

CHROM. 13,929

COMPORTEMENT DE PHASES STATIONNAIRES

I. RELATIONS AFFINES ENTRE DONNÉES DE RÉTENTION DE DÉRIVÉS DU BENZÈNE

R. FELLOUS

Laboratoire de Chimie Organique, Institut Polytechnique Méditerranéen, Université de Nice, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex (France)

D. LAFAYE DE MICHEAUX

Laboratoire de Signaux et Systèmes, E.R.A. 835, 41 Bd. Napoléon III, F-06200 Nice (France)

et

L. LIZZANI-CUVELIER* et R. LUFT

Laboratoire de Chimie Organique, Institut Polytechnique Méditerranéen, Université de Nice, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex (France)

(Reçu le 20 octobre 1980; manuscrit modifié reçu le 21 avril 1981)

SUMMARY

Behaviour of stationary phases. I. Linear relationships between retention data of benzene derivatives

Retention times of about 140 benzenic mono- and polysubstituted compounds have been determined on a collection of stationary phases under isothermic conditions.

The “numerical taxonomic aggregation” methods applied to these data lead to a classification of the stationary phases, in accordance with a measure of association between pairs of variables and an amalgamation rule for clustering. Three classes of phases (polar, non-polar and polyfluorinated) appear on the dendogram.

Using the retention data relative to two phases, φ_1 and φ_2 , we show that a linear relationship between the two series of data is obtained whenever the two phases belong to the same cluster.

This relationship

$$\text{Log } t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_1, T) = a \text{ log } t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_2, T) + b$$

(where coefficients a and b are constant in relation to Z , but vary with ϕ , φ_1 , φ_2 and T) constitutes a general model, applicable to all benzenic compounds (mono-, di- or trisubstituted) under examination.

The diversity of experimental conditions in the determination of retention data led us to a general updating of the various ways of expressing the retention, by

simultaneously studying the effects of the temperature T and/or those of the nature of the stationary phase φ . We obtain a linear relationship

$$Gr_1 (Sq, Z, \varphi_1, T_1) = \alpha Gr_2 (Sq, Z, \varphi_2, T_2) + \beta$$

in which Gr_1 and Gr_2 are either retention indexes, retention volumes or retention times, and Sq represents any carbon skeleton bearing the function Z .

Such a relationship permits the comparison of interlaboratories results. Thus, although the characteristics of the columns and the experimental conditions vary, we obtain very satisfactory linear relationships between our own data expressed as log (reduced time) and those from the literature expressed either as indices or as log (retention volume) for stationary phases belonging to the same taxonomic class.

INTRODUCTION

La comparaison du comportement chromatographique de deux séries ($ROCH_3$ et ROC_2H_5) d'éthers aliphatiques RZ_1 à celui de familles de composés RZ_2 (Z_2 est différent de la fonction alkoxyde), nous a permis antérieurement¹ de mettre en évidence l'existence de relations affines du type

$$\log t'_{R_0} (R, Z_1, \varphi_1, T_1) = a_1 \log t'_{R_0} (R, Z_2, \varphi_2, T_2) + b_1 \quad (1)$$

où RZ désigne les produits chromatographiés (Z_1 et Z_2 sont les fonctions chimiques des séries RZ_1 et RZ_2 de composés; R représente la chaîne alkyle de structure quelconque). T_1 et T_2 sont les températures de travail, φ_1 et φ_2 les phases stationnaires. t'_{R_0} représente le temps de rétention réduit relatif du composé RZ , c'est à dire le temps t_{RZ} mesuré expérimentalement rapporté à celui t_{R_0Z} , du composé de référence R_0Z :

$$t'_{R_0} (R, Z, \varphi, T) = \frac{t_{RZ} (\varphi, T) - t_{CH_4} (\varphi, T)}{t_{R_0Z} (\varphi, T) - t_{CH_4} (\varphi, T)} \quad (2)$$

a_1 et b_1 sont fonction de $Z_1, Z_2, \varphi_1, \varphi_2, T_1$ et T_2 , mais sont constants vis à vis de R .

Haken *et al.*² ont montré récemment que la relation 1 avait un caractère plus général.

Dans le présent mémoire nous mettons en évidence que, pour une population RZ , où R est fixe et Z une fonction chimique variable, il est possible d'obtenir des relations affines analogues à 1 et/ou de dégager, en fonction de la nature de la phase φ , des similitudes ou des divergences de comportement chromatographique.

Pour réaliser cette recherche nous avons retenu un ensemble de substances benzéniques ($R =$ groupe phényle ϕ). De par leurs propriétés structurales ces composés présentent en effet l'avantage de permettre la détermination simultanée de l'influence des groupes fonctionnels Z sur le phénomène de rétention et de celle des interactions liées à la nature et à la disposition relative de ces substituants.

Les composés aromatiques n'ayant pas été l'objet d'une étude systématique en chromatographic, les informations disponibles³⁻⁸, sont très fragmentaires.

Aussi, pour disposer d'un lot de données expérimentales aussi homogène que possible, nous avons procédé à la mesure des grandeurs de rétention de 16 composés monofonctionnels (la majorité des groupes fonctionnels courants de la chimie organique est ainsi représentée), de 110 composés difonctionnels et de 15 trifonctionnels.

A l'aide des données recueillies ainsi à partir d'une population chimique dérivant du benzène, l'examen de l'analogie de comportement des phases stationnaires est alors basé sur la recherche de relations affines à l'aide de la relation 3:

$$\log t'_{Z_0}(\phi, Z, \varphi_1, T) = a \log t'_{Z_0}(\phi, Z, \varphi_2, T) + b \quad (3)$$

où t'_{Z_0} est le temps réduit relatif déterminé par rapport à celui du benzène ϕH , la fonction de référence Z_0 est par conséquent dans ce cas égale à H.

$$t'_{\phi H}(\phi, Z, \varphi, T) = \frac{t_{\phi Z}(\varphi, T) - t_{CH_4}(\varphi, T)}{t_{\phi H}(\varphi, T) - t_{CH_4}(\varphi, T)} \quad (4)$$

Les coefficients a et b sont fonction de ϕ , φ_1 , φ_2 et T , mais constants par rapport aux fonctions chimiques Z.

A partir de l'examen du comportement de 16 dérivés monofonctionnels du benzène vis à vis de 21 phases stationnaires, à l'aide d'une part de la relation du type 3 et d'autre part des méthodes taxonomiques d'agrégation, nous classons les phases stationnaires en trois groupes. Ces résultats nous permettent de sélectionner neuf phases pour l'étude du comportement des substances polyfonctionnelles.

Pour des intervalles de température faibles, les grandeurs de rétention Gr varient linéairement selon

$$Gr(\varphi, T_1) = f Gr(\varphi, T_2) + \text{constante}$$

D'autre part, pour une même phase stationnaire φ , et à une température T , et par définition, les logarithmes des volumes de rétention ou des temps de rétention sont reliés linéairement entre-eux et aux indices de rétention

$$Gr_1(\varphi, T) = f Gr_2(\varphi, T) + \text{constante}$$

Une conséquence de ces deux relations et de la relation 3 conduit à

$$Gr_1(Sq, Z, \varphi_1, T_1) = \alpha Gr_2(Sq, Z, \varphi_2, T_2) + \beta \quad (5)$$

qui résulte de la combinaison de relations affines dont les termes variables sont ramenés à un seul paramètre.

Dans la relation 5 Gr_1 et Gr_2 représentent la donnée de rétention qui peut être exprimée sous diverses formes (indice, volume, temps...), Sq symbolise le squelette carboné fixe, φ_1 et φ_2 sont deux phases stationnaires appartenant à une même classe taxonomique. Comme précédemment, α et β sont constants par rapport à la fonction chimique Z, mais liés à Sq, φ_1 , φ_2 , T_1 et T_2 .

La confrontation de nos propres données avec celles publiées par d'autres chercheurs nous permet d'illustrer par exemple les relations affines

$$\delta I_Z (R; \varphi, T_1) = I_{RZ} - I_{RH} = \alpha_3 \log t'_{Z0} (R, Z, \varphi, T_2) \quad (6)$$

dans laquelle deux paramètres varient, ainsi que les relations plus générales où Gr , φ et T varient simultanément

$$\log V_N (\phi, Z, \varphi_1, T_1) = \alpha \log t'_{Z0} (\phi, Z, \varphi_2, T_2) + \beta$$

et qui demeurent valables pour des supports de phases stationnaires divers, des taux d'imprégnation variant entre 6 et 20%, et pour des intervalles de température inférieurs à 70°C.

Toutes ces relations permettent donc de comparer d'une manière pratique des résultats obtenus dans des conditions expérimentales différentes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage et conditions standard de travail

Les mesures ont été effectuées dans des conditions isothermes avec un chromatographe en phase gazeuse Varian 3700, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. L'azote est admis dans l'appareillage à travers un manomètre à double détente; le débit est contrôlé par un système de régulation à membrane (Veriflo, Richmond, CA, U.S.A.) et réglé par une vanne à aiguille, placée dans une enceinte thermostatée à 40°C. La pression absolue d'entrée est lue sur un manomètre type Bourdon. Les débits d'hydrogène et d'air sont eux-aussi maintenus constants par une vanne à aiguille.

