

CHROM. 3985

DE LA POSSIBILITÉ DE DOSAGE SANS ÉLUTION DE PRODUITS SÉPARÉS PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

R. BONDIVENNE, J. SIMOND ET N. BUSCH

Département Chimie Organique, C.E.R.M., Route de Marsat, 63 Riom (France)

(Reçu le 27 janvier 1969)

SUMMARY

The possibility of quantitative analysis of products separated by thin-layer chromatography without eluting the products

The possibility and precision of quantitative analysis of a series of homologous substances separated by thin-layer chromatography are determined by measuring the areas of the spots.

The ideal conditions are determined and a calibration curve is constructed. The results of application of the method to substances belonging to the series studied are given.

INTRODUCTION

L'analyse quantitative par chromatographie sur couches minces peut s'envisager de deux manières différentes, l'une nécessitant l'élution du produit séparé, l'autre faisant appel à une mesure directe sur la plaque après séparation. Il se trouve que, dans certaines circonstances, la première manière ne peut être appliquée du fait, d'une part d'une élution qui peut ne pas être complète, d'autre part de la possibilité d'entraînement d'impuretés appartenant à l'adsorbant. La détermination de la quantité de produit contenue dans la tache, en fonction de la surface de celle-ci, permettrait d'éviter ces difficultés. De plus, cette méthode aurait l'avantage d'être relativement plus rapide que la technique par élution. La difficulté de la mesure directe est la détermination de la relation la plus favorable existant entre la surface S de la tache et la quantité Q de produit se trouvant dans cette tache.

Plusieurs auteurs ont donné des conditions opératoires de cette technique ainsi que la relation entre Q et S leur paraissant la meilleure¹⁻⁶. Puis, en 1962, PURDY ET TRUTER ont montré l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de Q et la racine carrée de S ⁷. Il nous a paru alors nécessaire d'essayer de déterminer des conditions "idéales" de dosage de produits séparés sur couches minces en se rapportant à une courbe étalon d'un corps de la même série établie dans des circonstances identiques.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Préparation des plaques

Adsorbants: gel de silice GF₂₅₄ de Merck mis en suspension dans l'eau distillée selon les doses classiques.

Quantités nécessaires pour les différentes épaisseurs employées (*e*) et pour cinq plaques 200 × 200 mm:

$e = 250 \mu$	37.5 g de gel de silice pour 75 ml d'eau
$e = 500 \mu$	75 g de gel de silice pour 150 ml d'eau
$e = 750 \mu$	112.5 g de gel de silice pour 225 ml d'eau
$e = 1000 \mu$	150 g de gel de silice pour 300 ml d'eau

L'étalement se fait avec l'appareillage Quickfit.

Le séchage est d'une heure à température ambiante suivi d'une nuit à 55°; puis, ces plaques sont conservées au dessiccateur. Avant de les utiliser, on repasse ces plaques une heure à 55°.

Solvants et migrations

Solvant No. 1: Phase supérieure du mélange de PARTRIDGE⁸.

Solvant No. 2: Phase supérieure du mélange: *n*-butanol-ammoniaque à 25%-eau distillée (4:1:5), en volume.

Solvant No. 3: Isobutanol-ammoniaque à 25%-heptane-acétate d'éthyle (40:5:5:8), en volume.

Dans tous les cas, la migration se fait sur une longueur de 10 cm, après 30 min de saturation, au moyen de notre appareillage décrit précédemment⁹.

Révélateurs

Révéléateur R₁: Réactif de Dragendorff modifié par MUNIER ET MACHEBOEUF¹⁰.

Révéléateur R₂: Réactif basique au permanganate de potassium¹¹. C'est un mélange extemporané en parties égales des deux solutions suivantes: solution A—KMnO₄, 2 g, H₂O, 100 ml; solution B—CO₃Na₂ anhydre, 4 g, H₂O, 100 ml.

Révéléateur R₃: Réactif à la ninhydrine⁹. Préparer: solution A—méthylcyclohexanol, 3 ml, acétone, 7 ml; solution B—collidine, 3 ml, lutidine, 9 ml; réactif lui-même: solution A, 100 ml, solution B, 2 ml, ninhydrine, 2 g.

Solution des corps à étudier

Nous avons employé des solutions alcooliques à 0.5%. Les volumes des solutions, placés au départ, l'ont été au moyen de capillaires calibrés, microcaps Drummond.

