

METHODES NON LINEAIRES POUR LE CALCUL DES INDICES DE RETENTION EN CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE A PROGRAMMATION LINEAIRE DE TEMPERATURE

Leila Lourici et Djelloul Messadi

Laboratoire de Sécurité Environnementale et Alimentaire (LASEA), Université Badji
Mokhtar-Annaba, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie
d_messadi@yahoo.fr

(Received 9 July 2008 - Accepted 4 April 2009)

RESUME

La plus simple des méthodes de calcul des indices de rétention en programmation de température consiste à utiliser une interpolation polygonale (I_L). Les irrégularités dans la forme de la courbe ainsi esquissée sont atténuées en traitant les données de calibration par des B-splines (I_{BS}^i), ou des courbes de Bézier (I_{Be}^m), de différents ordres (i ; m).

Si le lissage par courbe de Bézier conduit à des indices de rétention en meilleure conformité avec le schéma de ce paramètre, il se traduit, par contre, par une plus grande dispersion des résultats calculés.

Le meilleur ajustement est observé pour l'interpolation par B-spline d'ordre 2.

Mots clés: esters, chromatographie gazeuse, vitesse de chauffe constante, indice de rétention, lissage et interpolation

ABSTRACT

The simplest method for the calculation of retention indices in temperature programmed gas chromatography consists in using a polygonal interpolation (I_L). Irregularities in the shape of the curve thus sketched out are attenuated while processing calibration data with B-splines (I_{BS}^i), or Bézier curves (I_{Be}^m), of different orders (i ; m).

Whereas Bézier smoothing yields retention indices more consistent with the scheme of this parameter, it results in higher scattering of the calculated data.

The best quality of fit is observed for the interpolation by B-spline of order 2.

Keywords: esters, gas chromatography, constant heating rate, retention index, smoothing and interpolation

INTRODUCTION

La chromatographie gazeuse à programmation de température présente de nombreux avantages, comme la réduction du temps d'analyse et une moindre dispersion des pics chromatographiques. L'utilisation systématique de cette technique, particulièrement pour l'analyse de mélanges complexes de constituants doués de volatilités très différentes, a réduit considérablement le recours aux indices de rétention classiques dont la théorie est basée sur des considérations isothermes. Pour combler cette lacune Van den Dool et Kratz (1963) proposèrent de calculer une grandeur (I_p), semblable à l'indice de rétention isotherme (I_i) de Kováts (1958), en remplaçant dans l'expression de ce dernier le logarithme du temps de rétention réduit directement par la température (ou le temps) de rétention. Théoriquement, cette proposition n'est rigoureusement valide que pour un programme de température "idéal", au cours duquel les températures (ou les temps) de rétention des n-alcanes de référence évoluent linéairement en fonction de leur nombre d'atomes de carbone, soit encore lorsque l'incrément de température (ou le temps) de 2 standards consécutifs reste stable pour la durée de l'analyse.

Pour tenir compte de l'inégalité des incréments de température des n-alcanes standards, et gagner en précision, des relations multiparamètres non linéaires (Zenkevich & Ioffe, 1988 ; Grigor'eva *et al.*, 1997), ainsi que des interpolations polynomiales (Baaliouamer *et al.*, 1993 ; Ferchichi & Messadi, 1994) et splines cubiques (Halang *et al.*, 1978 ; Halaimia *et al.*, 1989 ; Messadi *et al.*, 1990 ; Ferchichi *et al.*, 1994) ont été exploitées pour le calcul de I_p . Les méthodes peuvent être sensibles à l'absence de certains membres de la série de n-alcanes de référence, imposée par la complexité de l'échantillon analysé. En outre, les fonctions interpolantes des données de calibration utilisées couramment dépendent du choix des nœuds d'interpolation, ce qui fait que la forme des courbes d'interpolation change avec le jeu de standards, rendant impossible la prévision de la variation des indices de rétention quand on change de standards (Lourici *et al.*, 2001).

Pour éviter cette dépendance globale des propriétés locales, on a proposé d'autres techniques, telles que les B-splines et les courbes de Bézier, pour le calcul de I_p (Lourici *et al.*, 1999-a; 1999-b; 2000; 2001).

