102	1094	1102	1092	1081	1076	1105	1108
Nérol	1220	1235	1240	1238	1091	1224	1235	1233
Géraniol	1252	1260	1258	1277	1254	1239	1256	1253
Terpineol	1202	1207	1213	1204	1207	1187	1213	1214
Menthone	1164	1175	1170	1159	1164	1147	1181	1183
Eucalyptol	1039	1043	1046	1034	1032	1043	1049	1039

Tableau XXIV a : Indices de rétention calculés selon la méthode de Lagrange de quelques composés monoterpéniques élués en isotherme à différentes températures sur colonne capillaire PEG20M .(série n alcane )

T (°c)	75	85	95	120	130	140	150	160
Composés								
B-Pinène	1106	1116	1109	1149	1156	1103	1100	1100
Camphène	1060	1032	1090	1155	1100	936		
$\Delta^3$ -Carène	1157	1191	1135	1146	1120	1105	1113	1110
P-Cymène	1275	1264	1269	1237	1186	1123	1150	1141
$\alpha$ -Terpinène	1189	1190	1171	1202	1181	1110	1141	1141
$\gamma$ -Terpinène	1256	1259	1252	1293	1161	1115	1145	
Limonène	1209	1200	1193	1208	1173	1102	1130	1126
$\alpha$ Phellandrène	1169	1193	1155	1182	1179	1105	1137	1100
Citronellène	1070		1077	1133	1085	1105		
A. Néryle				1730	1739	1728	1739	1675
A. Géranyle				1764	1772	1768	1762	1704
Néral				1693	1699	1697	1687	1685
Géranial				1745	1756	1730	1745	
Linalol				1538	1543	1474	1485	1469
Nérol						1798		1770
Géraniol								
Terpinéol				1713	1720	1686	1715	1624
Menthone				1505	1519	1471	1515	1461
Eucalyptol	1227	1214	1217	1194	1184	1103	1134	1138

Tableau XXIV b : Indices de rétention calculés selon la méthode de Lagrange de quelques composés monoterpéniques élués en isotherme à différentes températures sur colonne capillaire PEG20M .(série esters méthyliques)

Composés	120	130	140	150	160
B-Pinène	761	770	743		700
Camphène	700	710	717	715	
$\Delta^3$ -Carène	845	829	843	861	772
P-Cymène	758	728	751	739	714
$\alpha$ -Terpinène	817	817	829	821	772
$\beta$ -Terpinène	887	862	836	839	
Limonène	821	800	808	774	742
$\alpha$ Phellandrène	795	812	792	800	700
Citronellène	746	700	751	721	
A. Neryle	1247	1246	1244	1264	1216
A. Geranyle	1280	1280	1278	1273	1237
Néral	1211	1209	1215	1246	1223
Géranial	1262	1263	1245	1266	
Linalol	1066	1076	1047	1158	1213
Nérol					1282
Géraniol					
Terpinéol	1231	1228			1176
Menthone	1036	1054	1035	1195	1106
Encalyptol	808	824	784	787	766

Le **tableau XXIV** montre que :  
 dans le cas de la série des n-alcanes ,et pour les constituants monoterpéniques légers ,un grand écart est observé entre les indices calculés par la méthode de Lagrange et ceux calculés par les précédentes méthodes .En effet ,17 ui sont constatés pour le B pinène ,cet écart augmente au fur et à mesure que la température augmente du fait de la rapidité d'élution de ces solutés.

Par contre pour la série des n esters méthyliques ,le plus grand écart d'indice est observé est celui du Limonène (13 ui à T =150°C ) .Le reste des résultats sont en assez bon accord .

IV - Calcul des indices de rétention au moyen de l'interpolation cubique locale ,en programmation de température

Le traitement mathématique de la rétention en programmation de température est beaucoup plus complexe .En effet ,la variation de la température se traduit par une action sur les autres facteurs tels que vitesse du soluté ,débit du gaz vecteur ,... Comme mentionné au chapitre précédent ,le paramètre le plus utilisé est la température de rétention .Ce paramètre étant difficile à déterminer de façon précise ,il nous a semblé plus facile d'utiliser directement le temps de rétention brut expérimental .Aussi les indices de rétention seront calculés selon la méthode de Lagrange et comparés à ceux déterminés par l'équation de Van den Dool ,cette étude a été menée sur les deux colonnes capillaires OV101 et PEG20M .

IV - B - 1 - I<sub>x</sub> déterminé sur colonne capillaire OV101

Dans le cas d'une programmation de température ,l'équation de Lagrange s'écrit comme suit en considérant les temps de rétention bruts :

$$I_x = \sum_{i=1}^4 100 z_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^4 \frac{t_{Rx} - t_{Rj}}{t_{Ri} - t_{Rj}} \quad (73)$$

Les résultats obtenus pour différents gradients de température sont regroupés dans le **tableau XXV** .

Ce tableau suscite les remarques suivantes :

**Tableau XXV** : Indices de rétention calculé selon la méthode de Lagrange et la méthode de Van den Dool , de quelques composés monoterpéniques élués en programmation de température à différents gradients de température , sur colonne capillaire OV101 .

r (°c/mn)	2		3		4		5		6	
	IVDD	I <sub>lg</sub>								
B-Pinène	1029	1036	1036	1042	1030	1035	1021	1026	1033	1038
Camphène	1008	1011	1011	1015	1009	1011	1000	1001	1013	1015
Δ <sup>3</sup> -Carène	1064	1071	1069	1075	1058	1064	1047	1054	1060	1065
P-Cymène	1073	1079	1076	1081	1069	1074	1060	1066	1072	1076
α-Terpinène	1072	1078	1072	1077	1065	1071	1054	1061	1069	1073
γ-Terpinène	1109	1112	1110	1113	1110	1112	1100	1100	1117	1119
Limonène	1084	1088	1083	1086	1081	1089	1067	1073	1089	1180
α-Phellandrène	1050	1058	1055	1062	1050	1056			1055	1060
Citronellène	1011	1014	1004	1005	988	991	988	991	998	998
A. Néryle	1388	1388	1384	1385	1382	1383	1385	1386	1382	1382
A. Géranyle	1411	1411	1412	1413	1406	1406	1394	1394	1409	
Néral	1258	1262	1250	1253	1256	1259	1245	1247	1267	1269
Géranial	1297	1298	1282	1284	1293	1294	1279	1280	1299	1299
Linalol	1142	1148	1140	1145	1138	1142	1127	1130	1143	1147
Nérol	1270	1273	1268	1270	1264	1266	1256	1258	1277	1279
Géraniol	1305	1306	1302	1302	1287	1288	1280	1281	1300	1300
Terpinéol	1237	1241	1239	1242	1235	1238	1226	1227	1240	1242
Menthone	1214	1217	1205	1205			1188	1189	1203	1203
Eucalyptol	1067	1074	1084	1088	1081	1085	1072	1077	1087	1089