Mesure des surfaces

Dans les 10 min qui suivent la révélation, on mesure la surface des taches de la manière suivante: On décalque, avec une mine de crayon très fine, la tache colorée sur du papier millimétré transparent. On compte le nombre de millimètres carrés des surfaces immédiatement supérieures et inférieures (Fig. 1) et la moyenne des deux chiffres trouvés sera la valeur de la surface.

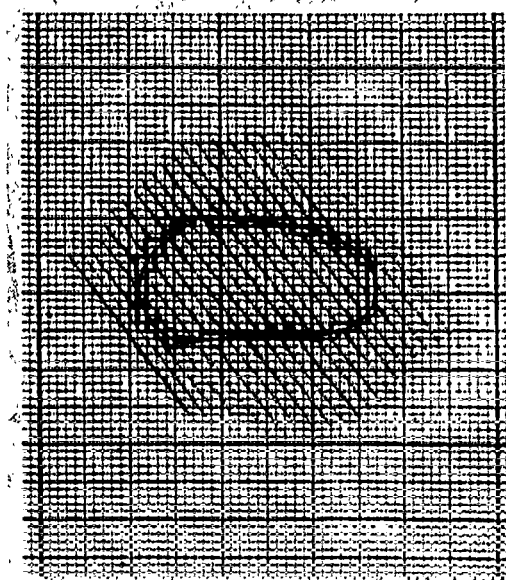
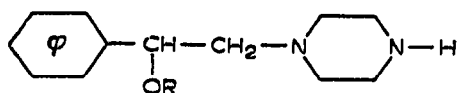


Fig. 1. Détermination de la surface des taches.

RÉSULTATS

Détermination des conditions idéales de dosage—établissement d'une courbe étalon

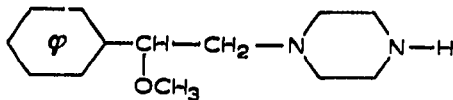
L'expérience nous ayant montré que le contrôle qualitatif, par chromatographie sur couches minces, des corps de la série



1-(2-phényl-2-alkoxy)-éthyl pipérazine

où R est un radical alkyl, donnait des résultats acceptables dans les conditions suivantes: plaques de gel de silice GF₂₅₄ Merck; épaisseur, 0.250 mm; solvant No. 1 mentionné plus haut; révélateur R1 indiqué plus haut.

Nous avons donc commencé par l'étude quantitative, dans ces conditions là, du premier corps de la série, soit



1-(2-phényl-2-méthoxy)-éthyl pipérazine

Puis, ensuite, nous avons fait varier les valeurs de l'épaisseur de la plaque en prenant successivement: 0.50, 0.75 et 1 mm. Ayant ainsi déterminé l'épaisseur la plus favorable, nous avons réalisé des essais avec les solvants No. 2 et 3.

Enfin, dans une troisième étape, nous avons cherché à quel réactif, parmi les trois cités ci-dessus, le produit à doser était le plus sensible.

Nous exprimerons les résultats obtenus sous forme de tableaux dans lesquels

TABLEAU I
RÉSULTATS RELATIFS À L'ÉPAISSEUR DE COUCHE: 0.25 mm

Q (µg)	100		75		50	
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)
S	116.10	± 3.88	104.35	± 3.45	83.30	± 4.10
Log S	2.06483	± 0.01439	2.01849	± 0.01461	1.97543	± 0.01918
V/S	10.77	± 0.168	10.21	± 0.170	9.74	± 0.313
					9.22	± 3.20
					± 0.184	± 1.90
					± 2.95	± 3.50
					± 0.01517	± 0.75

TABLEAU II
RÉSULTATS RELATIFS À L'ÉPAISSEUR DE COUCHE: 0.50 mm

Q (µg)	100		75		50	
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)
S	81.5	± 2.60	70.4	± 0.90	60.5	± 1.30
Log S	1.91116	± 0.01374	1.84757	± 0.00693	1.78176	± 0.00419
V/S	9.026	± 0.146	8.390	± 0.046	7.787	± 0.047
					± 0.60	± 0.60
					± 0.082	± 1.20
					± 1.30	± 2.30
					± 0.01009	± 0.50
					7.097	± 0.682
					± 0.082	± 1.20