Le présent travail porte sur l'application de ces 2 techniques à 11 composés tests rapportés à des mélanges complets, mais différents, de n-alcanes, séparés en élution programmée sur une colonne garnie d'un polymère poreux (Tenax-GC) dont les propriétés varient avec la température de travail (Poole & Schuette, 1984).

Les indices de rétention ainsi obtenus ($I_{BS}^i ; I_{Be}^m$) pour différents ordres des B-splines (i) et des courbes de Bézier (m) seront comparés entre eux, et aux indices I_L calculés à partir de la relation de Van den Dool et Kratz (1963).

MODELES MATHEMATIQUES

Les procédures d'application des B-splines et des courbes de Bézier pour le calcul des indices de rétention, I_p , étant décrites par ailleurs (Lourici *et al.*, 1999-b; 2001), uniquement quelques définitions ainsi que les principales équations seront rappelées.

Les B-splines possèdent des propriétés intéressantes (Martin, 1989) : la courbe est lisse, continue, indépendante des axes et à valeurs multiples; en outre, le déplacement d'un point ne modifie la courbe qu'au voisinage de ce point (propriété de contrôle local).

Pour construire une interpolée de type B-splines d'une fonction g , on est conduit à résoudre le système linéaire :

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

dont la matrice est une bande de largeur $2k-1$.

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

Les polynômes de Bernstein permettent, par la définition d'une ligne polygonale, de construire une courbe joignant le premier au dernier point de la courbe, les sommets intermédiaires servant à modéliser la forme de la courbe. De telles courbes sont appelées des courbes de Bézier (Martin, 1989). Celles-ci ne sont pas réellement des splines d'interpolation, dans la mesure où, généralement, elles présentent certaines similitudes avec les courbes des moindres carrés.

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

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

t variant entre 0 et 1, $B_{(i,m)}$ étant un polynôme de Bernstein:

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

les coefficients du binôme:

$$C_i^m = \frac{m!}{i!(m-i)!} \tag{4}$$

étant calculés par une relation de récurrence:

$$C_i^m = C_i^{m-1} + C_{i-1}^{m-1} \tag{5}$$

Des programmes en Turbo Pascal, compatibles sur PC, ont été utilisés pour les calculs (les listings des programmes peuvent être obtenus sur demande, auprès des auteurs).

Pour faciliter l'exploitation des résultats, on fait imprimer les valeurs des B-splines et des fonctions de Bézier sur 200 points de l'intervalle d'interpolation.

Les indices de rétention ainsi calculés (I_{BS}^i , $i=2, 3, 4, 5$; I_{Be}^m), en rapportant les composés – tests à différentes séries complètes de n-alcanes, seront comparés entre eux, et aux indices de rétention I_L obtenus à partir de la relation de Van den Dool et Kratz (1963):

$$\frac{I_L}{100} = z + \frac{T_{R(x)} - T_{R(z)}}{T_{R(z+1)} - T_{R(z)}} \quad (6)$$

avec $T_{R(z)} < T_{R(x)} < T_{R(z+1)}$; $T_{R(x)}$ est la température de rétention du soluté x, $T_{R(z)}$ et $T_{R(z+1)}$ celles des n-alcanes de référence à z et (z+1) atomes de carbone l'encadrant sur le chromatogramme.

En accord avec la théorie, il existe des relations quasi-linéaires entre les températures de rétention des membres supérieurs des séries homologues et leurs nombres de carbone pourvu que des programmations linéaires de température soient appliquées (Harris & Habgood, 1966). Les indices de rétention des autres composés sont définis sur la base de ces relations linéaires. Dans le but de déterminer laquelle des méthodes considérées donne des résultats plus compatibles avec cette définition, les programmes calculent pour les solutés successifs la somme des carrés des différences secondes divisées:

$$\sum_M = \sum_j \left[\frac{1}{T_{j+i} - T_{j-1}} \left(\frac{r_{j+1}^{(M)} - r_j^{(M)}}{T_{j+i} - T_j} - \frac{r_j^{(M)} - r_{j-1}^{(M)}}{T_j - T_{j-1}} \right) \right]^2 \quad (7)$$

où $M=L, BS, Be$; T_j désignant la température de rétention des solutés j, dont les indices de rétention calculés par interpolations polygonale et B-spline ainsi que par lissage par courbe de Bézier sont respectivement notés: $r_j^{(L)}, r_j^{(BS)}$ et $r_j^{(Be)}$. La somme \sum_M s'annule pour un ensemble de points se disposant sur une même droite (Démidovitch & Maron, 1973).