Suite du tableau XXV

r (°C/mn)	7		8		9		10	
	I <sub>VDD</sub>	I <sub>Lg</sub>						
B-Pinène	1035	1040	1015	1018	1038	1042	1062	1066
Camphène	1011	1013	985	988	1012	1014	1037	1041
Δ <sup>3</sup> -Carène	1058	1063	1042	1046	1063	1067	1087	1088
P-Cymène	1072	1076	1057	1062	1084	1086	1097	1097
α-Terpinène	1068	1072	1050	1054	1074	1077	1092	1093
γ-Terpinène	1115	1112	1106	1107	1125	1127	1129	1131
Limonène	1082	1084	1077	1080	1100	1101	1114	1115
α-phellandrène	1051	1056	1044	1049	1068	1072	1085	1087
Citronellène	994	995	969	974	1001	1001	1014	1016
A. Néryle	1382	1383	1381	1381	1408		1419	
A. Géranyle	1405		1415		1435		1445	
Néral	1265	1267	1273	1274	1282	1283	1188	1189
Géranial	1297	1297	1306	1307	1321	1322	1271	1272
Linalol	1139	1142	1142	1145	1151	1154	1137	1140
Nérol	1268	1269	1283	1284	1291	1292	1279	1280
Géraniol	1288	1288	1291	1291	1318	1319	1307	1307
Terpineol	1236	1237	1236	1237	1259	1260	1246	1247
Menthone	1201	1201	1200	1200	1213	1213	1212	1212
Eucalyptol	1082	1084	1076	1079	1100	1100	1112	1113

Note: I<sub>VDD</sub> : Indice de rétention calculé selon la méthode de Van den Dool .

I<sub>Lg</sub> : Indice de rétention calculé selon la méthode de Lagrange .

\* Pour les hydrocarbures monoterpéniques ,la différence entre indices de rétention calculés selon Van den Dool ( $I_{VDD}$ ) et ceux évalués selon Lagrange ( $I_{Lg}$ ) est relativement grande pouvant atteindre 9 ui .Cependant ,cette différence tend à diminuer quand le gradient de température augmente .En effet , pour un gradient de 10 °C/cm la différence observée est de l'ordre de 1 à 2 ui exception faite pour le  $\beta$  pinène et le camphène où l'écart atteint 4 ui .

\* Pour les monoterpènes oxygénés ,les deux méthodes sont en bon accord du fait de l'existence d'une température de rétention assez élevée par rapport à la température initiale.

#### IV - B - $I_x$ déterminé sur colonne capillaire PEG20M

Une étude similaire a été effectuée sur colonne PEG20M avec les deux séries de référence .

Les résultats obtenus avec les deux séries de références sont regroupés dans les tableaux XXVI a et XXVI b

**Tableau XXVI a :** Indices de rétention calculés selon la méthode de Lagrange et la méthodes de Ven den Dool ,de quelques composés monoterpéniques élués en programmation de température à différents gradients de température sur colonne capillaire PEG20M .(série n-alcanes) .

Composés	2		4		6		8	
	I <sub>VDD</sub>	I <sub>lg</sub>						
B-Pinène	1100	1100	1107	1108	1120		1100	1100
Camphène	1038	1058	1050		1060		1030	1034
Δ <sup>3</sup> -Carène	1144	1149	1169	1171	1160	1165	1135	1140
P-Cymène	1258	1267	1280	1288	1272	1277	1300	1300
α-Terpinène	1210	1214	1225	1237	1186	1189	1210	1214
γ-Terpinène	1230	1239	1243	1257	1251	1257	1226	1232
Limonène	1194	1195	1203	1205	1208	1210	1714	1175
αPhellandrène	1150	1155	1169	1171	1173	1177	1164	1168
Citronellène	1007	1014	1025		1000	1000	1000	1000
A. Néryle	1717	1721	1729	1731	1736	1739	1733	1735
A. Géranyle	1746	1750	1766	1791	1773	1775	1765	1767
Néral	1672	1696	1693	1693	1698	1698	1698	1698
Géranial	1728	1733	1747	1750	1750	1753	1751	1753
Linalol	1550	1558	1546	1552	1549	1556	1547	1552
Nérol	1798	1799	1822		1826		1827	
Géraniol	1863		1869		1873		1872	
Terpinéol	1693	1712	1716	1717	1726	1728	1726	1727
Menthone	1487	1484	1493	1550	1513	1517	1502	1503
Eucalyptol	1209	1212	1229	1241	1229	1235	1192	1194

**Tableau XXVI b** : Indices de rétention calculés selon la méthode de Lagrange et la méthode de Ven den Dool, de quelques composés monoterpéniques élués en programmation de température à différents gradients de température sur colonne capillaire PEG20M. (série esters méthyliques)

r (°c/mn) Composés	2		4		6		8	
	I <sub>VDD</sub>	I <sub>Ig</sub>						
B-Pinène	645		652		647		654	
Camphène	605		615		605		608	
Δ <sup>3</sup> -Carène	685		694		682		686	
P-Cymène	783	787	800		790	792	825	
αTerpinène	733	740	740	744	704	705	745	750
γTerpinène	754	761	760	764	768	771	761	766
Limonène	719	723	716	718	722	725	714	716
αPhellandrène	690		694		694		709	711
Citronellène			600					
A. Néryle	1215	1217	1214	1215	1217	1218	1217	1218
A. Géranyle	1249	1252	1249	1251	1251	1253	1246	1247
Néral	1164	1182	1178	1180	1179	1181	1182	1183
Géranial	1228	1231	1231	1233	1230	1232	1233	1234
Linalol	1043	1048	1042	1047	1039	1043	1043	1047
Nérol	1310		1305		1303		1307	
Géraniol	1359		1352		1351		1352	
Terpinéol	1205	1206	1202	1202	1208	1208	1210	1210
Menthone	981	985	952	994	1001	1001	1001	1001
Eucalyptol	732	738	744	748	745	749	728	732

Avec la série des n-alcanes et pour les gradients de températures 2 °C/mn et 4 °C/mn , l'écart observé entre les indices de rétention calculés selon Van den Dool ( $I_{VDD}$ ) et ceux évalués selon Lagrange ( $I_{Lg}$ ) atteint 57 ui , cas du Menthone . Cependant cet écart tend à diminuer avec l'évaluation du gradient , où il atteint un maximum de 7 ui .

De bons résultats sont obtenus avec la série des esters méthyliques où l'écart entre  $I_{VDD}$  et  $I_{Lg}$  est de l'ordre de 5 ui exception faite pour le Néral où il atteint 18 ui .

### **V - Conclusion**

La méthode d'interpolation cubique locale permet d'obtenir aisément à partir des temps de rétention bruts les indices de Kovats des monoterpènes étudiés .

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec la méthode expérimentale de Kovats (avec injection du méthane) . Cependant l'un des inconvénients de cette méthode est l'absence d'information sur l'exactitude des résultats . Aussi est il prudent de faire des interpolations dans les limites fixées par le choix des quatre alcanes normaux où les quatre esters méthyliques et non au delà .

Ainsi , cette méthode est avantageuse en raison de la rapidité d'identification des substances monoterpéniques . Cependant , pour une meilleure précision , il ya lieu d'utiliser les méthodes mathématiques précédemment citées où encore la méthode expérimentale .