Le chromatographe est muni d'un enregistreur potentiométrique Servotrace (Sefram) et d'un calculateur-intégrateur Varian CDS 101 qui permet l'acquisition des données. L'injection des échantillons est réalisée automatiquement par un injecteur Varian 8000, dont le volume minimal d'injection est de 1 μ l.

Conditions standard de mesure

Températures: four 170 \pm 0.5°C; injecteur 230 \pm 0.5°C; détecteur 240 \pm 0.5°C. Gaz vecteur: azote (pureté > 99.995%, taux d'humidité < 3.5 mg/m³); débit 30 ml/min (mesuré par un débitmètre à film de savon raccordé à la sortie du détecteur par un tube de PTFE, après coupure de l'hydrogène et de l'air). Débits: d'hydrogène 30 ml/min; d'air 300 ml/min.

Ces conditions permettent d'obtenir un pic chromatographique symétrique pour la plupart des substances étudiées.

Produits et colonnes utilisés

Tous les produits sont commerciaux (Aldrich-Europe, Beerse, Belgique) et ont un taux de pureté annoncé supérieur à 98%.

Les colonnes sont construites avec des tubes en acier inoxydable de diamètre extérieur 1/8 in. et de longueur 10 ft. Le support, de granulométrie 80-100 mesh, est constitué de Varaport 30 (Johns-Manville, Greenwood Plaza, Denver, CO, U.S.A.)

qui est un Chromosorb W ayant subi un tamisage, une neutralisation et une silanisation au DMCS. Le taux d'imprégnation du support a été fixé pour cette étude à 10% (p/p) de phase stationnaire. La masse de phase stationnaire pour chacune des colonnes est comprise entre 0.3 et 0.4 g. Toutes les colonnes ont été conditionnées pendant 12 h et amenées à leur température de conditionnement par une programmation de 4°C/min. En fin de conditionnement on s'assure par pesée sur balance Mettler (précision 10^{-4} g) que la perte de poids durant cette opération est négligeable.

Avant d'effectuer une série de mesures, on attend 24 h, aux conditions standard sélectionnées, afin de stabiliser la colonne.

Les 21 phases stationnaires retenues ont toutes été fournies par Varian (Walnut Creek, CA, U.S.A.). On peut les classer comme suit:

(1) Silicones: SE-30, DC-200, OV-17, OV-210, OV-225, XF-1150, QF-1, DCL5X.

(2) Graisses: Apiezon L (ApL), Apiezon H (ApH).

(3) Esters: néopentylglycolsuccinate (NPGS), éthylène glycolsuccinate (EGS), diéthylèneglycolsuccinate (DEGS), phényldiéthanolaminesuccinate (PDEAS), free fatty acid phase (FFAP), diéthylèneglycoladipate (DEGA) diéthylèneglycolsébacate (DEGSeb).

(4) Polyéthers: Carbowax 20M, Ucon 50 HB 2000 (UP), Ucon LB 550X (ULB 550X), polyméthaphényléther 5 Rings (PMPE 5R).

Vérification de la répétabilité des mesures

Pour nous assurer de l'absence de variation dans les conditions opératoires au cours des analyses, nous avons opéré comme suit:

(1) Le temps de rétention de la référence est déterminé à partir d'une série d'injections de 1 μ l de benzène pur (six essais par phase stationnaire).

(2) Tous les composés étudiés sont injectés en solution benzénique (25% p/v. 1 μ l, six essais dans le cas des mono- et des trisubstitués, trois dans le cas des di-substitués); il est aisé de vérifier pour chaque mesure la constance des conditions opératoires par comparaison de la rétention du benzène avec celle de la série de référence.

(3) Tous les solutés sont injectés directement dans la colonne.

(4) On s'assure en outre de l'invariabilité du volume mort par une injection à intervalles réguliers de méthane.

La limite de répétabilité des temps de rétention du benzène et du méthane est $< 2.10^{-2}$ min.

Enfin, nous avons observé que dans un intervalle de concentration variant de 2.5 à 50% de soluté, les temps de rétention de ces derniers restent constants.

Par contre, l'augmentation du volume d'injection entraîne une variation du temps de rétention; ainsi, lorsqu'on passe de 1 à 5 μ l, la durée de rétention peut varier jusqu'à $\pm 5.10^{-2}$ min. Selon Nieuwdorp *et al.*⁷ cette variation serait la conséquence d'une perturbation de l'équilibre de la colonne liée à la vaporisation d'un volume de liquide trop important.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les temps de rétention bruts pris en considération sont des moyennes mesurées

TABLEAU I

LOGARITHMES DES TEMPS RÉDUITS RELATIFS AU BENZÈNE DES DÉRIVÉS MONOFONCTIONNELS

Z	$\frac{ApL}{I}$	$\frac{SE-30}{II}$	$\frac{DC-200}{III}$	$\frac{PMPE\ 5R}{IV}$	$\frac{ApH}{V}$	$\frac{OV-17}{VI}$	$\frac{UP}{VII}$	$\frac{ULB}{VIII}$	$\frac{OV-210}{IX}$	$\frac{OV-225}{X}$
CF ₃	0.001	0.114	0.137	-0.042	-0.023	0.009	0.047	0.071	0.233	0.042
CH ₃	0.332	0.274	0.303	0.302	0.278	0.247	0.239	0.252	0.233	0.234
OCH ₃	0.620	0.489	0.552	0.769	0.616	0.681	0.716	0.670	0.627	0.693
Br	0.764	0.569	0.627	0.838	0.750	0.753	0.775	0.735	0.660	0.731
Cl	0.533	0.399	0.433	0.571	0.512	0.532	0.552	0.502	0.495	0.502
F	0.043	0.114	0.107	0.059	0.007	0.009	0.070	0.058	0.127	0.057
I	1.048	0.783	0.842	1.159	1.045	1.025	1.047	1.009	0.844	1.008
CHO	0.737	0.607	0.660	1.031	0.804	0.866	0.970	0.907	0.975	1.010
SH	0.821	0.617	0.677	0.985	0.822	0.855	0.944	0.867	0.729	0.891
COOCH ₃	0.983	0.835	0.903	1.246	1.039	1.085	1.159	1.122	1.089	1.142
CN	0.745	0.651	0.694	1.106	0.860	0.946	1.088	1.020	1.141	1.153
COCH ₃	0.949	0.804	0.859	1.270	1.040	1.078	1.175	1.126	1.187	1.229
NH ₂	0.746	0.623	0.672	1.086	0.794	0.906	1.196	1.071	0.876	1.133
NO ₂	1.015	0.859	0.909	1.369	1.099	1.161	1.295	1.233	1.314	1.358
CH ₂ OH	0.841	0.732	0.774	1.204	0.922	0.996	1.393	1.270	0.958	1.257
OH	0.637	0.575	0.624	0.995	0.682	0.825	1.520	1.320	0.774	1.263

sur plusieurs essais; les Tableaux I-V (pages suivantes) rassemblent les logarithmes des temps réduits relatifs ($\log t'_H$ form. 4) correspondants.

Étude de l'analogie de comportement des phases stationnaires

L'ensemble des résultats des Tableaux I-V constitue la "matrice de données" dont les lignes représentent les données de rétention des substances injectées et les colonnes des phases stationnaires.

Dérivés monofonctionnels. Lorsque le comportement des dérivés monofonctionnels vis à vis de deux phases stationnaires, considérées comme des variables, est analogue, il existe un modèle de relation affine (du type 3) entre ces deux phases, à condition que leur coefficient de corrélation soit voisin de 1 en valeur absolue.

Dans la matrice de corrélation ainsi obtenue (Tableau VI) ces coefficients sont toujours supérieurs à 0.82. Toutefois, lorsqu'ils sont compris entre 0.82 et 0.96, les valeurs des données de rétention recalculées par régression présentent des déviations supérieures à l'écart qui correspond à la précision des mesures. On sera donc amené à regrouper les phases très corrélées entre-elles; pour cela on fait appel à la classification ascendante hiérarchique (CAH), une des méthodes de taxonomie⁹ particulièrement adaptée à ce problème. En effet, la CAH a pour but de classer des "objets" à partir d'un indice de ressemblance ou de dissemblance, et d'un critère d'agrégation:

La Fig. 1 représente le dendrogramme résultant de l'emploi du logiciel de CAH (BMDP1M) de la Biomedical Computer Programs¹⁰. Nous avons choisi ici la valeur absolue du coefficient de corrélation comme indice de ressemblance entre phases. Le critère de ressemblance entre deux groupes de phases est la corrélation minimale entre deux "variables-phases" prises dans chacun des groupes.