MATERIEL ET METHODES

Les séparations ont été réalisées avec une colonne à garnissage montée sur un chromatographe Philips (modèle PU-304) travaillant avec régulation de pression, et muni d'un FID différentiel à 2 flammes. La colonne (longueur: 2m; diamètre intérieur: 3mm), en acier inoxydable, a été garnie de 4,840g d'un polymère poreux (Tenax-GC) nu (60-80 mesh). Le Tenax-GC (AKZO-Hollande) est recommandé pour la séparation des composés polaires à haut point d'ébullition (Poole & Schuette, 1984).

La température du four est élevée de 180 à 350°C pour une vitesse de chauffe affichée de 10°C/min.

La température de la colonne est déterminée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel placé au contact de la colonne chromatographique. Le chromatogramme et la température sont enregistrés simultanément sur le graphe à l'aide d'un enregistreur à double plume Graphisplot (Sefram- France).

Afin de déterminer des températures de rétention précises, des mesures de contrôle ont été effectuées en introduisant la soudure chaude du thermocouple dans l'extrémité de la colonne, sur une profondeur de 4 cm environ, l'étanchéité étant assurée avec de la laine de verre. Dans ces calculs on a tenu compte des différences entre les températures du four et de l'azote vecteur, qui peuvent atteindre 13°C.

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

RESULTATS ET DISCUSSION

Les températures de rétention (en °C) des paraffines normales de référence à z atomes de carbone (C_z) et des esters (avec leurs symboles) sont reproduites ci-après: C12(186)- C13(194)- C14(203)- C15(210)- C16(219)- C17(225)- C18(233)- C19(244)- C20(246)- C21(254)- C22(262)- C23(268.5)- C24(276)- C25(283)- C26(287)- C27(298)- C28(306)- C29(314.5)- C30(323).

Diméthyl phtalate (DMP: 234)- Tributyl phosphate (TBPh: 237)- Diméthyl sébaçate (DMS: 239.5)- Diéthyl phtalate (DEP: 240.5)- Dibutyl adipate (DBA: 244.5)- Diéthyl sébaçate (DES: 246.5)- Diallyl phtalate (DAP : 255)- Dibutyl phtalate (DBP : 265)- Bis(méthylène glycol) phtalate (BMGP: 282)- Dioctyl adipate (DOA: 285)- Dioctyl phtalate (DOP: 299).

Les différences de température de rétention entre 2 n-alcane successifs ne sont pas constantes tout au long de la programmation. Dans ces conditions toute interpolation linéaire de l'ensemble des données de calibration est inadaptée, à cause des erreurs importantes qu'elle peut engendrer. La plus simple des courbes d'interpolation acceptable est obtenue en reliant les données de référence par une ligne brisée (interpolation polygonale: I_L).

Le Tableau 1 permet de comparer les résultats obtenus pour les 11 esters rapportés à un jeu complet de n-alcane, du dodécane au triacontane, traités par les techniques B-splines d'ordres 1 à 5 (I_{BS}^i ; $i=1,2,\dots,5$) et courbe de Bézier d'ordre 18 (I_{Be}^{18}).

L'interpolation par B-spline du premier ordre se réduit à une interpolation polygonale, conduisant aux valeurs réunies dans la deuxième colonne.

La différence ($I_{BS}^i - I_L$) augmente pratiquement en valeur absolue avec l'ordre ($i=2$ à 5) des B-splines, elle atteint 8.3 unités d'indices (u.i) pour le BMGP. La différence ($I_L - I_{Be}^{18}$) est en général plus importante; elle se chiffre à 17.9 u.i pour le DOA.

Les valeurs de la somme Σ_M (dernière ligne) varient en opposition de l'ordre des B-splines, pour se stabiliser à partir de l'ordre 5; elles restent cependant faibles. Σ_{Be} étant environ 300 fois plus petit que Σ_L , le lissage par courbe de Bézier semble conduire à des valeurs en meilleure conformité avec le schéma des indices de rétention.