## Conclusion générale

La méthode des indices de Kovats est certes la méthode de choix dans l'analyse qualitative. En effet, elle permet d'optimiser les conditions opératoires à savoir le choix adéquat de la température et de la phase stationnaire. Ainsi, théoriquement si l'on répète l'opération à l'aide de plusieurs colonnes de phases stationnaires de nature différente, la comparaison des groupes repérés sur les tables doit conduire à l'identification du soluté étudié.

A cet effet, l'étude préliminaire menée sur la rétention des produits monoterpéniques par chromatographie en phase gazeuse a permis de tirer quelques conclusions quant aux différents facteurs et paramètres influençant cette série. C'est ainsi, que de par la complexité de cette série nous avons pu vérifier qu'une seule température et une seule phase stationnaire ne suffisaient pas à la résolution de l'ensemble des solutés présents. Pour remédier à cet état de fait, l'alternative suivante a été suggérée : agir simplement sur la température d'analyse ou choisir une phase stationnaire dont la polarité permet d'obtenir une meilleure résolution.

La deuxième partie de l'étude a eu pour objectif d'affiner les grandeurs de rétention des monoterpènes en tenant compte non pas des temps de rétention bruts mais plutôt des temps de rétention réduits ..

C'est ainsi que l'évaluation du temps mort de la colonne à l'aide des différentes techniques mathématiques nous a permis de retenir ce qui suit :

\* Le méthane comme indicateur expérimental du temps mort doit être utilisé avec une extrême prudence ; les résultats devant être vérifiés par d'autres méthodes mathématiques .

\* Dans la méthode itérative de Guardino, l'estimation initiale du temps mort doit être nécessairement inférieure au temps mort mathématique sinon la méthode devient inadaptée et peut conduire à des résultats erronés .

\* L'utilisation de la fonction "objectif" dans les méthodes de Guardino et de Grobler n'est pas convenable. En effet, cette méthode peut converger vers un minimum local au lieu d'un minimum global. Elle ne servira donc qu'en outil de comparaison.

\* L'acceptation ou le rejet d'une série d'homologues dans l'estimation du temps mort mathématique est possible en utilisant des critères statistiques à savoir la loi du KHI2 pour tester la validité du modèle choisi et l'écart types sur les paramètres .

\* L'intervalle de confiance du KHI2 doit être choisi judicieusement afin que ses valeurs ne s'éloignent pas du KHI2 limite .

\* Une température de colonne adéquate en regard du nombre d'homologues choisis pour le calcul du temps mort peut être sélectionnée .

\* Le temps mort n'influe pas sur le calcul des indices de rétention de Kovats .

Enfin , la recherche d'une méthode simple de calcul de tels indices de Kovats nous a conduit dans la quatrième partie de cette étude à utiliser une interpolation cubique locale sur les temps de rétention bruts .

Il en ressort qu'en isotherme , les résultats observés sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement (Kovats) ou par les méthodes mathématiques usuelles . En revanche , en programmation de température un désaccord a été observé entre les différentes méthodes , du fait de la complexité du traitement mathématique de la rétention . En effet , toute variation de température subie par la colonne se traduit par une action sur les autres facteurs tels que débit de gaz vecteur , vitesse du soluté ...

## BIBLIOGRAPHIE

- 1-R.BELABBES, Méthodes de chromatographie avec "Backflushing" travaillant avec un gradient longitudinal de température durant l'inversion, et en isotherme ou avec programmation de température durant le sens direct du gaz vecteur, Thèse de Doctorat ès .sciences physiques, université de Saint-étienne , Jan 1980 .
- 2-J.TRANCHANT, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse , Ed Masson , 1982 .
- 3-K.ABDEDDAIM, Méthodes de chromatographie en phase gazeuse couplant la programmation de température à l'inversion du débit du gaz vecteur , Thèse de doctorat ès .sciences physiques, université d'Alger , Avr 1975 .
- 4-H.VAN DEN DOOL et P.DECKRAT , J.of Chromatog ., vol 11 , 1963 .
- 5-TIANSONG WANG et YILLIANG SUN ,J.of Chromatog ., vol 390 , 1987 .
- 6-J.KRUPCIK ,D.REPKA ,T.HEVEST et GARAJ , J.of Chromatog ., vol 406 , 1987 .
- 7-J.C.GIDDING, Theory of programmed temperature gas chromatography : the prediction of optimum parameters ,Gas Academic press , New York , 1963 .
- 8-G.GUIOCHON, Anal.chem ., vol 36 , 1964 .
- 9-J.LEE/ D.R.TAYLOR, Chromatographia ., vol 16 , 1982 .
- 10-L.ERDEY,J.TAKACS et ESZALAMEZY, J.of Chromatog ., vol 64, 1970 .
- 11-D.W.GRANT et M.G.HOLLIS, J.of Chromatog ., vol 158 ,1978 .
- 12-TIANSANG et WILLING, J.of Chromatog ., vol 330 , 1985 .
- 13-J.CURVERS,J.RIJKS et C.CRAMEER, J.of High Resolution Chromatog ., vol 8 , 1985 .
- 14-E.E.AKPORHONOR,S.LEVENT et D.R.TAYLOR, J.of Chromatog ., vol 405 , 1987 .
- 15-A.S.SAID, J.of high Resolution Chromatog ., 1988 .

- 16-G.ZENKEVICH et B.V.IOFFE, J.of Chromatog ., vol 439 ,1988
- 17-FARHADKHORASHEN,MURRAY, J.Microcolumn Separation ., vol 1, 1989 .
- 18-L.PODMANICZKY,L.SZEPESY,K.LAKSZNER, Chromatographia ,vol 21, Fev 1986 .
- 19-S.BOVENA,N.DIMOV,Khim Ind , vol 60 , 1988 .
- 20-A.Y.BADJAH HADJ AHMED, Contribution à l'étude des terpènes dans les huiles essentielles :  
-Etude structurale de monoterpènes piraniques  
-Systematique dans la rétention en chromatographie ,Thèse de Doctorat ès sciences physiques, U.S.T.H.B ,Alger ,1987.
- 21-A.A.SWIGAR,R.M.SILVERSTEIN, Monoterpènes , Aldrich chemical company , INC , 1981 .
- 22-H.VAN DEN DOOL,Standardisation of gas chromatographic analysis of essential oils , Thèse de Doctorat ,université de Groningen , Juin 1974 .
- 23-O.BENHABILES,F.BOUCAL,N.KERRI et Pr.R.BELABBES, premier seminaire maghrebin sur les plantes aromatiques ., communication , Tlemcen , 29-31 Mai 1990 .
- 24-W.JENNING, Gas chromatography with glass capillary columns, Academic press , 1980 .
- 25-A.TOUABET, Evaluation de la qualité de deux méthodes mathématiques nouvellement adaptées à la chromatographie en phase gazeuse.Effet du groupement fonctionnel carbonyle ou hydroxyle dans l'obtention de données de rétention relatives ou absolues à partir des séries aliphatiques homologues oxygénées. , Thèse de Doctorat ès sciences physiques , U.S.T.H.B , Alger , 1990 .
- 26-W.E.SHARPLES et F.VERNON, J.of Chromatog ., vol 161 , 1978 .
- 27-X.GUARDINO et J.ALBAIGES, J.of Chromatog ., vol 147 , 1976 .
- 28-R.J.SMITH,J.K.HAKEN et M.S.WAINWRIGHT, J.of Chromatog ., vol 147 , 1978 .
- 29-SEVCIK et LOWETAP, J.of Chromatog ., vol 135 ., 1977 .
- 30-M.S.WAINWRIGHT,J.K.HAKEN et D.SRISUKH, J.of Chromatog ., vol 179 , 1979 &

31-R.J.SMITH,J.K.HAKEN et M.S.WAINWRIGHT, J.of Chromatog .,  
vol 331 , 1985 .