Le dendrogramme révèle l'existence de trois groupes de phases A, B et C que l'on peut identifier très facilement. La corrélation entre deux phases d'un même

<i>NPGS</i>	<i>Carbowax</i>	<i>XF-1150</i>	<i>FFAP</i>	<i>PDEAS</i>	<i>DEGA</i>	<i>DEGS</i>	<i>EGS</i>	<i>DEGSeb</i>	<i>QF 1</i>	<i>DCL5X</i>
<i>XI</i>	<i>20M</i>	<i>XIII</i>	<i>XIV</i>	<i>XV</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>XVIII</i>	<i>XIX</i>	<i>XX</i>	<i>XXI</i>
	<i>XII</i>									
0.112	-0.011	-0.002	0.048	-0.075	-0.044	0.000	-0.016	-0.029	0.167	0.336
0.271	0.178	0.188	0.240	0.199	0.178	0.301	0.227	0.182	0.199	0.336
0.784	0.688	0.700	0.753	0.712	0.705	0.861	0.788	0.669	0.505	0.813
0.811	0.747	0.713	0.805	0.773	0.729	0.857	0.762	0.725	0.544	0.859
0.589	0.439	0.493	0.571	0.491	0.489	0.623	0.528	0.486	0.520	0.599
0.112	-0.011	0.057	0.108	0.053	0.018	0.186	0.102	0.013	0.094	0.256
1.070	1.023	0.961	1.089	1.069	1.016	1.140	1.035	1.018	0.722	1.076
1.095	1.023	1.105	1.083	1.085	1.040	1.230	1.151	0.955	0.845	1.170
0.990	0.952	0.919	1.031	1.010	0.953	1.086	1.000	0.915	0.613	0.880
1.229	1.132	1.149	1.206	1.154	1.185	1.332	1.266	1.135	0.947	1.265
1.211	1.170	1.270	1.209	1.206	1.168	1.357	1.275	1.074	0.997	1.313
1.301	1.215	1.301	1.267	1.269	1.263	1.429	1.366	1.184	1.043	1.377
1.313	1.280	1.308	1.369	1.311	1.315	1.519	1.446	1.184	0.752	1.076
1.425	1.377	1.439	1.419	1.439	1.402	1.575	1.517	1.312	1.171	1.507
1.457	1.446	1.419	1.534	1.442	1.472	1.661	1.585	1.342	0.814	1.211
1.545	1.598	1.501	1.700	1.600	1.551	1.754	1.657	1.415	0.644	1.035

groupe est toujours supérieure ou égale au niveau de similarité apparaissant à la formation de ce groupe.

(1) La classe A regroupe les phases "apolaires ou peu polaires" (ApL, SE-30, DC-200, PMPE 5R, ApH et OV-17); la corrélation entre phases de ce groupe est ≥ 0.9661 .

(2) La classe B celles qui sont fluorées (OV-210, QF-1 et DCL5X); la corrélation entre phases de ce groupe est ≥ 0.9848 .

(3) La classe C l'ensemble des phases dites "polaires" (UP, ULB 550X, NPGS, Carbowax 20M, XF-1150, FFAP, PDEAS, DEGA, DEGS, EGS et DEGSeb). La corrélation entre phases de ce groupe est ≥ 0.9802 .

Dans chaque classe le comportement des phases vis à vis des produits étudiés est analogue, bien que leurs structures chimiques puissent être différentes. Des relations affines entre elles sont possibles, par contre il n'existe pas de relations affines de bonne qualité entre phases appartenant à des classes différentes. Le choix d'un solvant de référence représentatif d'une classe peut s'établir suivant un critère objectif à partir du tableau de la matrice des carrés des écarts. La phase stationnaire retenue à ce titre sera celle qui donne par régression la meilleure valeur recalculée des données de rétention des phases de son groupe (minimum de la somme des carrés des écarts au modèle). C'est ainsi que les trois classes A, B et C ont pour représentants respectifs SE-30, OV-210 et NPGS.

Les valeurs des coefficients a et b de la relation 3 sont rassemblées dans le Tableau VII lorsqu'on prend ces trois phases pour références de chacun des groupes. Le coefficient a , caractéristique d'un couple de phases, est indépendant du (ou des) groupement(s) fonctionnel(s). On constate que, pour des phases appartenant au même groupe (A, B ou C) l'écart moyen sur le logarithme des temps réduits relatifs entre valeurs calculées et mesurées σ_c varie entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $6 \cdot 10^{-2}$. Par contre, pour des

TABLEAU II
LOGARITHMES DES TEMPS RÉDUITS RELATIFS AU BENZÈNE DES DÉRIVÉS DIFONCTIONNELS/*ortho*

Z_1, Z_2	<i>ApL</i>	<i>SE-30</i>	<i>PMPE</i> <i>5R</i>	<i>ULB</i> <i>550X</i>	<i>OV-210</i>	<i>OV-225</i>	<i>Carbowax</i> <i>20M</i>	<i>PDEAS</i>	<i>DEGS</i>
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>IV</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XII</i>	<i>XV</i>	<i>XVII</i>
CF ₃ , Br	0.895	0.871	—	—	0.801	0.738	1.283	0.759	0.805
CF ₃ , NH ₂	0.789	0.718	0.987	1.130	0.833	0.925	1.570	1.064	1.242
CF ₃ , NO ₂	—	1.061	1.362	1.335	1.357	1.279	1.768	1.367	1.470
CH ₃ , CH ₃	0.787	0.688	—	0.699	0.478	0.477	1.092	0.479	—
CH ₃ , Br	1.206	1.021	1.258	—	0.802	0.856	1.371	0.984	0.977
CH ₃ , CHO	1.179	1.070	1.428	1.249	1.103	1.120	1.630	1.337	1.362
CH ₃ , COOCH ₃	—	1.267	—	1.432	1.163	1.194	—	1.324	1.405
CH ₃ , CN	1.118	1.051	1.415	1.252	1.204	1.201	1.914	1.367	1.402
CH ₃ , COCH ₃	1.299	1.183	1.548	1.363	1.192	1.224	1.725	1.374	1.434
CH ₃ , NH ₂	1.167	1.056	1.452	1.366	0.990	—	1.860	1.496	1.597
CH ₃ , NO ₂	1.360	1.235	1.649	1.468	—	—	1.887	1.573	1.603
CH ₃ , CH ₂ OH	1.289	1.189	1.622	1.633	1.075	1.372	2.200	1.683	1.815
CH ₃ , OH	1.013	0.972	1.330	1.568	0.838	1.262	2.079	1.639	1.756
CH ₃ O, Br	1.502	1.317	1.711	1.521	1.170	1.328	1.892	1.527	1.583
CH ₃ O, SH	1.537	1.346	1.764	1.581	—	1.393	1.961	1.556	1.677
CH ₃ O, CHO	—	—	—	1.666	1.504	1.567	—	1.815	1.877
CH ₃ O, COCH ₃	1.587	1.478	1.962	—	—	—	2.188	—	—
CH ₃ O, NH ₂	1.372	1.261	1.739	1.588	1.198	1.425	2.103	1.706	1.852
CH ₃ O, NO ₂	1.696	1.599	2.199	1.946	1.815	—	2.485	2.188	2.268
CH ₃ O, CH ₂ OH	—	—	—	1.848	1.384	1.636	2.373	1.961	2.109
CH ₃ O, OH	1.160	1.084	1.468	1.428	1.079	1.227	1.918	1.527	1.667
Br, F	—	—	—	0.960	0.709	0.743	—	0.848	0.979
Br, Br	—	—	—	1.569	1.143	1.322	—	1.544	1.568
Br, Cl	—	—	—	1.353	0.995	1.116	—	1.296	1.355
Br, CHO	—	1.350	1.830	1.595	1.336	1.438	1.966	1.548	1.712
Br, COOCH ₃	1.786	1.605	—	1.834	—	1.675	—	1.916	1.966
Br, CN	—	—	—	1.780	1.585	1.712	—	1.988	1.997
Br, COCH ₃	—	—	—	1.740	1.531	1.624	—	1.847	1.895
Br, NH ₂	1.549	1.353	1.826	1.742	1.255	1.543	2.238	1.870	1.956
Br, CH ₂ OH	1.707	1.520	2.036	2.043	1.364	1.751	2.565	2.146	2.223
Br, OH	1.237	1.079	—	—	—	—	—	—	—
Cl, Cl	—	—	—	1.149	0.845	0.913	—	1.044	1.142
Cl, COCH ₃	—	—	—	1.542	1.370	1.414	1.957	1.600	1.663
SH, NH ₂	1.602	1.394	1.911	1.980	—	1.618	2.242	1.873	2.092
CHO, NH ₂	1.492	1.352	—	1.792	1.404	1.659	—	2.080	2.137
CHO, NO ₂	1.649	1.485	—	1.878	1.789	1.899	2.525	2.238	2.288
CHO, OH	1.118	1.013	1.395	1.272	1.063	1.124	1.716	1.442	1.458
COOCH ₃ , NH ₂	0.843	1.011	—	—	1.529	1.763	—	—	2.214
COOCH ₃ , NO ₂	1.824	1.735	—	2.044	1.969	2.085	—	—	2.458
COOCH ₃ , OH	1.447	1.322	1.673	—	—	—	3.254	—	—
CN, NO ₂	1.897	1.744	—	—	2.237	—	3.120	—	2.813
COCH ₃ , NO ₂	1.792	1.682	2.328	2.072	2.022	2.110	2.758	2.385	2.490
COCH ₃ , OH	1.389	1.261	1.671	—	1.301	1.349	1.885	1.655	1.654
NH ₂ , NO ₂	1.879	1.713	2.350	—	1.877	2.185	3.045	—	2.713
NO ₂ , CH ₂ OH	1.845	1.704	2.364	2.300	1.827	2.228	3.069	—	2.761
NO ₂ , OH	1.345	1.197	—	1.380	1.284	1.311	1.872	—	1.677