TABLEAU 1

Calcul des Indices de Rétention pour 11 Esters Rapportés à 19 N-Paraffines du Dodécane au Triacotane, Traités par Interpolations Polygone (I_L) et B-Splines d'Ordre 2 à 5 (I_{BS}² → I_{BS}⁵); Lissage par Courbe de Bézier d'Ordre 18 (I_{Be}¹⁸)

	I _L	I _{BS} ²	I _{BS} ³	I _{BS} ⁴	I _{BS} ⁵	I _{Be} ¹⁸
DMP	1814.3	1815.1	1815.8	1816.3	1816.7	1820.4
TBPh	1857.1	1857.1	1857.8	1858.4	1859.0	1862.1
DMS	1892.9	1894.2	1894.9	1895.4	1895.8	1897.0
DEP	1908.3	1909.7	1910.3	1910.8	1910.9	1910.9
DBA	1975.0	1974.0	1972.9	1972.1	1971.6	1966.5
DES	2006.2	2003.5	2002.4	2001.4	2000.6	1994.4
DAP	2112.5	2112.5	2112.5	2112.6	2112.7	2112.3
DBP	2246.2	2246.2	2246.5	2246.6	2246.9	2251.8
BMGP	2485.7	2489.0	2491.2	2492.9	2494.0	2490.7
DOA	2550.0	2550.0	2548.4	2547.0	2545.8	2532.1
DOP	2712.5	2714.9	2716.2	2717.3	2718.0	2714.9
10 ⁴ ∑ _M	7.6	5.0	3.3	2.3	1.6	0.023

Le Tableau 2 condense les valeurs des indices de rétention obtenues en appliquant les mêmes techniques de calculs, pour les esters analysés dans les mêmes conditions, mais rapportés à deux autres séries de n-alcanes consécutifs: (C16- C30) et (C18- C29); les valeurs I_L restant constantes n'apparaissent pas dans ce tableau.

TABLEAU 2

Calcul des Indices de Rétention des Esters Rapportés à 15 (C16- C30) et 12 (C18- C29) Paraffines Normales

	C16- C30		C18- C29	
	I _{BS} ²	I _{Be} ¹⁴	I _{BS} ²	I _{Be} ¹¹
DMP	1815.1	1819.1	1826.8	1814.4
TBPh	1857.2	1861.5	1857.2	1858.5
DMS	1894.3	1896.7	1894.2	1895.3
DEP	1909.7	1910.8	1909.7	1910.0
DBA	1974.0	1966.9	1974.0	1967.5
DES	2003.6	1994.8	2003.5	1995.7
DAP	2112.5	2112.5	2112.5	2112.8
DBP	2246.2	2251.3	2246.2	2250.6
BMGP	2489.0	2491.2	2489.0	2492.6
DOA	2550.0	2532.8	2550.0	2534.8
DOP	2714.8	2715.2	2714.9	2716.8
10 ⁴ ∑ _M	4.9	0.042	12.0	0.112

On peut observer que les indices de rétention calculés par la technique des courbes de Bézier présentent toujours le plus petit \sum_M , dont la valeur augmente avec la restriction du nombre de paraffines de référence (effet d'intervalle), c'est-à-dire avec la diminution de l'ordre des courbes de Bézier.

La Figure 1 montre les variations de \sum_{BS} quand on change l'intervalle d'interpolation.