32-KURTABENZ et ALFRED WOHL HAUSSER, Analyse numérique ,Office  
des publications universitaires , Alger , 1988 .

## ANNEXES

Annexe I : Formules chimiques des composés monoterpéniques

Annexe II : Chromatogrammes de quelques monoterpènes

Annexe III : Temps et températures de rétention des séries de référence

III-1-Série n-alcane éluee en programmation de température, sur colonne capillaire OV 101

III-2-Série n-alcane éluee en programmation de température, sur colonne capillaire PEG 20M

III-3-Série esters méthyliques éluee en programmation de température, sur colonne capillaire PEG 20M

III-4-Série n-alcane éluee en isotherme, sur colonne capillaire OV 101

III-5-Série n-alcane éluee en isotherme, sur colonne capillaire PEG 20M

III-6-Série esters méthyliques éluee en isotherme, sur colonne capillaire PEG 20M

Annexe IV : Organigrammes

IV-1-Organigramme de la méthode de Guardino

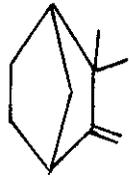
IV-2-Organigramme de la méthode de Touabet

Annexe V : Exemple de calcul utilisant un temps mort initial supérieur au temps mort mathématique dans la méthode de Guardino

Formules chimiques des composés monoterpéniques



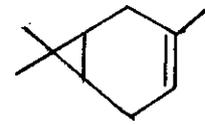
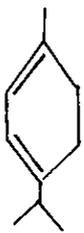
β-pinène



Camphène



p-cymène

Δ<sub>3</sub>-Carène

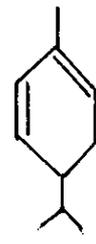
α-terpinène



γ-terpinène



limonène



α-phellandrène



Citronellène



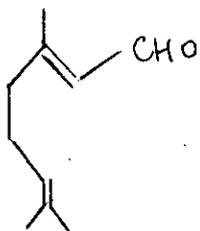
Acétate de neryle



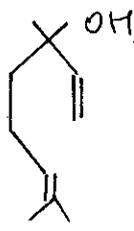
Acétate de geranyle



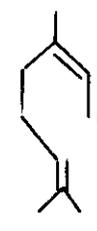
neral



geranial



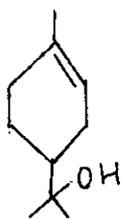
linalol



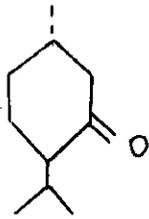
nerol



geraniol



terpineol



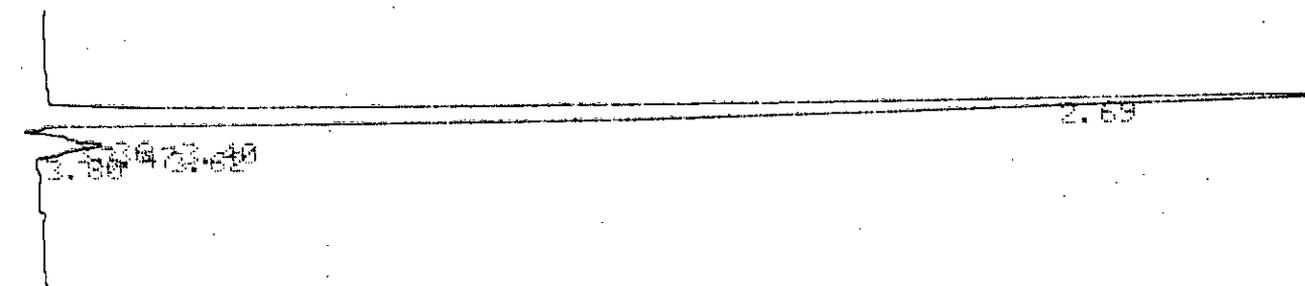
menthone

COMPOSES ELUES sur COLONNE OV 101 en ISOTHERME

B-pinène 160°C

1000 999

CHANNEL A INJECT 05/11/90 12:41:53



05/11/90 12:41:53 CH= "A" PS= 1.

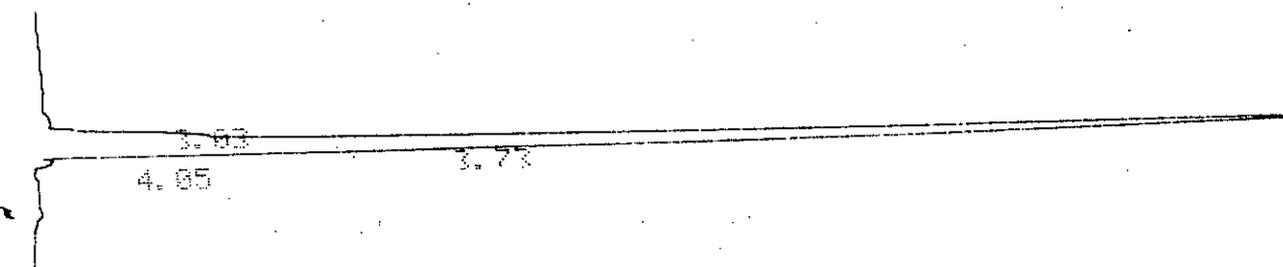
FILE 1. METHOD 0. RUN 20 INDEX 20

PEAK#	AREA%	RT	AREA	RC
1	95.224	2.69	130016	01
2	1.46	3.36	1993	02
3	0.456	3.4	622	02
4	1.61	3.47	2198	02
5	1.17	3.62	1598	02
6	0.081	3.8	110	02
TOTAL	100.		136537	

999 1000 999 1000 1000

Terpinol 155°C

1000 CHANNEL A INJECT 05/11/90 11:15:10



05/11/90 11:15:10 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 11 INDEX 11