TABLEAU III

LOGARITHMES DES TEMPS RÉDUITS RELATIFS AU BENZÈNE DES DÉRIVÉS DIFONCTIONNELS/
meta

Z_1, Z_2	<i>ApL</i>	<i>SE-30</i>	<i>PMPE</i> <i>5R</i>	<i>ULB</i> <i>550X</i>	<i>OV-210</i>	<i>OV-225</i>	<i>Carbowax</i> <i>20M</i>	<i>PDEAS</i>	<i>DEGS</i>
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>IV</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XII</i>	<i>XV</i>	<i>XVII</i>
CF ₃ , Br	0.746	0.740	—	0.749	0.669	0.533	1.134	0.479	0.690
CF ₃ , NH ₂	—	0.954	1.215	1.399	—	1.185	1.886	1.376	1.622
CF ₃ , NO ₂	—	0.969	1.218	1.128	—	1.050	1.552	1.119	1.282
CF ₃ , OH	—	0.923	1.092	1.786	—	1.348	2.218	1.684	1.839
CH ₃ , CH ₃	0.712	0.635	—	0.625	0.388	0.393	1.063	—	0.624
CH ₃ , Br	1.211	1.031	—	1.125	0.824	0.877	1.387	1.018	1.090
CH ₃ , CHO	1.172	1.061	1.426	1.252	1.132	1.142	1.644	1.347	1.418
CH ₃ , COOCH ₃	1.477	1.325	1.653	1.477	1.222	1.248	1.688	1.417	1.491
CH ₃ , CN	1.185	1.101	1.489	1.339	1.291	1.258	1.772	1.429	1.527
CH ₃ , COCH ₃	1.395	1.267	1.659	1.460	1.311	1.321	1.840	1.517	1.592
CH ₃ , NH ₂	1.169	1.068	1.475	1.414	1.000	1.236	1.915	1.535	1.691
CH ₃ , OH	1.180	1.026	1.411	1.670	0.891	—	2.144	1.770	1.895
CH ₃ O, Br	1.500	1.290	1.638	1.463	1.103	1.235	1.760	1.448	1.482
CH ₃ O, SH	1.581	1.361	1.802	1.606	1.170	1.400	—	—	1.731
CH ₃ O, CHO	1.446	1.312	1.950	1.570	1.370	1.464	2.026	1.748	1.815
CH ₃ O, COCH ₃	1.668	1.513	2.153	1.761	1.545	1.649	—	1.914	1.996
CH ₃ O, NH ₂	1.518	1.390	1.953	1.812	1.345	1.687	2.385	2.037	2.184
CH ₃ O, CH ₂ OH	—	—	—	1.988	1.378	1.744	2.554	2.119	2.296
CH ₃ O, OH	—	1.345	1.854	—	—	—	2.743	2.238	—
Br, F	—	—	—	0.869	0.564	0.615	—	0.718	0.861
Br, Br	—	—	—	1.477	1.059	1.204	—	1.419	1.444
Br, Cl	—	—	—	1.268	0.909	1.005	—	1.175	1.233
Br, CHO	—	1.344	1.861	1.604	1.358	1.487	2.041	1.807	—
Br, COOCH ₃	—	—	—	1.797	1.480	1.569	—	1.852	1.831
Br, CN	—	—	—	1.639	1.457	1.549	—	1.866	—
Br, COCH ₃	—	—	—	1.818	1.567	1.665	—	1.919	1.955
Br, NH ₂	1.701	1.502	2.064	2.017	1.417	1.818	2.630	2.208	2.329
Br, CH ₂ OH	1.790	1.578	2.142	2.150	1.437	1.875	2.720	2.308	2.371
Cl, Cl	—	—	—	1.053	0.753	0.787	—	0.921	1.023
Cl, COCH ₃	—	—	—	1.592	1.419	1.472	2.024	1.719	1.748
CHO, CN	1.518	1.377	—	1.824	1.790	1.867	2.510	2.215	2.280
CHO, NO ₂	1.783	—	—	2.004	1.917	2.022	2.682	2.405	2.444
COOCH ₃ , CN	1.763	1.632	—	1.971	1.861	1.879	—	2.217	2.242
COOCH ₃ , NH ₂	—	—	—	2.429	1.950	2.357	—	—	—
COOCH ₃ , NO ₂	2.033	1.834	—	2.085	2.003	2.054	—	—	2.415
COOCH ₃ , OH	1.818	1.733	2.342	—	—	—	—	—	—
CN, NO ₂	1.763	1.564	—	2.015	2.010	2.098	2.745	2.500	2.490
COCH ₃ , NO ₂	1.976	1.762	2.477	2.133	2.118	—	2.795	2.508	2.517
COCH ₃ , OH	1.779	1.677	2.338	2.606	1.738	2.347	—	—	3.004
NH ₂ , NO ₂	2.007	1.840	2.588	2.539	2.041	2.474	3.398	2.970	—
NO ₂ , CH ₂ OH	2.085	1.927	2.604	2.589	2.084	2.539	3.437	—	3.063
NO ₂ , OH	1.984	1.839	—	2.893	1.857	2.649	—	—	3.294

TABLEAU IV

LOGARITHMES DES TEMPS RÉDUITS RELATIFS AU BENZÈNE DES DÉRIVÉS DIFONCTIONNELS/
para

Z_1, Z_2	<i>ApL</i>	<i>SE-30</i>	<i>PMPE</i> <i>5R</i>	<i>ULB</i> <i>550X</i>	<i>OV-210</i>	<i>OV-225</i>	<i>Carbowax</i> <i>20M</i>	<i>PDEAS</i>	<i>DEGS</i>
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>IV</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XII</i>	<i>XV</i>	<i>XVII</i>
CF ₃ , Br	0.767	0.735	—	0.791	0.655	0.533	1.157	0.548	0.737
CF ₃ , COOCH ₃	—	—	—	—	1.050	0.870	—	0.863	0.990
CF ₃ , NH ₂	0.945	0.968	1.299	—	—	—	—	—	—
CH ₃ , CH ₃	0.711	0.602	—	0.611	0.375	0.413	1.055	—	0.628
CH ₃ , Br	1.215	1.026	—	1.135	0.824	0.883	1.394	1.044	1.105
CH ₃ , SH	1.265	1.068	1.371	1.255	0.865	1.015	1.555	1.231	1.293
CH ₃ , CHO	1.224	1.112	1.464	1.288	1.173	1.174	1.706	1.408	1.470
CH ₃ , COOCH ₃	1.459	1.332	1.673	—	1.255	1.273	1.712	1.444	1.513
CH ₃ , CN	1.199	1.118	1.508	1.379	1.327	1.301	1.786	1.510	1.580
CH ₃ , COCH ₃	1.429	1.287	1.689	1.496	1.338	1.358	1.863	1.566	1.643
CH ₃ , NH ₂	1.152	1.049	1.470	1.391	0.985	1.207	1.865	1.561	1.649
CH ₃ , NO ₂	1.515	1.347	—	1.606	1.505	1.511	2.014	1.785	1.791
CH ₃ , OH	1.042	1.011	1.390	1.659	0.878	1.354	2.157	1.753	1.884
CH ₃ O, Br	1.533	1.314	1.677	1.497	1.136	1.275	—	1.477	1.532
CH ₃ O, SH	—	—	—	1.610	1.136	1.404	—	—	1.722
CH ₃ O, CHO	1.565	1.429	1.962	1.663	1.524	1.637	2.160	1.907	1.998
CH ₃ O, COCH ₃	1.779	1.612	2.165	1.840	1.680	1.799	2.327	2.057	2.150
CH ₃ O, NH ₂	1.455	1.330	1.878	1.739	1.303	1.598	2.336	1.965	2.112
CH ₃ O, NO ₂	1.879	1.686	2.299	2.030	1.858	1.967	2.517	2.338	2.330
CH ₃ O, CH ₂ OH	1.606	1.484	2.022	1.966	1.390	1.750	—	2.171	2.281
CH ₃ O, OH	1.356	1.309	1.814	2.044	1.228	—	2.692	2.244	2.391
Br, F	—	—	—	0.879	0.614	0.650	—	0.759	0.920
Br, Br	—	—	—	1.498	1.063	1.226	—	1.444	1.474
Br, Cl	—	—	—	1.290	0.909	1.020	—	1.204	1.265
Br, SH	—	1.412	1.859	—	1.173	1.437	—	—	1.739
Br, CHO	1.585	1.342	1.872	1.622	1.368	1.489	2.050	1.786	1.807
Br, COOCH ₃	—	1.612	—	1.810	1.456	1.558	—	—	1.829
Br, CN	—	1.366	—	1.694	1.482	1.588	2.150	1.876	1.908
Br, COCH ₃	—	1.567	2.092	1.834	1.581	1.680	2.235	1.950	1.968
Br, NH ₂	1.701	1.494	2.061	1.998	1.442	1.827	2.627	2.268	2.331
Br, CH ₂ OH	1.790	1.563	2.122	2.132	1.435	1.864	2.700	2.277	2.354
Cl, Cl	—	—	—	1.079	0.770	0.819	—	0.954	1.059
Cl, COCH ₃	—	—	—	1.625	1.426	1.516	2.028	1.706	1.763
CHO, CN	1.517	1.336	—	—	1.749	1.829	2.454	2.163	2.228
CHO, NO ₂	1.782	1.534	—	1.968	1.874	1.985	2.627	2.372	2.399
COOCH ₃ , CN	1.763	1.593	—	1.949	1.812	1.847	—	2.210	2.206
COOCH ₃ , NH ₂	—	1.889	2.590	—	—	—	3.264	—	3.017
COOCH ₃ , NO ₂	2.034	1.804	—	2.051	1.941	2.059	—	—	2.374
CN, NO ₂	1.762	1.527	—	1.995	1.975	2.070	2.691	2.457	2.456
COCH ₃ , NO ₂	1.976	1.779	2.509	2.162	2.096	2.169	2.771	2.512	2.526
NH ₂ , NO ₂	—	—	—	—	2.336	—	—	—	3.344
NO ₂ , CH ₂ OH	—	1.889	—	2.604	2.105	2.567	3.454	—	3.093
NO ₂ , OH	—	—	—	2.895	1.993	—	—	—	3.520