TABLEAU III

RÉSULTATS RELATIFS À L'ÉPAISSEUR DE COUCHE: 0.75 mm

Q (µg)	100			75			50					
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)			
S	59.1	± 1.5	± 2.8	51.3	± 1.2	± 2.2	45.6	± 1.6	± 3.5	36.3	± 1.0	± 2.7
Log S	1.77159	± 0.01255	± 0.59	1.71012	± 0.00973	± 0.57	1.65896	± 0.01588	± 0.93	1.55991	± 0.01150	± 0.73
V/S	7.69	± 0.110	± 1.4	7.16	± 0.08	± 1.1	6.68	± 0.10	± 1.5	6.03	± 0.08	± 1.3

TABLEAU IV

RÉSULTATS RELATIFS À L'ÉPAISSEUR DE COUCHE: 1.00 mm

Q (µg)	100			75			50					
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Écart moyen (%)			
S	47.9	± 1.3	± 2.8	43.7	± 1.9	± 4.3	39.6	± 2.9	± 7.3	32.2	± 1.7	± 5.3
Log S	1.68034	± 0.01150	± 0.60	1.64048	± 0.01874	± 1.1	1.59770	± 0.02398	± 2.1	1.50786	± 0.02252	± 1.5
V/S	6.84	± 0.91	± 1.3	6.61	± 0.15	± 2.3	6.21	± 0.22	± 3.6	5.67	± 0.15	± 2.6

nous avons noté, pour chaque quantité chromatographiée, d'une part la valeur moyenne sur 20 dosages des surfaces données en millimètres carrés, logarithmes de ces surfaces, et racines carrées des surfaces, et, d'autre part, pour chacune de ces trois valeurs, l'écart moyen ainsi que le pourcentage de cet écart moyen. Ainsi, nous aurons déterminé des conditions "idéales" que nous appliquerons au dosage des corps de la même série.

Les résultats pour les épaisseurs de 0.25 à 1 mm figurent dans les Tableaux I à IV.

La comparaison de ces différents résultats est faite de la manière suivante: pour chaque épaisseur de gel de silice utilisée, nous avons calculé la moyenne des pour-

TABLEAU V

COMPARAISON DES RÉSULTATS POUR LES DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS DE COUCHES ÉTUDIÉES

	<i>e</i> (mm)			
	0.250	0.500	0.750	1.000
<i>S</i>	3.56	1.90	2.80	5.7
log <i>S</i>	0.83	0.50	0.70	1.3
\sqrt{S}	2.97	1.30	1.30	2.5

centages des écarts moyens obtenus respectivement pour chacune des quantités chromatographiées (Tableau V). Bien que ces chiffres ne soient pas très différents pour les quatre épaisseurs employées, nous avons conservé, pour la suite de l'expérimentation, la valeur de 0.5 mm pour l'épaisseur de la couche de gel de silice.

Avec la valeur ainsi déterminée, nous avons aussi les résultats obtenus avec le solvant No. 1 et le révélateur R1. Nous avons alors envisagé les deux cas suivants où n'intervient que la variation du solvant de migration: (a) solvant No. 2, $e = 0.5$ mm, révélateur R1; (b) solvant No. 3, $e = 0.5$ mm, révélateur R1. Les Tableaux VII

TABLEAU VI

COMPARAISON DES RÉSULTATS POUR LES TROIS SOLVANTS ÉTUDIÉS

	Solvant No.		
	1	2	3
<i>S</i>	1.9	4.1	5.8
log <i>S</i>	0.50	0.77	1.5
\sqrt{S}	1.30	2.05	3.2

et VIII portant sur les mêmes paramètres que les précédents donnent les résultats pour les deux systèmes.

La détermination du solvant le meilleur se fait de la même façon que celle de l'épaisseur idéale. Les résultats du Tableau VI montrent, sans ambiguïté, que nous devons continuer avec le solvant No. 1.