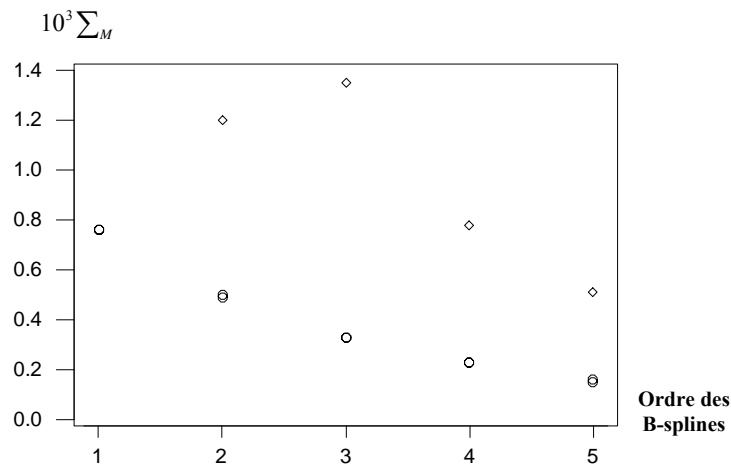


Figure 1. Variation de \sum_{BS} en fonction de l'ordre des B-splines pour les intervalles d'interpolation : \diamond : (C12- C30) et (C16- C30)- O : (C18- C29).

Pour chacune des 2 techniques proposées on a calculé la (meilleure) droite de régression de $I (=I_{BS}^2; I_{Be}^{11})$ en I_L . Les valeurs des paramètres de ces droites, et les résultats de l'analyse de variance (MINITAB, release 14.1, statistical software-2003) sont réunis dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

Analyse de Régression de $I (=I_{BS}^2; I_{Be}^{11})$ en I_L

Régres- seur	Droite I: I_{BS}^2 (C16- C30)				Droite II: I_{BS}^{11} (C18- C29)			
	Cœf.	σ	t	p	Cœf.	σ	t	p
Cste I_L	-3.884 1.0021	3.383 0.0002	1.15 64.05	0.281 0.000	-1.77 1.0003	16.03 0.0074	0.11 134.98	0.914 0.000
n=1; S= 1.544; R ² =100%; F=410180.17***				n=11; S=7.312; R ² =100%; F=410180.17***				

***corrélation très hautement significative pour P<0.000.

La constante n'est pas significative pour les 2 corrélations, et à chaque fois le résidu ordinaire d'un ester est supérieur à 2S (BMGP, pour la corrélation (I) ; DOA, pour la corrélation (II)).

L'utilisation de la technique des B-splines conduit à des résidus standardisés compris dans l'intervalle ± 2 , sans tendance particulière; par contre la technique des courbes de Bézier tend à surestimer les valeurs des indices de rétention, et on a noté une valeur résiduelle standardisée importante ($d_i = -2,327$) pour le DOA, qui est un point aberrant.

Le parallélisme (Neuilly & CETAMA, 1996) des droites de régression (I) et (II) a été testé.

La comparaison des ordonnées au point moyen (DBP), et des coefficients angulaires, conduisent aux valeurs expérimentales respectives $t=0.0031$ et $t=0.221$. Comme, d'après la table de Student pour $n_I+n_{II}-4=18$ degrés de liberté, la limite de t est $t_{0,975}=2.101$ au niveau de confiance de 95% et $t_{0,995}=2.878$ au niveau de confiance 99%, les différences des valeurs des ordonnées ($I_{(I)}$; $I_{(II)}$) au point moyen, et des coefficients angulaires ne sont pas significatives.

Les variances résiduelles (Neuilly & CETAMA, 1996) ont également été comparées.

Pour le risque $\alpha=0.05$ partagé en $\alpha_1+\alpha_2=0.025$ et les nombres de degrés de liberté $n_I=n_{II}=11$, la table de Snedcor donne:

$$F_{1-\alpha_2} = F_{0,975} = 3.49$$

$$F_{\alpha_1} = \frac{1}{F_{(1-\alpha_2)}} = 0.286$$

La valeur expérimentale $F=0.044$ étant plus petite que $F_{\alpha_1} = 0.286$, l'hypothèse d'égalité des variances doit être refusée.

Ainsi, les tests font ressortir l'absence de translation ou de rotation de l'une des droites de régression par rapport à l'autre. Par contre la comparaison effectuée permet de mettre en évidence une augmentation de la dispersion des résultats fournis par la technique des courbes de Bézier.

CONCLUSION

Les graphes des fonctions d'interpolation non linéaires utilisées pour le calcul des indices de rétention en programmation de température (splines cubiques naturelles; polynômes de différents ordres) sont modifiés globalement quand on déplace un nœud, ce qui ne permet pas de prévoir les variations des indices de rétention quand on change le jeu de standards, et limite l'exploitation des données de la littérature, souvent obtenues dans des conditions hétérogènes.