PEAK#	AREA%	RT	AREA	RC
1	0.694	3.03	1010	02
2	98.794	3.73	143849	02
3	0.512	4.05	746	02
TOTAL	100.		145605	

COMPOSES ELUES SUR COLONNE PEG 20M en ISOTHERME

Annexe II

*α-phellandrene*  
130°C

997 997 1000 999 999 999  
NNEL A INJECT 21/01/91 12:47:09



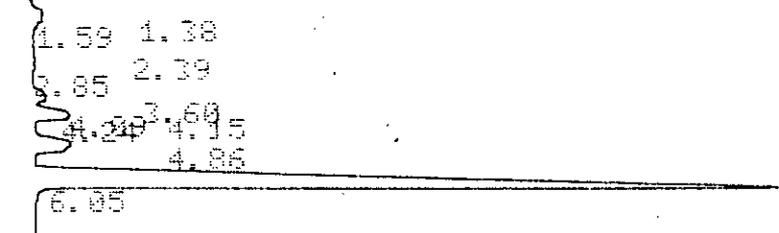
21/01/91 12:47:09 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD1 A. RUN 16 INDEX 16

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	99.384	1.61	4248274	01
2	0.221	2.62	9445	01
3	0.211	4.97	9085	02
4	0.184	5.47	7865	03
TOTAL	100.		4274599	

1011 1011 1002 996 997 997 998 999 999 998 998  
NNEL A INJECT 21/01/91 14:03:03

*Geraniol* 130°C



21/01/91 14:03:03 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD1 A. RUN 23 INDEX 23

PK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.737	1.38	50675	02
2	0.982	1.59	28655	02
3	0.973	2.39	28387	02
4	0.132	2.85	3842	03
5	1.687	3.6	49225	02
6	2.499	4.09	72904	02
7	1.534	4.15	44751	02
8	0.38	4.24	11085	03
9	5.537	4.86	161523	02
10	84.538	6.05	2466002	03
TOTAL	100.		2917049	

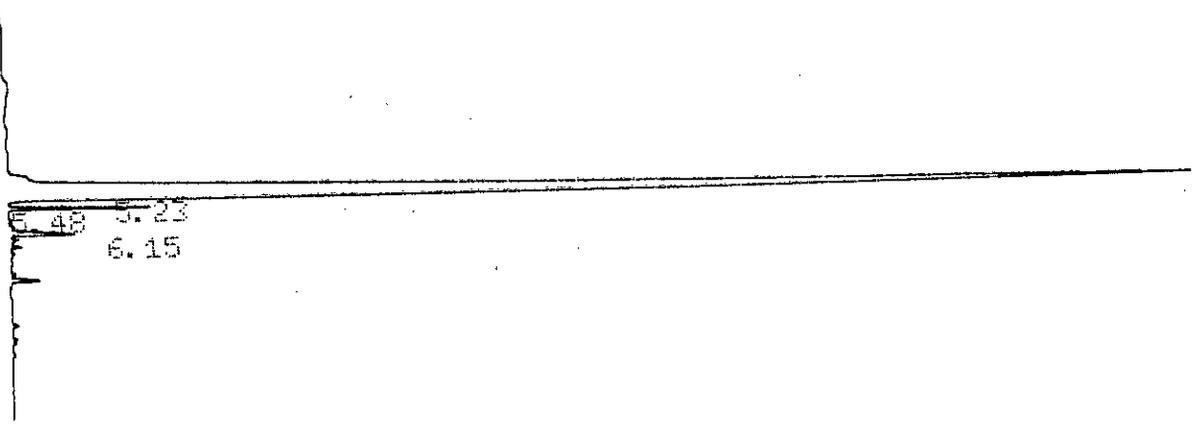
COMPOSES ELUES sur COLONNE OV 101 en PROGRAMMATION  
DE TEMPERATURE

Annexe II

1097 1097 1097 959 965 968 971 977 982 987 991 996  
999 999 999 999 999 999 999 999 999 999 999 999

Linalol 6°C/min

CHANNEL A INJECT 18/09/98 12:21:48



18/09/98 12:21:48 CH= "A" PS= 1.

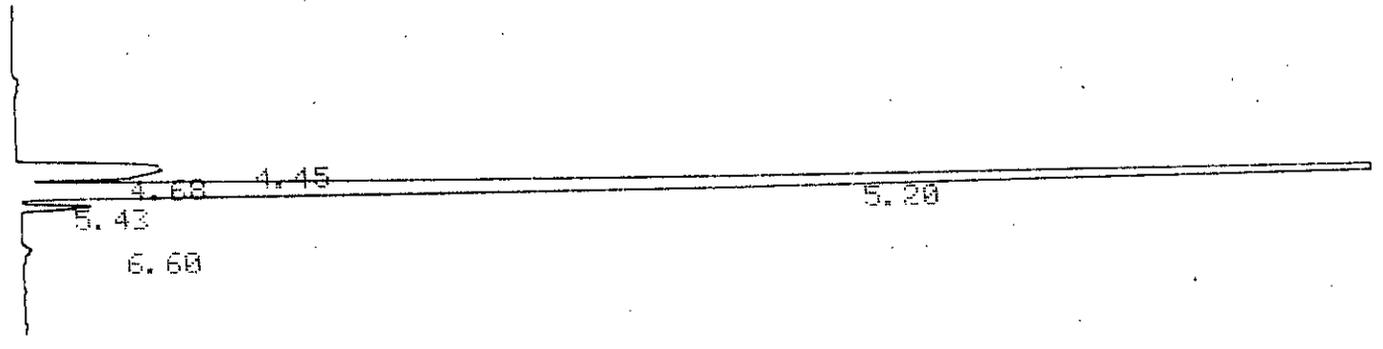
FILE	METHOD	Ø.	RUN	INDEX
1.			6	6

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	96.296	5.23	92762	Ø1
2	2.236	5.48	2154	Ø1
3	1.468	6.15	1414	Ø1
TOTAL	100.		96330	

γ-terpinène 4°C/min

CHANNEL A INJECT 03:09:98 15:54:52



03:09:98 15:54:52 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	Ø.	RUN	INDEX
1.			13	13

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	8.892	4.45	122011	Ø2
2	0.867	4.68	13069	Ø2
3	89.35	5.2	1347191	Ø3
4	1.399	5.43	21094	Ø1
5	0.292	6.6	4400	Ø1
TOTAL	100.		1507765	

COMPOSES ELUES sur COLONNE PEG 20M en PROGRAMMATION Annexe II  
de TEMPERATURE

999 CHANNEL A INJECT 16/02/91 14:55:07

Camphene 4°C/min



16/02/91 14:55:07 CH= "A" PS= 1.