Il ne nous restait donc que le variable révélateur à étudier. Nous avons alors

TABEAU VII
RÉSULTATS RELATIFS À L'EMPLOI DU SOLVANT No. 2

Q (µg)	100		75		50				
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)			
S	52.1	± 3.3	44.9	± 1.3	38.5	± 0.5	31.8	± 1.1	± 3.4
Log S	1.71684	± 0.02731	1.65225	± 0.01251	1.58546	± 0.01124	1.50243	± 0.01444	± 1.0
V/S	7.21	± 0.23	6.71	± 0.11	6.22	± 0.11	5.64	± 0.09	± 1.7

TABEAU VIII
RÉSULTATS RELATIFS À L'EMPLOI DU SOLVANT No. 3

Q (µg)	100		75		50				
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)			
S	55.8	± 2.7	49.8	± 2.4	41.9	± 3.3	33.9	± 1.9	± 5.6
Log S	1.74663	± 0.02217	1.69723	± 0.02095	1.62221	± 0.03411	1.53020	± 0.02223	± 1.5
V/S	7.47	± 0.24	7.06	± 0.20	6.47	± 0.25	5.82	± 0.16	± 2.8

TABLEAU IX
RÉSULTATS RELATIFS À L'EMPLOI DU RÉVÉLATEUR R2

	Q (µg)											
	125	100	75	50								
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)						
S	6.32	± 5.5	± 8.6	54.8	± 4.0	± 7.2	47.0	± 1.8	± 3.8	38.6	± 1.48	± 3.8
Log S	1.80072	± 0.03703	± 2.05	1.73878	± 0.31471	± 1.70	1.67210	± 0.01564	± 0.91	1.58659	± 0.01673	± 0.82
V/S	7.95	± 0.34	± 4.3	7.40	± 0.26	± 3.5	6.85	± 0.13	± 1.8	6.21	± 0.12	± 1.9

TABLEAU X
RÉSULTATS RELATIFS À L'EMPLOI DU RÉVÉLATEUR R3

	Q (µg)											
	125	100	75	50								
	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)						
S	50.2	± 5.6	± 11.0	44.6	± 5.2	± 11.0	38.1	± 4.4	± 11.0	30.5	± 3.8	± 12.0
Log S	1.70070	± 0.05082	± 2.7	1.64933	± 0.04860	± 2.8	1.58092	± 0.05712	± 3.3	1.48130	± 0.05714	± 3.1
V/S	7.07	± 0.39	± 5.0	6.66	± 0.39	± 5.8	6.03	± 0.47	± 7.8	5.58	± 0.46	± 8.3

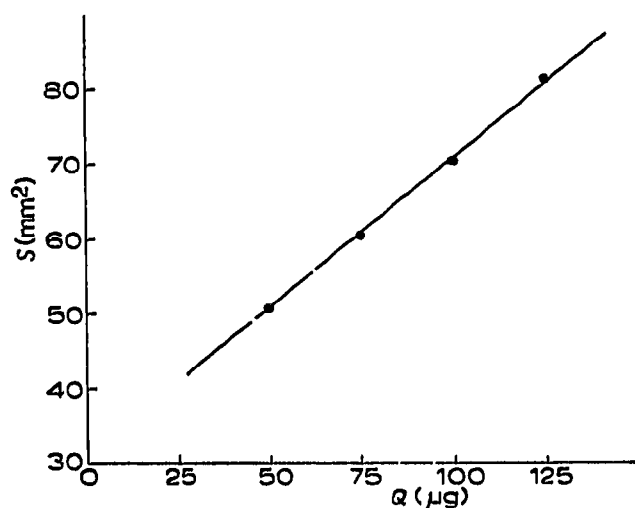
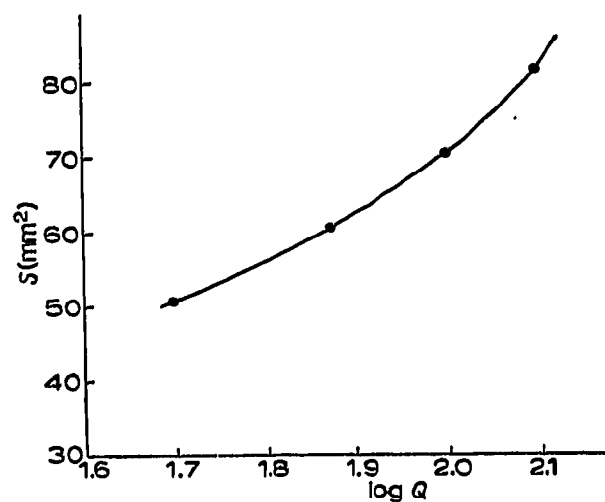
TABLEAU XI