TABLEAU V

LOGARITHMES DES TEMPS RÉDUITS RELATIFS AU BENZÈNE DES DÉRIVÉS TRIFONCTIONNELS

	<i>ApL</i>	<i>SE-30</i>	<i>PMPE</i> <i>5R</i>	<i>ULB</i> <i>550X</i>	<i>OV-210</i>	<i>OV-225</i>	<i>Carbowax</i> <i>20M</i>	<i>PDEAS</i>	<i>DEGS</i>
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>IV</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>X</i>	<i>XII</i>	<i>XV</i>	<i>XVII</i>
Nitro-2, <i>m</i> -xylène	1.096	0.931	1.376	1.405	1.306	1.323	1.318	1.463	1.305
Diméthyl-2,4 anisole	0.960	0.767	1.075	1.130	0.824	0.903	0.857	0.976	0.857
Diméthyl-2,5 anisole	0.947	0.767	1.060	1.121	—	0.906	0.857	0.970	0.849
Diméthyl-2,6 anisole	0.874	0.719	0.970	1.022	0.794	0.834	0.748	0.873	0.758
Dichloro-2,6 anisole	1.191	0.969	1.366	1.406	—	1.215	1.225	1.368	1.193
Nitro-3, <i>o</i> -xylène	0.319	0.284	0.432	0.655	0.407	0.494	0.380	—	0.505
Diméthyl-3,5 anisole	0.990	0.789	1.126	1.180	0.897	0.976	0.944	1.059	0.944
Nitro-4, <i>m</i> -xylène	1.332	1.109	1.662	1.646	1.559	1.576	1.580	1.768	1.577
Dichloro-2,3 anisole	1.414	1.158	1.692	1.703	1.400	1.565	1.639	1.780	1.590
Nitro-4, <i>o</i> -xylène	1.490	1.240	1.843	1.809	1.743	1.766	1.769	1.985	1.770
Dichloro-3,5 anisole	1.325	1.044	1.475	1.503	1.195	1.283	1.318	1.469	1.294
Diméthyl-2,3 anisole	1.025	0.815	1.156	1.197	0.915	0.990	0.944	1.084	0.944
Dinitro-3,4 chloro- benzène	1.799	1.520	2.418	2.423	—	2.485	—	—	2.623
Nitro-5, <i>m</i> -xylène	1.395	1.165	1.718	1.690	1.628	1.621	1.619	1.811	1.616
Nitro-2 chloro-4 phénol	1.397	1.141	1.724	1.687	1.438	1.553	2.191	1.846	1.725

phases de groupes différents l'écart moyen augmente considérablement et peut atteindre dans le cas de SE 30/DEGS la valeur de 0.25 sur le logarithme des temps réduits relatifs.

L'analyse des corrélations avec les 21 phases stationnaires et le classement taxonomique qui en a résulté nous ont permis de réaliser la suite de l'étude sur 9 phases seulement. Notre choix a porté sur trois phases du groupe A, une du groupe B et cinq du groupe C.

Dérivés polyfonctionnels. De l'examen des Tableaux II–IV il ressort que les dérivés ortho, qui sont susceptibles de former une chélation, ont des temps de rétention plus faibles que les dérivés méta ou para correspondants. Dans l'ensemble, les dérivés méta sont élués plus rapidement que les dérivés para correspondants.

En ce qui concerne la rétention des composés trifonctionnels (Tableau V) on remarque que les temps de rétention décroissent dans l'ordre 1,2,3 > 1,2,4 > 1,2,5 > 1,2,6 aussi bien avec une phase polaire qu'apolaire.

Nous avons effectué l'étude des régressions sur la matrice de corrélation obtenue à partir de l'ensemble de nos données de rétention (mono- + di- + tri-fonctionnels) sur neuf phases stationnaires. Le tableau VIII regroupe les valeurs des coeffi-

TABLEAU VI
MATRICE DE CORRÉLATION ENTRE "VARIABLES-PHASES"

		<i>ApL</i>	<i>SE-30</i>	<i>DC-200</i>	<i>PMPE</i> <i>5R</i>	<i>ApH</i>	<i>OV-17</i>	<i>UP</i>	<i>ULB</i> <i>550X</i>	<i>OV-210</i>
<i>ApL</i>	I	1.0000								
<i>SE-30</i>	II	0.9826	1.0000							
<i>DC-200</i>	III	0.9858	0.9990	1.0000						
<i>PMPE 5R</i>	IV	0.9661	0.9859	0.9846	1.0000					
<i>ApH</i>	V	0.9933	0.9940	0.9948	0.9862	1.0000				
<i>OV-17</i>	VI	0.9769	0.9901	0.9908	0.9971	0.9927	1.0000			
<i>UP</i>	VII	0.8477	0.8928	0.8902	0.9369	0.8803	0.9233	1.0000		
<i>ULB 550X</i>	VIII	0.8791	0.9238	0.9213	0.9578	0.9105	0.9468	0.9968	1.0000	
<i>OV-210</i>	IX	0.8821	0.9396	0.9341	0.9496	0.9280	0.9467	0.8703	0.8995	1.0000
<i>OV-225</i>	X	0.8893	0.9369	0.9330	0.9730	0.9265	0.9614	0.9846	0.9923	0.9405
<i>NPGS</i>	XI	0.8472	0.8986	0.8952	0.9449	0.8856	0.9302	0.9968	0.9959	0.8979
<i>Carbowax 20M</i>	XII	0.8285	0.8798	0.8765	0.9299	0.8666	0.9136	0.9972	0.9931	0.8758
<i>XF-1150</i>	XIII	0.8286	0.8864	0.8811	0.9394	0.8740	0.9213	0.9878	0.9869	0.9103
<i>FFAP</i>	XIV	0.8183	0.8685	0.8647	0.9214	0.8555	0.9041	0.9977	0.9908	0.8597
<i>PDEAS</i>	XV	0.8439	0.8901	0.8861	0.9412	0.8803	0.9241	0.9958	0.9927	0.8844
<i>DEGA</i>	XVI	0.8399	0.8914	0.8873	0.9403	0.8782	0.9235	0.9968	0.9944	0.8878
<i>DEGS</i>	XVII	0.8260	0.8784	0.8733	0.9335	0.8663	0.9137	0.9934	0.9889	0.8805
<i>EGS</i>	XVIII	0.8210	0.8782	0.8730	0.9320	0.8635	0.9122	0.9920	0.9884	0.8871
<i>DEGS_{eb}</i>	XIX	0.8671	0.9123	0.9090	0.9538	0.9005	0.9403	0.9980	0.9984	0.8954
<i>QF-1</i>	XX	0.8780	0.9318	0.9250	0.9406	0.9230	0.9389	0.8531	0.8828	0.9954
<i>DCL5X</i>	XXI	0.8918	0.9488	0.9436	0.9634	0.9363	0.9583	0.9050	0.9301	0.9950

cients a et b de la relation 3 lorsqu'on prend comme phase de référence SE-30 pour le groupe A et DEGS pour le groupe C. On remarque que l'écart moyen, σ_c , entre valeurs calculées et mesurées est nettement supérieur à ce que nous avons constaté lors de l'étude des dérivés monofonctionnels. Si les deux phases sont prises dans des classes différentes (OV 210/OV 225) le coefficient de corrélation est encore abaissé.