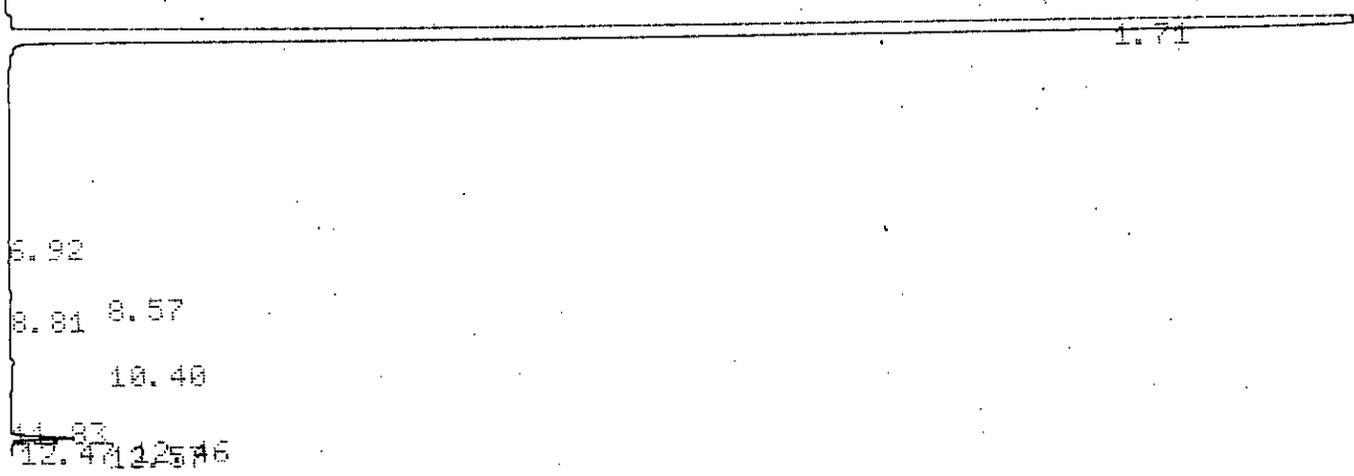
FILE 1. METHOD A. RUN 10 INDEX 10

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	99.148	1.44	8282856	A2
2	0.25	1.84	20849	A2
3	0.134	1.97	11182	A2
4	0.055	2.07	4688	A2
5	0.077	2.53	6439	A2
6	0.139	2.8	11572	A2
7	0.102	3.47	8535	A2
8	0.095	4.38	7969	A1

TOTAL 100. 8354010

999 CHANNEL A INJECT 16/02/91 16:48:38

Eucalyptol 4°C/min



16/02/91 16:48:38 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 17 INDEX 17

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	98.389	1.71	5411588	A1
2	0.079	6.92	2141	A1
3	0.107	8.57	5638	A2
4	0.079	8.81	2128	A2
5	0.131	10.4	7287	A1
6	0.051	11.83	2829	A1
7	0.049	12.46	46674	A2
8	0.26	12.47	19823	A2
9	0.04	12.57	2198	A2

TOTAL 100. 5500218

**Tableau A** : Temps et températures de rétention des n-alcanes élués sur colonne OVI01 en programmation de température.

r°C/mn	2		3		4		5		6		7		8	
Alcanes	t <sub>R</sub> (mn)	T <sub>R</sub> (°C)	t <sub>R</sub>											
C8	2,36	104,72	2,35	107,05	2,38	109,52	2,47	112,35	2,37	114,22	2,39	116,73	2,58	120,64
C9	2,91	105,82	2,87	108,61	2,87	111,48	2,95	114,75	2,81	116,86	2,82	119,74	2,97	123,76
C10	3,88	107,76	3,77	111,31	3,70	114,80	3,72	118,60	3,53	121,18	3,49	124,43	3,59	128,72
C11	5,50	111,00	5,21	115,63	5,00	120,00	4,96	124,80	4,60	127,60	4,49	131,36	4,47	135,76
C12	8,01	116,02	7,33	121,99	6,83	127,32	6,65	133,25	6,04	136,24	5,77	140,39	5,65	145,2
C13	11,52	123,04	10,10	130,30	9,13	136,52	8,64	143,20	7,76	146,56	7,29	151,03	7,01	156,08
C14	15,83	131,66	13,35	140,05	11,76	147,02	10,82	154,10	9,65	157,90	8,96	162,72	8,48	167,84
C15	20,75	141,50	16,92	150,76	14,56	158,24	13,09	165,45	11,62	169,72	10,67	174,69	9,98	179,84

suite du tableau A

r°C/mn	9		10	
Alcanes	t <sub>R</sub> (mn)	T <sub>R</sub> (°C)	t <sub>R</sub>	T <sub>R</sub>
C8	2,45	122,05	2,28	122,80
C9	2,82	125,38	2,65	126,50
C10	3,40	130,60	3,21	132,10
C11	4,22	137,98	3,99	139,90
C12	5,28	147,52	4,98	149,80
C13	6,50	158,50	6,12	161,20
C14	7,82	170,38	7,33	173,30
C15	9,16	182,44	8,56	185,60

note : Le temps de rétention du c<sub>13</sub> a été déterminé par interpolation cubique locale.

**Tableau B** : Temps et températures de rétention des alcanes élués sur colonne capillaire PEG20M en programmation de température.

r(C/mn)	2		4		6		8	
Alcanes	t <sub>R</sub> (mn)	T <sub>R</sub> ( C)	t <sub>R</sub>					
C8	1,26	102,52	1,26	105,04	1,27	107,62	1,30	110,40
C9	1,33	102,66	1,340	105,38	1,32	107,92	1,34	110,72
C10	1,38	102,76	1,380	105,52	1,36	108,16	1,41	111,28
C11	1,51	103,02	1,500	106,00	1,46	108,76	1,51	112,08
C12	1,69	103,38	1,630	106,52	1,61	109,66	1,65	113,20
C13	2,017	104,03	1,905	107,62	1,845	111,07	1,88	115,04
C14	2,52	105,04	2,345	109,38	2,20	113,20	2,21	117,68
C15	3,23	106,46	2,970	111,88	2,71	116,26	2,65	121,20
C16	4,44	108,88	3,910	115,640	3,60	121,60	3,33	126,64
C17	6,17	112,34	5,130	120,52	4,50	127,00	4,11	132,88
C18	9,08	118,16	6,660	126,64	5,64	133,84	5,03	140,24
C19	11,41	122,82	8,510	134,04	6,98	141,88	6,09	148,72

**Tableau C** : Temps et températures de rétention des esters méthyliques élués sur colonne capillaire PEG20M en programmation de température.

r(C/mn)	2		4		6		8	
Esters	t <sub>R</sub> (mn)	T <sub>R</sub> (°C)	t <sub>R</sub>					
C6	1,42	102,84	1,41	105,64	1,41	108,46	1,427	111,416
C7	1,62	103,24	1,60	106,40	1,58	109,48	1,58	112,64
C8	1,93	103,86	1,85	107,40	1,80	110,80	1,79	114,32
C9	2,45	104,90	2,29	109,16	2,20	113,20	2,15	117,20
C10	3,30	106,60	2,98	111,92	2,82	116,92	2,66	121,28
C11	4,54	109,08	4,00	116,00	3,66	121,96	3,38	127,04
C12	6,33	112,66	5,34	121,36	4,70	128,20	4,25	134,00
C13	8,74	117,48	6,98	127,92	5,94	135,64	5,24	141,92
C14	11,81	123,62	8,82	135,28	7,28	143,68	6,30	150,40

**Tableau D** : valeur des temps de rétention expérimentaux des n-alcane élues sur colonne capillaire OV 101 en isotherme.