COMPARAISON DES RÉSULTATS POUR L'EMPLOI DES TROIS RÉVÉLATEURS ÉTUDIÉS

	<i>Révélateur</i>		
	<i>R₁</i>	<i>R₂</i>	<i>R₃</i>
<i>S</i>	1.90	5.90	11.20
Log <i>S</i>	0.50	1.40	3.00
\sqrt{S}	1.30	2.90	6.70

examiné les deux cas suivants et les avons comparés en employant les mêmes critères que précédemment où $e = 0.5$ mm, solvant No. 1, révélateur R₁: (a) $e = 0.5$ mm, solvant No. 1, révélateur R₂; (b) $e = 0.5$ mm, solvant No. 1, révélateur R₃. Les résultats obtenus figurent dans les Tableaux IX et X et les comparaisons de ces résultats dans le Tableau XI.

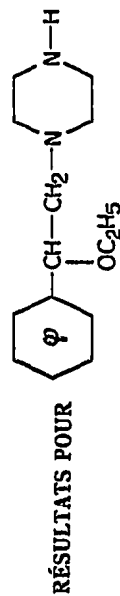
Ce dernier tableau, qui est la synthèse des résultats précédents, montre que le cas idéal déterminé par cette méthode donne les conditions suivantes: couche de gel de silice GF₂₅₄ avec une épaisseur de 0.5 mm, solvant No. 1 (phase supérieure du mélange de PARTRIDGE), révélateur R₁ (Dragendorff modifié par MUNIER ET MACHEBOEUF).

Fig. 2. Courbe I: $S = f(Q)$.Fig. 3. Courbe II: $S = f(\log Q)$.

Par conséquent, les résultats du Tableau II nous ont permis de voir les conditions d'étalonnage les plus favorables. À l'aide de ceux-ci, nous avons construit les six courbes possibles ci-après ce qui, après toute l'expérimentation, nous donnera la possibilité de ne conserver que celle qui donne la meilleure précision (Figs. 2-7).

Courbe I: $S = f(Q)$ Courbe II: $S = f(\log Q)$ Courbe III: $\log S = f(Q)$ Courbe IV: $\log S = f(\log Q)$ Courbe V: $\sqrt{S} = f(Q)$ Courbe VI: $\sqrt{S} = f(\log Q)$

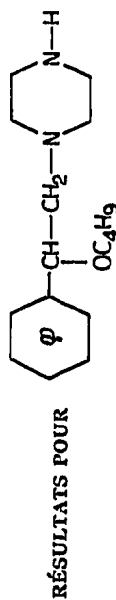
TABLEAU XII



RÉSULTATS POUR

Q ($\log Q$)		35 μg (1.54407)		60 μg (1.77815)		90 μg (1.95424)		120 μg (2.07918)	
Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)
S	40.2 \pm 4.2	\pm 10.5	56.8 \pm 6.1	\pm 10.7	69.0 \pm 7.2	\pm 10.4	78.4 \pm 5.3	\pm 6.7	
Log S	1.60423 \pm 0.04542	\pm 2.77	1.75435 \pm 0.04560	\pm 2.60	1.83885 \pm 0.04467	\pm 2.43	1.89432 \pm 0.02923	\pm 1.54	
V/S	6.33 \pm 0.27	\pm 4.2	7.52 \pm 3.86	\pm 5.10	8.29 \pm 0.43	\pm 5.1	8.87 \pm 0.28	\pm 3.1	

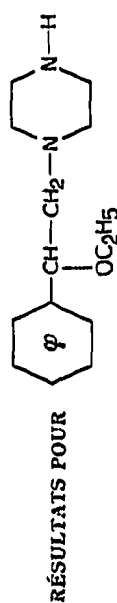
TABLEAU XIII



RÉSULTATS POUR

Q ($\log Q$)		35 μg (1.54407)		60 μg (1.77815)		90 μg (1.95424)		120 μg (2.07918)	
Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)	Valeur moyenne	Écart moyen (%)
S	43.6 \pm 6.1	\pm 13.8	58.8 \pm 4.2	\pm 7.7	66.8 \pm 5.8	\pm 8.7	74.0 \pm 7.2	\pm 9.9	
Log S	1.63049 \pm 0.04077	\pm 2.49	1.73078 \pm 0.03555	\pm 2.05	1.82478 \pm 0.03780	\pm 2.07	1.86023 \pm 0.06935	\pm 2.64	
V/S	6.60 \pm 0.30	\pm 4.6	7.33 \pm 0.28	\pm 3.8	8.16 \pm 0.36	\pm 4.4	8.59 \pm 0.45	\pm 5.2	

