Comparaison des indices de rétention des étalons calculés selon deux méthodes (application aux huiles essentielles)

Naima Benchikha
Centre Universitaire El Oued.

Pr. Fayçal Djazi
Université de biskra

ملخص :

استعمال طريقتين والمقارنة بينهما في حساب Ip لمركبات الزيوت الأساسية

استعمال طريقتين لحساب العامل الكروماتوقرافي لمركبات الزيوت أساسية **Ip** :

العوامل **Ip** المحسوبة حسب البرمجة الحرارية أعطت نتائج جيدة خلال تحديد أو تعين المركبات . العوامل **Ip** للمركبات التقنية تختلف من مخبر إلي أخر وهذا باستعمال نفس طريقة الحساب بمعني معادلة **VAN DEN DOOL** لذلك لجانا إلى معادلة ثانية وهي معادلة **GOLOVNYA** لإعادة حساب هذه العوامل **Ip** ومعادلتها مع المحسوبة .

Résumé

Les indices calculés en programmation de température se sont révélés être le plus efficace lors de l'identification de leurs constituants. Néanmoins, les valeurs des indices de rétention des étalons purs différents d'un laboratoire a un
Autre et cela en utilisant la même équation de Ven Den Dool et kratz. Nous nous sommes proposés d'utiliser une seconde équation, proposé par Golovnya, pour recalculer ces indices et de les comparer avec ceux obtenus précédemment.
Mots clés: indice de rétention, huile essentielle, équation de Golovnya.

-I- Introduction

Lors de l'étude des HE par la CPG un problème se pose le choix du procédé le plus approprié a mettre en œuvre ainsi que les conditions opératoires les plus adéquates.

Le choix de la phase stationnaire est primordiale : c'est le principale facteur intervenant dans la séparation et il dépend du mélange a analyser.

En général on peut schématiser le problème en disant que la polarité de la phase doit correspondre à celle des produits considérés [1] .

Ainsi pour un échantillon contenant des composés peu polaires, une phase apolaire est tout indiquée et inversement

Pour un mélange d'hydrocarbures terpénique un température relativement basse (60°-80°) permet une bonne séparation. Les composés polaires, moins volatils nécessitent pour leur élution une température plus élevée.

Lorsqu'on a affaire à un mélange complexe comprenant des constituants a polarité et a volatilité variées l'utilisation de la programmation de température s'impose : ceci consiste a commencer a faible température et à augmenter celle-ci progressivement selon un programme bien choisi [2-3] .

Dans ce cas les substances légères les plus rapides apparaissent à température relativement basse, les substances lourdes, plus lentes, sont accélérées au cour de l'opération.

L'identification des composants des huiles essentielles se fait sur la base de la comparaison des indices de rétention obtenus pour le mélange analysé avec ceux donnés dans la littérature .

Aussi, les indices calculés en programmation de température se sont révélés être le plus efficace lors de l'identification de leurs constituants. Néanmoins, les valeurs des indices de rétention des étalons purs différents d'un laboratoire a un autre et cela en utilisant la même équation de Van Den Dool et Kratz.

Pour recalculer ces indices nous nous sommes proposés d'utiliser une deuxièmes équation proposé par Golovnya et dans un double but de les comparés avec ceux obtenus précédemment .

Toutefois ces valeurs ne sont pas identiques et l'écart peut atteindre même quelques unités voir même des dizaines.

Dans le tableau nous regroupons les valeurs des indices de rétention pour quelques composés sur deux phases de polarités différentes .

Notre objectif est :

- **D'utiliser une nouvelle équation non linéaire à quatre paramètres qui autorise l'extrapolation et l'interpolation des indices de rétention [4]**
- **Avoir plusieurs conditions de programmation**
- **De voir l'avantage de cette nouvelle équation en la comparant par celle de Van Den Dool[5-6]**

Tableau –1- les valeurs d'indices de rétention données dans la littérature pour certains composés

	Polaire			apolaire		
Composé	**I_p A**	**I_p B**	**I_p C**	**I_p A**	**I_p B**	**I_p**
p-cymène	**1257**	**1272**	**1286**	**1010**	**1020**	**1005**
Limonène	**1206**	**1206**	**1220**	**1088**	**1092**	**1028**
Linalyl acétate	**1540**	**1538**	**1544**	**1239**	**1246**	**1242**
αPinène	**1024**	**1039**	**1032**	**927**	**942**	**940**
δTerpinène	**1175**	**1189**	**1210**	**1006**	**-**	**1056**
Trans carvéol	**1811**	**1790**	**1780**	**1198**	**1209**	**1211**
Carvone	**1702**	**1715**	**1698**	**1212**	**1228**	**1263**
Caryophylène oxyde	**1953**	**2000**	**1919**	**1563**	**1576**	**1576**
Myrténol	**1767**	**-**	**1742**	**1179**	**-**	**-**

A : indice donné par Chanégriha [7] **C : indice donné par Davies[9]**
B : indice donné par Baaliouamer[8] **D : indice donné par Benchikha[10]**

-II- Résultats et discussion

En raison des difficultés rencontrés lors de l'identification par GC moyennant les indices de rétention exemple les différences obtenues sur une même phase tableau 1

Afin de remédier a ce problème nous nous sommes proposé d'utiliser une deuxième équation

une nouvelle équation a quatre (04) paramètres afin de remédier a l'écart d'indices.