T(C)	100					120					
	Alcane	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>
C8		2,78	2,78	2,79	2,77	2,78	2,56	2,58	2,57	2,61	2,58
C9		3,53	3,51	3,54	3,46	3,51	2,97	2,97	2,97	2,97	2,97
C10		4,94	4,93	4,94	4,91	4,93	3,67	3,67	3,65	3,69	3,67
C11		7,61	7,61	7,63	7,59	7,61	4,88	4,89	4,90	4,89	4,89
C12		12,82	12,80	12,80	12,78	12,80	7,07	7,06	7,06	7,09	7,07
C13							10,955	10,944	10,948	10,973	10,955
C14							17,60	17,60	17,62	17,58	17,60
C15							28,40	28,39	28,39	28,38	28,39

Suite du tableau D

T(°C)	130					140				
	tr1	tr2	tr3	tr4	tRmoy	tr1	tr2	tr3	tr4	tRmoy
C8	2,49	2,50	2,52	2,45	2,49	2,54	2,45	2,46	2,35	2,45
C9	2,73	2,74	2,73	2,72	2,73	2,66	2,69	2,69	2,72	2,69
C10	3,29	3,28	3,27	3,28	3,28	3,03	2,91	3,30	3,08	3,08
C11	4,71	4,15	4,15	4,13	4,15	3,64	3,63	3,64	3,65	3,64
C12	5,59	5,57	5,59	5,53	5,57	4,67	4,64	4,68	4,57	4,64
C13	8,053	7,958	8,082	8,119	8,053	6,346	6,315	6,401	6,198	6,315
C14	12,02	12,30	12,58	12,30	12,30	9,13	9,13	9,23	9,03	9,13
C15	19,37	19,45	19,45	19,53	19,45	13,92	13,90	13,90	13,88	13,90

Suite du tableau D

T(°C)	145					150				
	Alcanes	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>
C8	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,28	2,31	2,33	2,32	2,31
C9	2,61	2,60	2,59	2,60	2,60	2,59	2,58	2,58	2,57	2,58
C10	2,95	2,95	2,97	2,93	2,95	2,87	2,85	2,85	2,91	2,87
C11	3,56	3,57	3,57	3,58	3,57	3,43	3,43	3,45	3,41	3,43
C12	4,32	4,33	4,34	4,33	4,33	4,00	4,10	4,05	4,05	4,05
C13	5,643	5,633	5,658	5,638	5,643	5,223	5,197	5,262	5,21	5,223
C14	7,84	7,86	7,84	7,82	7,84	7,11	7,15	7,11	7,07	7,11
C15	11,57	11,59	11,57	11,55	11,57	9,89	9,90	9,90	9,91	9,90

Suite du tableau D

T(°C)	155					160				
Alcanes	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>
C8	2,34	2,33	2,33	2,32	2,33	2,32	2,32	2,32	2,32	2,32
C9	2,54	2,54	2,56	2,52	2,54	2,48	2,48	2,50	2,46	2,48
C10	2,83	2,81	2,81	2,79	2,81	2,67	2,68	2,69	2,64	2,67
C11	3,25	3,23	3,23	3,21	3,23	3,01	3,05	3,10	2,88	3,01
C12	3,82	3,83	3,82	3,81	3,82	3,55	3,53	3,53	3,51	3,53
C13	4,84	4,843	4,846	4,831	4,84	4,385	4,393	4,385	4,409	4,393
C14	6,43	6,410	6,41	6,39	6,14	5,68	5,68	5,67	5,65	5,67
C15	8,67	8,70	8,64	8,67	8,67	7,43	7,45	7,43	7,41	7,43

Suite du tableau D

T(C)	165				
Alcanes	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>R4</sub>	t <sub>Rmoy</sub>
C8	2,22	2,28	2,34	2,28	2,28
C9	2,47	2,45	2,34	2,43	2,45
C10	2,65	2,69	2,67	2,67	2,67
C11	2,94	2,95	2,96	2,95	2,95
C12	3,40	3,39	3,41	3,36	3,39
C13	4,153	4,128	4,154	4,077	4,128
C14	5,25	5,23	5,24	5,21	5,23
C15	6,73	6,71	6,72	6,68	6,71

**Tableau E** : valeurs des temps de rétention expérimentaux des n-alcanes élués sur colonne capillaire PEG20M en isotherme .

T(C)	75				85				95			
	tR1	tR2	tR3	tRmoy	tR1	tR2	tR3	tRmoy	tR1	tR2	tR3	tRmoy
C8	1,31	1,29	1,30	1,30	1,38	1,37	1,39	1,38	1,35	1,34	1,36	1,35
C9	1,38	1,39	1,40	1,39	1,53	1,52	1,50	1,517	1,43	1,44	1,44	1,437
C10	1,560	1,570	1,570	1,567	1,62	1,68	1,70	1,667	1,48	1,48	1,48	1,48
C11	1,90	1,89	1,89	1,893	1,75	1,77	1,79	1,77	1,680	1,67	1,69	1,68
C12	2,43	2,47	2,41	2,437	2,18	2,23	2,13	2,18	1,92	1,89	1,98	1,93
C13	3,525	3,504	3,540	3,521	2,892	2,950	2,826	2,887	2,401	2,373	2,445	2,406
C14	5,55	5,42	5,64	5,537	4,09	4,12	4,07	4,093	3,21	3,20	3,20	3,203
C15	9,18	9,19	9,19	9,187	6,18	6,12	6,21	6,17	4,47	4,48	4,47	4,473