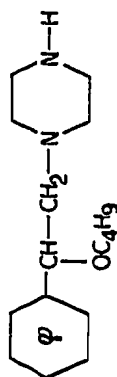
TABLEAU XIV



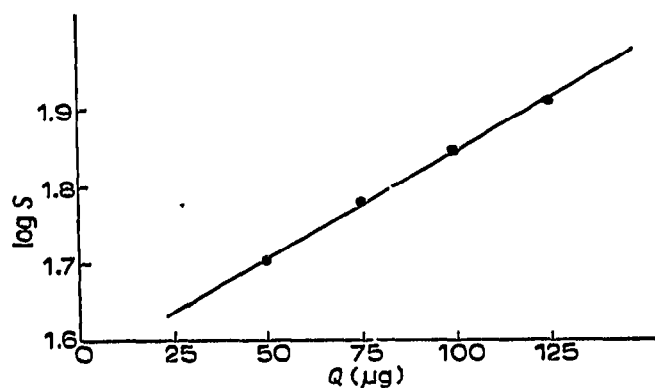
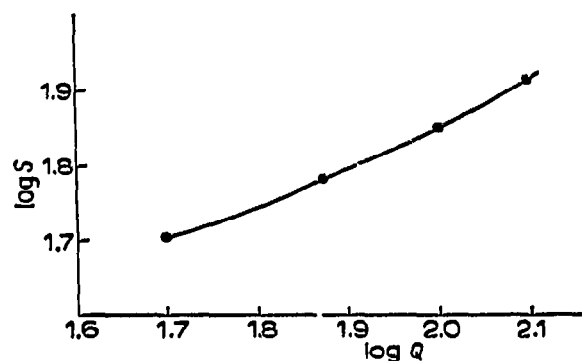
Quantité déposée (µg)	Courbe étalon				$S = f(Q)$				$\log S = f(\log Q)$				$V/S = f(Q)$				$V/S = f(\log Q)$																																		
	$S = f(Q)$		$S = f(\log Q)$		$\log S = f(Q)$		$\log S = f(\log Q)$		$V/S = f(Q)$		$V/S = f(\log Q)$		$V/S = f(Q)$		$V/S = f(\log Q)$		$V/S = f(Q)$		$V/S = f(\log Q)$																																
	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (µg)	Écart moyen (%)																															
35	25.6	26.85	35.5	1.34	11.5	67.00	30.3	13.40	25.5	27.140	34.7	0.94	60	65.6	9.33	60.3	0.41	67.5	112.5	62.6	4.35	68.5	14.16	63.1	5.15	90	95.6	6.22	89.8	0.22	98.5	9.44	94.0	4.40	97.5	8.33	92.6	2.90	120	117.5	2.08	128.4	7.00	118.0	1.70	124.0	3.25	123.0	2.50	128.6	7.18
Moyenne des % des écarts de récupération	11.37 ± 3.09		2.24 ± 2.38		22.66 ± 22.22		6.35 ± 3.02		13.04 ± 7.62		4.42 ± 2.12																																								

TABLEAU XV

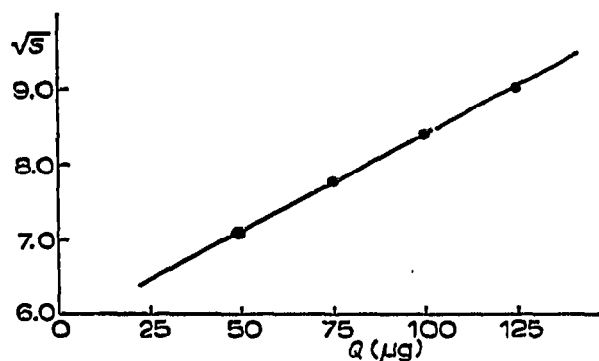
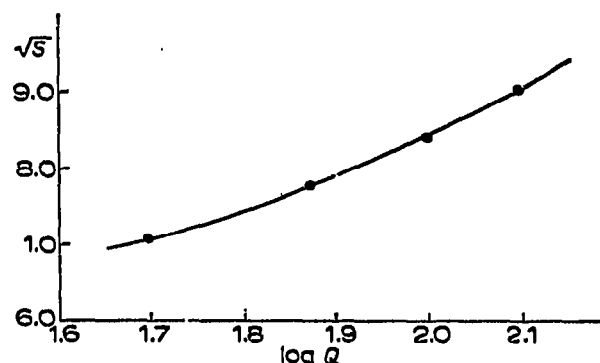
RÉSULTATS POUR