En conclusion, l'approche réalisée à l'aide de la relation 3 [$\log t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_1, T) = a \log t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_2, T) + b$] avec φ_1 et φ_2 appartenant à la même classe taxonomique, constitue un modèle général applicable à l'ensemble des dérivés benzéniques mono-, di- et trisubstitués. Pour obtenir une prévision des temps de rétention avec une précision acceptable, il est préférable d'utiliser les coefficients de régression propres à chacune des familles de composés benzéniques mono-, di- ou tri-. Le Tableau IX rassemble à titre d'exemple quelques coefficients de régression concernant l'application de la relation 3. On constate sur ce tableau que les coefficients de corrélation, propres à chacune des familles prises séparément sont meilleurs que les coefficients de corrélation globaux qui figurent sur le Tableau VIII.

Relations affines entre grandeurs de rétention différentes

Il nous a paru intéressant de montrer qu'il est possible d'établir des relations affines, du type 5, de caractère très général

$$\text{Gr}_1(\text{Sq}, Z, \varphi_1, T_1) = \alpha \text{Gr}_2(\text{Sq}, Z, \varphi_2, T_2) + \beta \quad (5)$$

OV-225 NPGS Carbowax XF-1150 FFAP PDEAS DEGA DEGS EGS DEGS_{eb} QF-1 DCL5X
20M

1.0000												
0.9925	1.0000											
0.9857	0.9979	1.0000										
0.9920	0.9964	0.9938	1.0000									
0.9801	0.9963	0.9987	0.9911	1.0000								
0.9892	0.9974	0.9980	0.9950	0.9971	1.0000							
0.9898	0.9993	0.9984	0.9961	0.9977	0.9982	1.0000						
0.9860	0.9967	0.9961	0.9962	0.9965	0.9975	0.9986	1.0000					
0.9868	0.9972	0.9960	0.9974	0.9955	0.9962	0.9986	0.9993	1.0000				
0.9929	0.9986	0.9965	0.9923	0.9952	0.9973	0.9982	0.9948	0.9941	1.0000			
0.9267	0.8815	0.8560	0.8950	0.8417	0.8672	0.8709	0.8642	0.8701	0.8792	1.0000		
0.9626	0.9279	0.9099	0.9367	0.8953	0.9165	0.9191	0.9125	0.9177	0.9261	0.9848	1.0000	

entre des séries de mesures caractérisées par des différences pouvant porter simultanément sur la nature de la phase stationnaire φ , la température de travail T , et/ou le mode d'expression des grandeurs de rétention.

Expression des grandeurs de rétention. Dans les relations 5, le choix de Gr_1 et Gr_2 est indifférent entre indice, logarithmes des volumes de rétention ou des temps réduits. Ceci découle des relations affines qui lient ces diverses grandeurs de rétention.

Ainsi, d'après leurs définitions mêmes¹¹, les volumes de rétention net, V_N , ou spécifique, V_g , sont fonction linéaires du temps réduit de rétention.

$$V(R, Z, \varphi, T) = \alpha_1 [t(R, Z, \varphi, T) - t_{CH_4}(\varphi, T)] \quad (7)$$

avec $\alpha_1 = jD_G$ dans le cas de V_N et $\alpha_1' = jD_G \times 273/w_L T$ dans le cas de V_g (j facteur de compressibilité de James-Martin¹⁶, D_G débit du gaz vecteur, w_L masse de phase stationnaire dans la colonne, T température d'expérience).

Ces coefficients dépendent de la phase stationnaire φ et des conditions expérimentales, mais non du soluté RZ.

De même on peut établir une relation affine entre les indices de Kovats¹² et le temps réduit de rétention, compte tenu de la relation de Evans¹³

$$I(R, Z, \varphi, T) = \alpha_1' \log [t(R, Z, \varphi, T) - t_{CH_4}(\varphi, T)] + \beta_1' \quad (8)$$

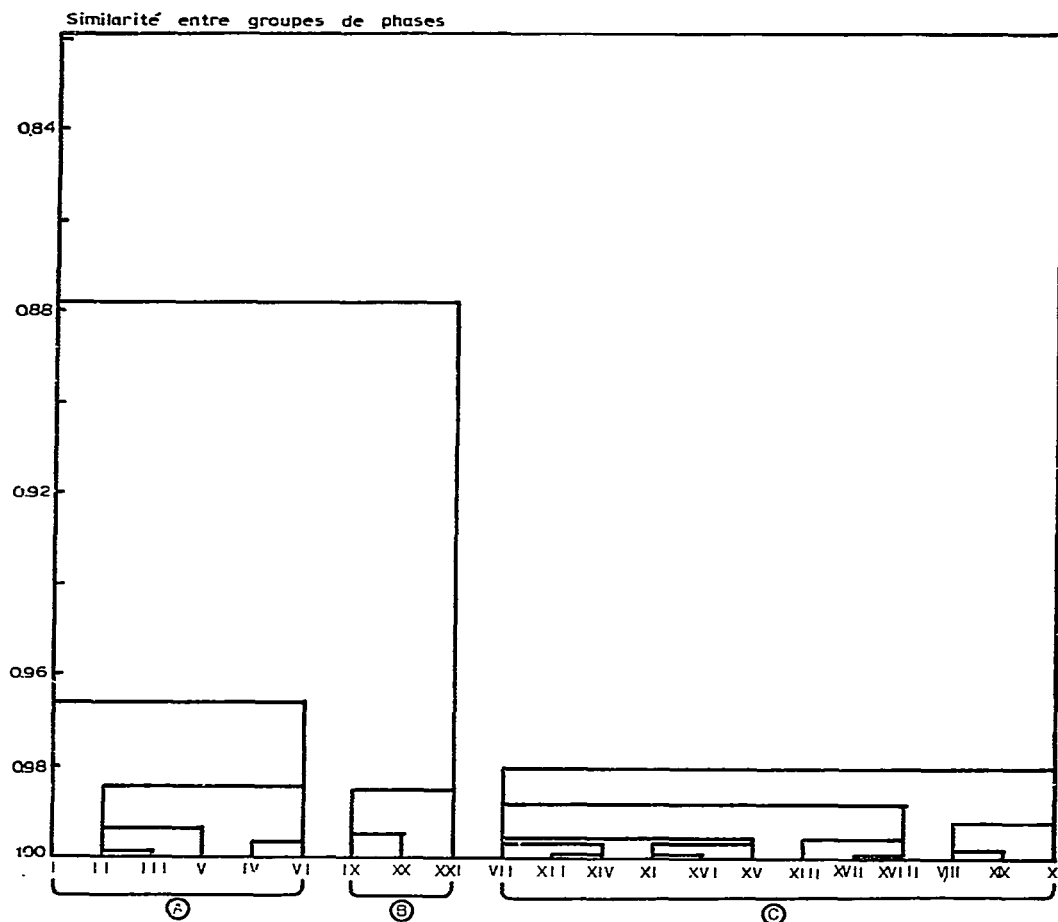


Fig. 1. Classification ascendante hiérarchique des "variables-phases".

avec

$$\alpha'_1 = \frac{100 (n_1 - n_2)}{\log (t_{Cn_1} - t_{CH_4}) - \log (t_{Cn_2} - t_{CH_4})}$$

et

$$\beta'_1 = -100 \frac{n_1 \log (t_{Cn_2} - t_{CH_4}) - n_2 \log (t_{Cn_1} - t_{CH_4})}{\log (t_{Cn_1} - t_{CH_4}) - \log (t_{Cn_2} - t_{CH_4})}$$

Cn_1 et Cn_2 représentent les alcanes linéaires ayant respectivement n_1 et n_2 atomes de carbone.

Ces coefficients présentent l'intérêt de n'être fonction que de la phase φ et de la température T ; ils sont indépendants du soluté RZ.

TABLEAU VII

APPLICATION DE LA RELATION 3 AUX DÉRIVÉS MONOFONCTIONNELS

 r = Coefficient de corrélation; σ_e = écart type moyen de l'erreur d'estimation.