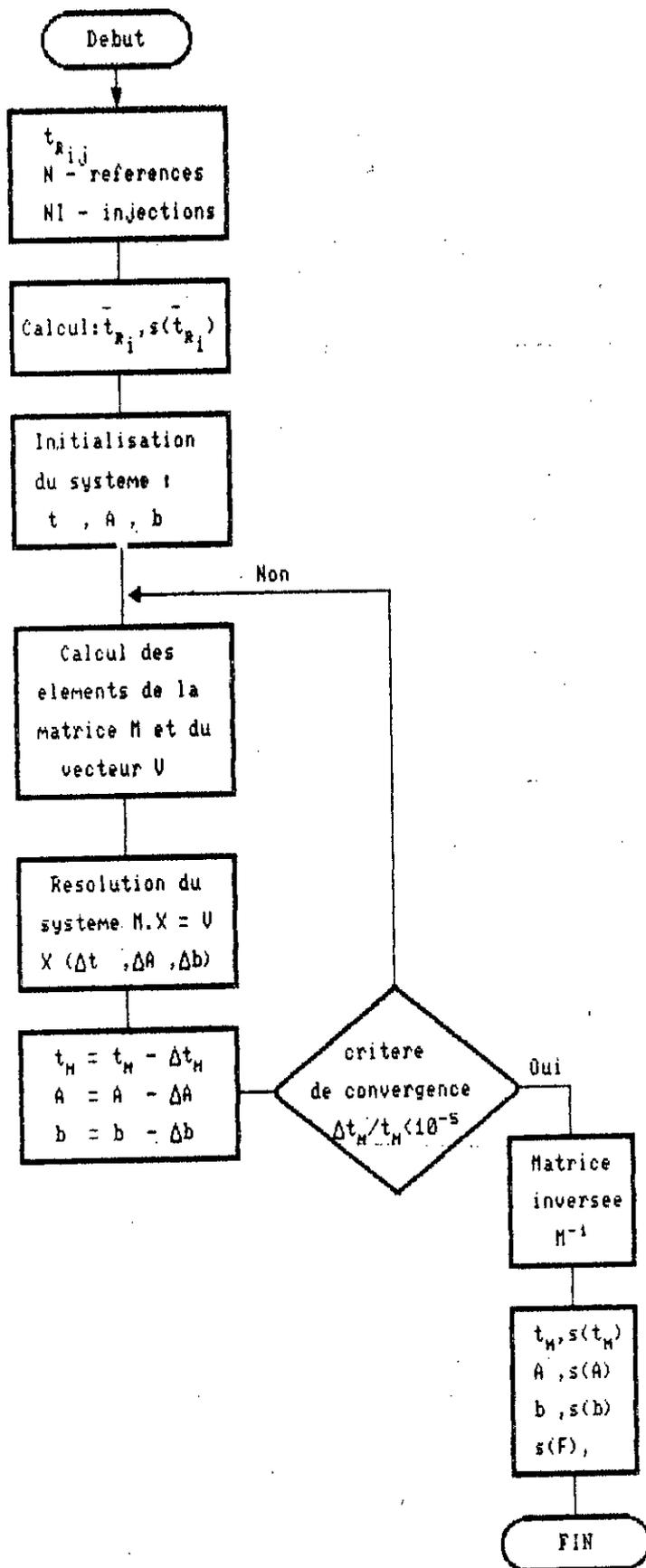
Suite du tableau E

T(C)	120				130				140				150				160			
Alcanes	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>
C8	1,46	1,46	1,48	1,467	1,41	1,44	1,43	1,427	1,39	1,38	1,40	1,39					1,34	1,32	1,36	1,34
C9	1,45	1,40	1,43	1,427	1,46	1,46	1,47	1,463	1,41	1,41	1,41	1,41	1,40	1,37	1,40	1,39	1,45	1,45	1,45	1,45
C10	1,44	1,45	1,43	1,44	1,42	1,42	1,42	1,42	1,40	1,38	1,42	1,40	1,37	1,40	1,385	1,385	1,37	1,39	1,35	1,37
C11	1,54	1,53	1,55	1,54	1,48	1,50	1,46	1,48	1,47	1,49	1,45	1,47	1,45	1,46	1,44	1,45	1,43	1,43	1,43	1,43
C12	1,73	1,74	1,73	1,733	1,69	1,70	1,695	1,695	1,66	1,66	1,66	1,66	1,62	1,61	1,63	1,62	1,55	1,57	1,53	1,55
C13	1,936	1,958	1,946	1,946	1,842	1,853	1,855	1,851	1,674	1,697	1,692	1,695	1,675			1,675	1,611			1,611
C14	2,22	2,25	2,23	2,233	2,01	2,03	2,02	2,02	1,78	1,79	1,77	1,78	1,72	1,73	1,71	1,72	1,67	1,68	1,66	1,67
C15	2,68	2,69	2,67	2,68	2,30	2,32	2,31	2,31	2,19	2,19	2,19	2,19	1,878			1,878	1,795			1,795
C16	3,40	3,44	3,42	3,42	2,81	2,79	2,80	2,80	2,37	2,36	2,365	2,365	2,13	2,14	2,13	2,133	2,04	2,05	2,03	2,04
C17	4,68	4,68	4,68	4,68	3,56	3,55	3,555	3,555	2,93	2,92	2,919	2,923	2,42	2,42	2,42	2,42	2,29	2,29	2,29	2,29
C18	6,62	6,57	6,595	6,595	4,82	4,82	4,82	4,82	3,59	3,63	3,61	3,61	2,89	2,895	2,90	2,895	2,59	2,61	2,75	2,59
C19	9,72	9,72	9,72	9,72	6,74	6,75	6,73	6,74	4,73	4,75	4,71	4,73	3,52	3,52	3,52	3,52	3,08	3,09	3,07	3,08

Tableau F : valeurs des temps de rétention des esters méthyliques élués sur colonne capillaire PEG20M en isotherme.

T(°C)	120				130				140				150				160			
	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>	t <sub>R1</sub>	t <sub>R2</sub>	t <sub>R3</sub>	t <sub>Rmoy</sub>
C6	1.37	1.38	1.36	1.37	1.38	1.37	1.39	1.38	1.32	1.34	1.30	1.32	1.34	1.37	1.31	1.34	1.35	1.37	1.33	1.35
C7	1.51	1.53	1.49	1.51	1.47	1.50	1.44	1.47	1.43	1.43	1.43	1.43	1.41	1.43	1.39	1.41	1.43	1.45	1.41	1.43
C8	1.70	1.73	1.67	1.70	1.59	1.58	1.60	1.59	1.55	1.56	1.54	1.55	1.56	1.53	1.50	1.53	1.50	1.51	1.49	1.50
C9	1.97	1.99	1.95	1.97	1.81	1.83	1.79	1.81	1.70	1.73	1.67	1.70	1.58	1.63	1.53	1.58	1.59	1.59	1.59	1.59
C10	2.48	2.51	2.45	2.48	2.16	2.20	2.12	2.16	1.90	1.91	1.89	1.90	1.635	1.72	1.55	1.635	1.72	1.72	1.72	1.72
C11	3.19	3.20	3.18	3.19	2.61	2.63	2.59	2.61	2.15	2.17	2.13	2.15	1.72	1.73	1.71	1.721	1.91	1.91	1.91	1.91
C12	4.40	4.50	4.30	4.40	3.45	3.46	3.44	3.45	2.785	2.76	2.81	2.785	2.04	2.05	2.03	2.04	2.17	2.20	2.14	2.17
C13	6.24	6.25	6.23	6.24	4.70	4.73	4.67	4.70	3.560	3.56	3.56	3.56	2.99	2.96	3.02	2.99	2.58	2.58	2.58	2.58
C14	9.19	9.20	9.18	9.19	6.43	6.44	6.42	6.43	4.81	4.79	4.83	4.81	3.70	3.75	3.65	3.70	3.19	3.22	3.16	3.19

## ORGANIGRAMME DE LA METHODE DE Touabet



Exemple de calcul utilisant un temps mort initial supérieur au temps mort mathématique dans la méthode de Guardino.

1-  $t_M$  ( initial ) = 1.8

Série de référence  $C_{13} - C_{14} - C_{15}$

Colonne capillaire OV 101 .

Résultats :

T (°C)	120	150	155	160	165
$t_M$ (mn)	1.8	1.8	1.8	4.8	1.8

2-  $t_M$  ( initial ) = 1.915 .

Série de référence  $C_{13} - C_{14} - C_{15}$  .

Colonne capillaire OV 101 .

Résultats :

T (°C)	120	150	155	160	165
$t_M$ (mn)	1.915	1.915	1.915	1.915	1.915