Quantité déposée (μg)	Courbe étalon											
	$S = f(Q)$		$S = f(\log Q)$		$\log S = f(Q)$		$\log S = f(\log Q)$		$V/S = f(Q)$		$V/S = f(\log Q)$	
	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)	Quantité récupérée (μg)	Écart moyen (%)
35	40.0	14.28	39.5	12.8	25.0	28.56	30.3	13.40	33.5	4.28	38.9	11.10
60	58.1	3.16	54.9	8.5	59.0	1.66	62.6	4.35	61.0	1.66	53.3	12.80
90	93.8	4.16	85.1	5.4	93.0	3.33	94.1	4.40	91.0	1.11	86.4	3.96
120	107.5	10.40	126.5	5.4	108.5	9.50	124.0	3.25	108.0	10.0	126.9	5.70
Moyenne des % des écarts de récupération	8.00 ± 4.34		8.02 ± 2.62		10.76 ± 8.89		4.70 ± 2.76		4.20 ± 2.88		8.37 ± 3.53	

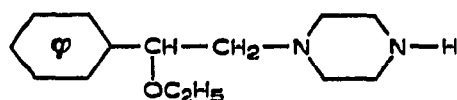
Fig. 4. Courbe III: $\log S = f(Q)$.Fig. 5. Courbe IV: $\log S = f(\log Q)$.

L'examen de ces courbes montre que la relation entre les quantités de produit à doser et les surfaces des taches correspondantes n'est linéaire en très bonne approximation, que pour les cas: $S = f(Q)$, $\log S = f(Q)$ et $\sqrt{S} = f(Q)$, autrement dit, dans tous les cas où l'on emploie la quantité Q et non son logarithme. Ceci n'est pas en accord avec les résultats de PURDY ET TRUTER¹² et de NYBOM¹³ qui, eux, trouvaient que la linéarité des courbes était meilleure si l'on utilisait le logarithme de Q comme variable et non Q lui-même. On peut remarquer que $\sqrt{S} = f(\log Q)$ et $\log S = f(\log Q)$ sont très près d'une allure linéaire alors que $S = f(\log Q)$ ne l'est pas du tout.

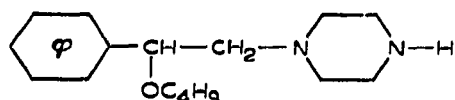
Fig. 6. Courbe V: $\sqrt{S} = f(Q)$.Fig. 7. Courbe VI: $\sqrt{S} = f(\log Q)$.

Dosage de produits de la même série homologue après migration individuelle

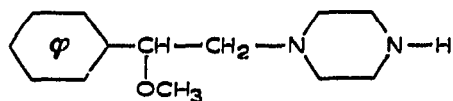
Ayant obtenu les résultats précédents, nous avons essayé de vérifier si, par la même méthode, le dosage de produits de la même série homologue était valable. Nous avons donc expérimenté les corps suivants:



1-(2-phényl-2-éthoxy)-éthyl pipérazine

1-(2-phényl-2-*n*-butoxy)-éthyl pipérazine

Les solutions utilisées ont été ici aussi à 0.5% dans l'éthanol et les résultats ont été relevés de la même manière que pour l'établissement de la courbe étalon avec



Ces résultats figurent dans les Tableaux XII et XIII.

Si, comme pour l'étalonnage, nous faisons, pour la valeur S , la moyenne des pourcentages des écarts moyens, nous constatons qu'elle est de 9.5 pour $R = -C_2H_5$ et de 10.1 pour $R = -C_4H_9$, alors que nous avons obtenu 1.90 pour $R = -CH_3$. Il semblerait donc que l'influence du radical alkyl s'exerce ici, soit sur la migration des produits, soit sur la sensibilité au réactif et plus probablement sur ces deux facteurs.