φ_1	φ_2	a	b	r	σ_e
SE-30	ApL	0.734	0.0692	0.9826	0.045
	DC-200	0.939	-0.0081	0.9990	0.012
	PMPE 5R	0.536	0.0981	0.9859	0.041
	ApH	0.668	0.0960	0.9940	0.027
	OV-17	0.635	0.0899	0.9901	0.034
OV-210	QF-1	1.118	0.0275	0.9954	0.035
	DCL5X	0.911	-0.0941	0.9950	0.052
NPGS	Carbowax 20M	0.923	0.1353	0.9979	0.032
	XF-1150	0.935	0.1084	0.9964	0.041
	FFAP	0.931	0.0597	0.9963	0.042
	PDEAS	0.910	0.1189	0.9974	0.035
	DEGA	0.919	0.1279	0.9993	0.018
	DEGS	0.867	0.0413	0.9967	0.039
	EGS	0.876	0.0984	0.9972	0.037
	DEGSeb	1.005	0.1040	0.9986	0.026
	UP	1.031	0.0429	0.9968	0.039
	ULB 550X	1.136	0.0180	0.9959	0.044
	OV-225	1.067	0.0431	0.9925	0.059

TABLEAU VIII

APPLICATION DE LA RELATION 3 À L'ENSEMBLE DES DÉRIVÉS MONO-, DI- ET TRIFONCTIONNELS

φ_1	φ_2	a	b	r	σ_e	Nombre de points
SE-30	ApL	0.895	-0.0195	0.9876	0.059	116
	PMPE 5R	0.730	-0.0210	0.9826	0.070	119
DEGS*	Carbowax 20M	0.774	0.2541	0.9682	0.135	112
	ULB 550X	1.095	0.0232	0.9462	0.174	139
	OV-225	1.201	0.0058	0.9592	0.152	141
	PDEAS	0.977	0.0883	0.9793	0.109	128
OV-210	OV-225	0.840	0.0720	0.9379	0.133	138

* La similitude de comportement entre NPGS et DEGS est très grande.

TABLEAU IX

APPLICATION DE LA RELATION 3 — CAS PARTICULIERS

φ_1/φ_2	Dérivés	a	b	r	σ_e	Nombre de points
SE-30/ApL	<i>ortho</i>	0.873	0.051	0.9913	0.034	32
	Disubstituées <i>méta</i>	0.812	0.124	0.9917	0.024	26
	<i>para</i>	0.798	0.160	0.9905	0.038	25
	Trisubstituées	0.867	-0.061	0.9917	0.023	15
DEGS/PDEAS	<i>ortho</i>	1.058	-0.013	0.9928	0.043	33
	Disubstituées <i>méta</i>	1.028	0.042	0.9947	0.040	30
	<i>para</i>	0.960	0.152	0.9909	0.051	33
	Trisubstituées	0.931	-0.058	0.9973	0.026	13

Effet de la nature de la phase stationnaire. Il a été mis en évidence dans la partie I (relations de type 3).

Effet de la température. Les grandeurs de rétention varient¹⁵ en fonction de la température selon une loi empirique du type

$$\text{Gr} = A + B/(T + C)$$

Cependant, Cook et Raushel⁵ et Haken¹⁵ montrent que pour des intervalles de température réduits, la variation peut être considérée comme linéaire.

Partant des données de Cook et Raushel⁵ nous avons effectué une série de régressions sur ses indices de rétention pour un intervalle de température de 60°C.

Les coefficients de corrélation rassemblés dans le Tableau X sont très proches de l'unité, justifiant une relation du type

$$I_{RZ}(\varphi, T_1) = \alpha_2 I_{RZ}(\varphi, T_2) + \beta_2 \quad (9)$$

avec α_2 et β_2 fonction de T_1 , T_2 , φ , et indépendants de R et Z.

TABLEAU X
APPLICATION DE LA RELATION 9 AUX DONNÉES DE COOK ET RAUSHEL⁵

$$I_{\phi-Z}(\varphi, T_1) = \alpha_2 \cdot I_{\phi-Z}(\varphi, T_2) + \beta_2$$

φ	T_1/T_2 (°C)	α_2	β_2	r	Nombre de points	σ_e
SE-30	160/100	1.047 (±0.014)	-22.106	0.9991	12	2.5
	160/130	1.021 (±0.006)	- 8.493	0.9998	13	2.5
	130/100	1.025 (±0.007)	-13.278	0.9997	13	2.5
ApL	160/100	1.047 (±0.012)	-14.380	0.9995	10	3.8
	160/130	1.025 (±0.006)	- 8.113	0.9998	13	1.9
	130/100	1.022 (±0.007)	- 6.260	0.9998	10	2.1

Les régressions de ce type sont encore très bonnes lorsqu'elles portent sur des produits de nature très différente. C'est ainsi qu'en traitant la totalité (300 composés) des données de McReynolds¹⁴, mesurées à 120°C et à 160°C, on atteint la relation suivante, dans le cas de la phase Carbowax 20M: [$I_{(120^\circ\text{C})} = 0.9972 I_{(160^\circ\text{C})} - 0.0498$; $r = 0.9983$] (écart type moyen de l'erreur d'estimation sur I : $\sigma_e = 12.3$).

Cette relation 9 reste valable lorsque les deux séries de mesures sont exprimées avec des grandeurs de rétention différentes. En effet, une combinaison des relations 8 et 9 conduit par exemple à une nouvelle relation

$$I(R, Z, \varphi, T_1) = \alpha_3 \log [t(R, Z, \varphi, T_2) - t_{\text{CH}_4}(\varphi, T_2)] + \beta_3 \quad (10)$$

avec $\alpha_3 = \alpha'_1 \alpha_2$ et $\beta_3 = \beta'_1 \alpha_2 + \beta_2$; α_2 et β_2 , définis par la relation 9 sont fonction de φ , T_1 et T_2 . α'_1 et β'_1 , définis par la relation 8 sont fonction de φ et T_2 ; α_3 et β_3 sont indépendants de Z.

Cette nouvelle relation permet de situer de façon simple nos propres données, établies en logarithme de temps réduit par rapport à celles de Cook et Raushel⁵ par exemple, bien que ses mesures soient exprimées en indices de Kovats. Les résultats sont regroupés dans le Tableau XI.

TABLEAU XI

 APPLICATION DE LA RELATION 10 AUX DONNÉES DE COOK ET RAUSHEL⁵

Caractéristiques des colonnes: Cook et Raushel⁵, support, W AW DMCS, taux d'imprégnation, 20%; longueur, 6 ft.; ce travail, support, Varaport 30, taux d'imprégnation, 10%; longueur, 10 ft.; $\log(t_{\phi H} - t_{CH_4})$ sur ApL, 0.991; sur SE-30, 0.618. Pour ApL et SE-30 (douze points): R = ϕ et Z = CF₃, F, Cl, Br, I, OCH₃, CN, NO₂, NH₂, CHO, CH₂OH, COCH₃. Pour SE-30 (neuf points): R = ϕ et Z = CF₃, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, NH₂, H.

φ	T_1/T_2 (°C)	α_3	β_3	r	σ_e	Nombre de points
ApL	130/170	425.3	238.3	0.9994	4.0	12
ApL	160/170	436.3	234.9	0.9993	4.6	12
SE-30	160/170	549.5	294.6	0.9964	10	12
SE-30	100/170	499.5	331.0	0.9958	13	9

Nous avons cru utile de compléter ce tableau par le suivant (Tableau XII) où nous reprenons la première régression du Tableau XI et où nous faisons apparaître en particulier les écarts entre les valeurs expérimentales de Cook et Raushel⁵ et les indices de rétention calculés par régression à partir de nos propres valeurs. On voit que cet écart n'est jamais supérieur à 6.5 unités d'indice.

TABLEAU XII

CAS PARTICULIER DE L'APPLICATION DE LA RELATION 10

$$I_{\phi-Z} (\text{ApL}, 130^\circ\text{C}) = 425.3 \log(t_{\phi-Z} - t_{CH_4}) (\text{ApL}, 170^\circ\text{C}) + 238.3; r = 0.9994.$$

$\phi-Z$	$I_{\phi-Z}$ (mesuré par Cook et Raushel ⁵)	$I_{\phi-Z}$ (calculé par régression)	Écart entre $I_{\phi-Z}$ mes. et $I_{\phi-Z}$ calc.
Z = CH ₃	800	800.6	-0.6
F	680	677.7	2.3
Cl	886	886.5	-0.5
Br	986	984.3	1.7
I	1109	1105.1	3.9
OCH ₃	930	923.5	6.5
CN	971	976.7	-5.7
NO ₂	1092	1091.5	0.5
NH ₂	972	977.1	-5.1
CHO	969	973.3	-4.3
CH ₂ OH	1013	1017.1	-4.1
COCH ₃	1069	1063.5	5.5

La relation 10 et la définition de l'incrément de fonction δI_Z (Bibl. 17) conduisent immédiatement à la relation

$$\delta I_Z (R, \varphi, T_1) = I_{RZ} - I_{RH} = \alpha_3 \log t'_{z_0} (R, Z, \varphi, T_2) \quad (11)$$

avec $\alpha_3 = \alpha'_1 \alpha_2$.

Celle-ci nous permet de confronter nos mesures à celles de West et Hall⁶ (Tableau XIII).

TABLEAU XIII

APPLICATION DE LA RELATION 11 AUX DONNÉES DE WEST ET HALL⁶

Caractéristiques des colonnes: West et Hall⁶; support. Gas-Chrom. Q; taux d'imprégnation, 10%; longueur, 6 ft. Ce travail; support. Varaport 30; taux d'imprégnation, 10%; longueur, 10 ft. R = ϕ et Z = CH₃, Cl, Br, OCH₃, CN, NO₂, NH₂, COCH₃, I.