Pour lever ces contraintes, on a traité les données de calibration par des fonctions possédant la propriété de contrôle local, c'est-à-dire des fonctions capables de s'adapter à des irrégularités locales sans bouleverser la forme générale du modèle.

La disponibilité générale des moyens de calculs (PC), et l'existence sur le marché de logiciels adaptés, facilitent ce type d'approche.

L'interpolation des données de calibration par une fonction B-spline d'ordre 2 conduit au meilleur modèle.

REFERENCES

- Baaliouamer, A., Boudarène, L. and Méklati, B.Y. 1993. Use of local Lagrange interpolation for calculation of retention indices in linear temperature – programmed chromatography. *Chromatographia*, 35(1/2): 67–72.
- Démidovitch, B. et Maron, I. 1973. *Eléments de calcul numérique*. Editions Mir. pp. 677.
- Ferchichi, L. et Messadi, D. 1994. Simulations de la rétention et de l'efficacité de colonne en chromatographie en phase gazeuse à température programmée: théorie et application. *Analysis*, 22: 392–339.
- Ferchichi, L., Nouar, L., Gheid, A.E.H. et Messadi, D. 1994. Avantages des indices de rétention calculés par interpolation spline cubique en chromatographie en phase gazeuse à température programmée. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 103(4): 151–156.
- Grigor'eva, D.N., Golovny, R.V and Syomina, L.A. 1997. An equation for the calculation of retention indices in temperature – programmed gas chromatography with allowance for the nonlinear variation of the retention parameters of n-alkanes. *Russian Chemical Bulletin*, 46(2): 309–313.
- Halaimia, F., Boumahraz, M., Sissaoui, H. et Messadi, D. 1989. Calcul par interpolation non linéaire des indices de rétention des plastifiants en chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température. *Analysis*, 17(10): 596–600.
- Halang, W.A., Langlais, R. and Kugler, E. 1978. Cubic spline interpolation for the calculation of retention indices in temperature-programmed gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 50(13): 1829-1832.
- Harris, W.E. and Habgood, H.W. 1966. Programmed temperature gas chromatography. Wiley, pp. 305.
- Kováts, E. 1958. Chromatographische charakterisierung organischer verbindugen. Teil 1: retentionindices aliphatischer halogenide, alkohole, aldehyde und ketones. *Helvetica Chimica Acta*, 41: 1915–1932.
- Lourici, L., Souici, M.L. et Messadi, D. 1999a. Méthode indépendante des propriétés locales pour le calcul des indices de rétention en chromatographie en phase gazeuse à température programmée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II c*, 2: 107–110.
- Lourici, L., Souici, M.L., Rebbani, N. and Messadi, D. 1999b. Independent of local properties mathematical models for the calculation of retention indices in programmed temperature gas chromatography. *Analysis*, 27: 249–254.
- Lourici, L., Souici, M.L. and Messadi, D. 2000. Courbes de Bézier pour le calcul des indices de rétention en chromatographie gaz-liquide à température programmée. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II c*, 3: 309-312.
- Lourici, L., Souici, M.L., Tahar, A. et Messadi, D. 2001. Méthode précise de calcul des indices de rétention en chromatographie gazeuse à température programmée de mélanges complexes rapportés à des séries homologues incomplètes. *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 11(1): 131–138.
- Martin, P. 1989. *Informatique: méthodes et application*. Edition Ellipses. pp. 303.

- Messadi, D., Halaïmia, F., Ali-Mokhnache, S. and Boumahraz, M. 1990. Accurate determination of retention indices in programmed temperature gas chromatography. *Chromatographia*, 29(9/10): 429-434.
- Neuilly, M. and CETAMA 1996. *Modélisation et estimation des mesures*. Tec. et Doc. Lavoisier, pp. 644.
- Poole, C.F. and Schuette, S.A. 1984. *Contemporary practice of chromatography*. Elsevier, pp. 708.
- Van den Dool, H. and Kratz, P. 1963. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography*, 11: 463-471.
- Zenkevich, I.G. and Ioffe, B.V. 1988. System of retention indices for a linear temperature programming regime. *Journal of Chromatography*, 439: 185-194.