Pour chacune des quantités envisagées, nous avons rapporté les résultats trouvés aux six courbes d'étalonnage déterminées dans la partie *Préparation des plaques*. Puis, dans chaque cas, nous avons calculé les écarts entre la quantité trouvée et la quantité réellement mise au départ ainsi que le pourcentage de ces écarts. Tous ces résultats figurent dans les Tableaux XIV et XV.

EXAMENS DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Pour les deux corps dosés, les courbes donnant les résultats les plus précis ne sont pas les mêmes. Ceci n'est pas logique et permet déjà d'avoir des doutes sérieux sur la validité de la possibilité de dosage envisagée.

Les trois corps étudiés ont les R_F suivants: 0.28, 0.36 et 0.43. Ce fait amène une configuration des taches légèrement différentes d'où, comme nous l'avons déjà remarqué, une plus grande dispersion des résultats au fur et à mesure de l'augmentation des R_F . Il est apparu aussi, à la révélation, que la teinte des taches dans les corps où R est soit $-OC_2H_5$, soit $-OC_4H_9$, n'était pas tout à fait la même (plus faible, plus rosée) que celle du corps de référence où R est $-OCH_3$. On peut donc penser avec certitude que le meilleur dosage ne serait possible qu'en ayant une courbe étalon établie avec le corps à doser lui-même. D'où la nécessité de posséder une certaine quantité extrêmement pure de ce corps. Ceci peut être difficile où même impossible si l'on a à faire à un corps nouveau, ou si l'on veut suivre la cinétique de formation d'une nouvelle molécule. Il y a donc là une limitation assez substantielle de la méthode.

On peut aussi remarquer, sur ces résultats, que la linéarité ou la nonlinéarité des courbes étalons utilisées n'a pas d'influence sur le manque de précision des résultats trouvés.

En conclusion, il ne semble pas que cette méthode de dosage direct, pour des corps d'une série homologe, puisse être employée pour obtenir des résultats précis. Ne donnant pas plus de 8% environ de précision, elle paraît nettement insuffisante.

Actuellement, nous étudions, sur la même série homologue, la validité, soit de la formule de PURDY ET TRUTER¹², soit de sa variante donnée par NYBOM¹³. Une publication ultérieure fera le point de ces résultats.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur DUCHENE-MARULLAZ, Directeur Scientifique du C.E.R.M., pour la bienveillante attention qu'il a apportée à ce travail, ainsi que Madame CLAUDE DUSSAP dont l'aide technique nous a été précieuse.

RÉSUMÉ

Dans cet article, on détermine la possibilité et la précision d'un dosage de corps d'une série homologue séparés par chromatographie sur couches minces par mesure de la surface des taches données par ces corps.

La première partie donne la détermination des conditions idéales et la construction d'une courbe étalon. La deuxième partie donne les résultats de l'application de cette méthode à des corps de la série étudiée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 O. S. PRIVETT ET H. L. BLANK, *J. Lipid. Res.*, 2 (1961) 37.
- 2 O. S. PRIVETT, H. L. BLANK ET W. O. LUNDBERG, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 38 (1961) 312.
- 3 A. SEHER, *Nahrung*, 4 (1960) 466.
- 4 A. SEHER, *Mikrochim. Acta*, (1961) 308.
- 5 R. B. FISHER, D. S. PARSONS ET G. A. MORRISON, *Nature*, 161 (1948) 764.
- 6 R. B. FISHER, D. S. PARSONS ET R. HOLMES, *Nature*, 164 (1949) 183.
- 7 S. J. PURDY ET E. V. TRUTER, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 506.
- 8 S. A. PARTRIDGE, *Biochem. J.*, 42 (1948) 241.
- 9 R. BONDIVENNE ET N. BUSCH, *J. Chromatog.*, 29 (1967) 349.
- 10 R. MUNIER ET M. MACHEBOEUF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33 (1951) 846.
- 11 G. PATSUKA ET H. J. PETROWITZ, *Chemiker Ztg.*, 86 (1962) 311.
- 12 S. J. PURDY ET E. V. TRUTER, *Analyst*, 87 (1962) 803.
- 13 N. NYBOM, *J. Chromatog.*, 28 (1967) 447.

J. Chromatog., 41 (1969) 205-219