φ	T_1/T_2 (°C)	α_3	r	σ_e	Nombre de points
ApL	100/170	381.2	0.9995	9.8	9
SE-30	100/170	471.1	0.9994	10	9

On observe une excellente corrélation bien que les auteurs opèrent non seulement avec un support très différent du notre, Gas-Chrom Q, mais également dans un isotherme différent, et avec une longueur de colonne différente.

Intervention simultanée des variables φ et T. La relation générale 5 [Gr_1 (Sq, Z, φ_1 , T_1) = αGr_2 (Sq, Z, φ_2 , T_2) + β] est en fait une conséquence des approches des types précédents, et montre qu'il est possible de comparer des données de rétention obtenues à des températures quelconques, à partir de plusieurs phases stationnaires ressortant de la même classe taxonomique et quelle que soit la forme sous laquelle on exprime les grandeurs de rétention.

Le Tableau XIV résume un certain nombre de régressions que nous avons réalisées entre nos données et celles de Nieuwdorp *et al.*⁷.

TABLEAU XIV

APPLICATION DE LA RELATION 5 AUX DONNÉES DE NIEUWDORP *et al.*⁷

Caractéristiques des colonnes: Nieuwdorp *et al.*⁷; support, Gas-Chrom Z; taux d'imprégnation, 10%; longueur, 2 ou 3 m. Ce travail, support, Varaport 30, taux d'imprégnation, 10%; longueur, 10 ft; log ($t_{\phi H} - t_{CH_4}$) sur NPGS, 0.621; sur DEGS, 0.477; sur ApL: 0.991. Sq = ϕ et Z = H, CH₃, F, Cl, Br, I, OCH₃, CN, NO₂, NH₂, OH.

φ_1/T_1 (°C)	φ_2/T_2 (°C)	α	β	r	σ_e	Nombre de points
PEG 20M/165.5	NPGS/170	1.069	0.3932	0.9924	$6 \cdot 10^{-2}$	11
PEG 20M/165.5	DEGS/170	0.931	0.6272	0.9982	$3 \cdot 10^{-2}$	11
PEG 20M/206	DEGS/170	0.772	0.4863	0.9973	$3 \cdot 10^{-2}$	11
Apiezon M/206	ApL/170	0.832	0.1327	0.9958	$2 \cdot 10^{-2}$	11

Nieuwdorp *et al.*⁷ a déterminé les $\log V_N$ par extrapolation de ses résultats de mesures à dilution infinie. Nos propres données sont obtenues par injection d'une quantité de 1 μl d'une solution benzénique à 25%. Bien qu'il soit probable que l'injection d'une telle quantité puisse affecter les propriétés thermodynamiques d'équilibre à dilution infinie, du fait d'une certaine surcharge de la colonne, cela n'affecte en rien la qualité des régressions.

CONCLUSION

Dans la présent travail, nous avons cherché à examiner sous l'angle des traitements statistiques les valeurs de rétention d'un grand nombre de substances benzéniques. En particulier à partir des données concernant seize dérivés monofonctionnels, nous avons appliqué les méthodes taxonomiques d'agrégation. Il s'agit là de méthodes standards, c'est à dire qui n'ont pas reçu une adaptation particulière à telle ou telle discipline et dont la validation se justifie a posteriori par le fait que l'on recoupe un certain nombre de résultats connus antérieurement. Les résultats complémentaires obtenus grâce à elles acquièrent ainsi une crédibilité scientifique réelle. Dans le présent cas, nous avons bien retrouvé la subdivision classique des phases stationnaires en phases "polaires" et "apolaires", mais nous observons en outre l'existence d'une classe particulière de phases, celle des macromolécules polyfluorées. Une telle répartition des phases stationnaires en trois catégories avait déjà été présentée par Rohrschneider¹⁸ lors de ses travaux sur la prévision des temps de rétention.

La relation générale que nous mettons en évidence [Gr_1 (Sq, Z, φ_1 , T_1) = αGr_2 (Sq, Z, φ_2 , T_2) + β] applicable dans le cas où les deux phases stationnaires φ_1 et φ_2 appartiennent à la même classe taxonomique devrait permettre de simplifier la tâche du chromatographe de laboratoire. En effet, grâce à elle, il lui devient possible (a) d'une part de confronter valablement ses propres résultats à ceux d'autres chercheurs, résultats obtenus éventuellement dans des conditions expérimentales très différentes; (b) et d'autre part de réaliser des prévisions de comportements chromatographiques grâce à la préférence sur d'autres phases stationnaires des résultats expérimentaux acquis sur une première ressortant de la même classe taxonomique.

En définitive, même si elle semble inattendue, compte-tenu de la complexité du phénomène de chromatographie et des mécanismes composites (mixed mechanisms) qui le régissent et qui coexistent, l'existence de telles relations affines entre des séries de données, obtenues dans des conditions de travail très différentes, est réconfortante et devrait donner lieu à de nombreux développements.

RÉSUMÉ

Pour un ensemble de phases stationnaires les temps de rétention de près de 140 dérivés mono- et polysubstitués du benzène ont été déterminés dans des conditions isothermes.

Les méthodes taxonomiques d'agrégation appliquées aux données ainsi obtenues permettent de classer les phases stationnaires en fonction d'un indice de ressemblance et d'un critère d'agrégation. Le dendrogramme résultant permet de distinguer trois groupes de phases (polaires, apolaires et polyfluorées).

A partir des grandeurs de rétention relative à deux phases φ_1 et φ_2 les auteurs

mettent en évidence une relation affine chaque fois que les deux phases appartiennent au même groupe taxonomique. Cette relation:

$$\log t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_1, T) = a \log t'_{z_0}(\phi, Z, \varphi_2, T) + b$$

peut être considérée comme un modèle général, applicable à l'ensemble des dérivés mono- et polysubstitués du benzène ayant fait l'objet de la présente étude. (Les coefficients a et b , constants par rapport à Z , sont fonction de ϕ , φ_1 , φ_2 et T).

La diversité des conditions expérimentales dans la détermination des données de rétention nous a conduit à faire une mise au point générale entre les diverses expressions des grandeurs de rétention, en étudiant simultanément les effets de la température T et/ou ceux de la nature de la phase stationnaire φ . Dans ce cas, et quelle que soit la nature de la grandeur de rétention, nous obtenons une relation affine

$$\text{Gr}_1(\text{Sq}, Z, \varphi_1, T_1) = \alpha \text{Gr}_2(\text{Sq}, Z, \varphi_2, T_2) + \beta$$

dans laquelle Gr_1 et Gr_2 représentent indifféremment des indices de rétention, des logarithmes de volumes de rétention ou de temps réduits, et Sq le squelette carboné de la molécule porteur de la fonction Z .

Une telle relation permet de comparer des résultats interlaboratoires. C'est ainsi que pour des phases appartenant à la même classe taxonomique et bien que les caractéristiques des colonnes soient peu voisines et les conditions expérimentales différentes, nous obtenons des relations affines très satisfaisantes entre nos propres données exprimées en logarithme de temps réduit et celles existant dans la littérature exprimées soit en indices, soit en logarithme de volumes de rétention.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 149; 110 (1975) 7 et 110 (1975) 13.
- 2 J. K. Haken, A. Nguyen et M. S. Wainwright, *J. Chromatogr.*, 179 (1979) 75.
- 3 B. L. Karger, Y. Elmehrik et W. Andrade, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 209.
- 4 M. Kremser, M. Jernejčič et L. Premru, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 129.
- 5 L. E. Cook et F. M. Raushel, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 556.
- 6 S. D. West and R. C. Hall, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 5.
- 7 G. H. E. Nieuwdorp, C. L. de Ligny et N. G. van der Veen, *J. Chromatogr.*, 154 (1978) 133.
- 8 J. Grzybowski, H. Lamparczyk, A. Nasal et A. Radecki, *J. Chromatogr.*, 196 (1980) 217.
- 9 P. H. Sneath et R. R. Sokal, dans W. H. Freeman (Rédacteur), *Numerical Taxonomy*, San Francisco, 1973.
- 10 W. J. Dixon (Rédacteur). *Biomedical Computer Programs*. University of California Press, Berkeley, Los Angeles, 1975.
- 11 R. C. Denney, *A Dictionary of Chromatography*, MacMillan, London, 1976.
- 12 E. Sz. Kovats, *Advan. Chromatogr.*, 11 (1965) 229.
- 13 M. B. Evans, *J. Chromatogr.*, 12 (1963) 2.
- 14 W. O. McReynolds, *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts Company, Evanston, IL, 1966.
- 15 J. K. Haken, *Advan. Chromatogr.*, 14 (1976) 367.
- 16 A. T. James et A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- 17 P. A. T. Swoboda, dans M. van Swaay (Rédacteur), *Gas Chromatography 1962*, Butterworths, London, p. 273.
- 18 L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 1.