L'équation autorise l'extrapolation et l'interpolation de l'indice de rétention avec la précision des conditions expérimentales en programmation de température

Pour cela, nous avons opté pour trois conditions de programmation de température, en changeant deux paramètres

1)- 60°(5min) 4°/min 200°(15min)

2)- 70°(5min) 4°/min 200°(15min)

3)- 60°(5min) 8°/min 200°(15min)

sur une colonne capillaire polaire CBWAX 20M : appartient a la série des polyéthylène glycols .

nous avons soumis nos étalons a toutes les conditions expérimentales citées ci-dessus

les résultats sont regroupés dans le tableau2 et le tableau3

en gardant la température initiale constante T_0=60°C nous avons injectés nos huiles essentielles de citron et du lavandin avec des vitesses de programmations différentes c'est à dire à 4°/min et à 8°/min les résultats sont regroupés dans le tableau4 et le tableau5 respectivement .

les indices de rétention sont calculés selon deux équations de Golovnya et celle de Van Den Dool

$$I_p = A_n + B_n t_n' + C_n \ln t_n' + D_n / t_n'$$

Les coefficients A_n, B_n, C_n et D_n sont calculés en utilisant le temps de rétention corrigés t'

Cette nouvelle équation dite de Golovnya est une équation universelle simplifier développé

Pour les calculs des paramètres de rétention d'une série homologue en GC

Les indices de rétention des étalons injectés et les composés identifiés par GC des deux huiles essentielles sont calculés selon les deux équations

Pour cela un mélange d'alcanes est injecté dans les mêmes conditions que les étalons purs

Au regard des résultats nous remarquons que :

La différences d'indices de rétention et ceux publiés est élevés ceci peut être expliqué par :

- **la programmation de température nom parfaitement linéaire en passant d'une expérience a une autre, étant donné que nos échantillons ne sont pas injecté le même jour .**

- **le changement des conditions expérimentales d'un laboratoire a un autre (débit, température de la colonne, vitesse de programmation…)**

vis-à-vis des deux programmations T°=60°C et T°=70°C la différence des indices de retentions calculés selon Golovnya dépasse les trente unité

ainsi on note la différence des indices de rétentions entre ceux calculés selon Van Den Dool et ceux calculés selon Golovnya cela peut être expliqué par les valeurs trouvées, pour ces dernier un système de six équations (système d'équation non linéaire) pour quatre inconnus consiste a soustraire deux équations pour obtenir quatre équations à quatre inconnus.

Chaque fois qu'on change une équation le système change donc les valeurs des paramètres changent.

On note aussi que la différences des indices de rétentions calculés suivant les deux autre programmations appliquées aux deux huiles essentielles.

Exemple a 4°C/min le linalool présente un indice de rétention égale à 1500 alors qu'à 8°C/min est de 1529 et cela selon l'équation de Golovnya , si on passe a l'équation préconisée par la norme AFNOR

Tableau –4- calcul des indices de rétention de l'HE de citron selon Golovnya et Van Den Dool

I_p Selon Golovnya		I_p Selon V .D.D		I_D	Composés
4°	8°	4°	8°		
1075	1090	1080	1070	1083	Camphène
1219	1235	1218	1220	1124	αPinène
1269	1260	1272	1299	1177	Phéllandrène
1200	1201	1201	1212	1206	Limonène
1255	1253	1231	1253	1250	Trans-ocimène
1266	1270	1276	1272	1272	Cymène
1703	1730	1732	1700	1715	Carvone

Tableau-5- calcul des indices de rétention de l'HE du lavandin selon Golovnya et Van Den Dool

I_p Selon Golovnya		I_p Selon V .D.D		I_D	Composés
4°	8°	4°	8°		
1036	1037	1003	1015	1038	βPinène
1077	1070	1070	1089	1083	Camphène
1122	1123	1110	1136	1124	αPinène
1215	1240	1224	1240	1228	1,8cinéole
1244	1253	1248	1259	1251	δterpinène
1500	1529	1501	1523	1506	linalool
1508	1500	1500	1530	1518	Camphor
1530	1511	1530	1548	1538	Linalyl acetate

Tableau-2- Calcul des indices de rétention des étalon purs selon Golovnya

T_0 =60°C		T_0=70°C	Composés
4° /min	8°/min	4°/min	
1076	1080	1079	camphène
1120	1104	1110	αPinène
1167	1171	1167	Phéllandrène
1200	1206	1203	Limonène
1220	1235	1232	1 ,8cinéole
1240	1246	1260	δTerpinène
1260	1278	1267	p-cymène
1500	1510	1503	Camphor
1535	1539	1540	Linalyl acétate
1700	1725	1710	Carvone

Tableau-3- Calcul des indices de rétention des étalon purs selon Van Den Dool

T_0 =60°C		T_0=70°C	Composés
4° /min	8°/min	4°/min	
1080	1080	1182	Camphène
1122	1111	1115	αPinène
1170	1175	1169	Phéllandrène
1205	1206	1206	Limonène
1225	1230	1229	1 ,8cinéole
1245	1250	1253	δTerpinène
1270	1280	1274	p-cymène
1515	1520	1509	Camphor
1532	1536	1530	Linalyl acétate
1703	1720	1712	Carvone

nous remarquons que le δ terpinène à un indice de rétention prés de 1248 à 4°C/min par contre à 8°C /min est de 1259 .

On note aussi que la différences des indices de rétention des étalons purs et ceux publiés n'est pas importante, mais elle arrive a 10 unité pour le limonène,

Les deux chromatogrammes des deux huiles présentent peu de pics avec un pic de concentration importante de l'huile essentielle de citron à 80% (limonène)

et de deux pics pour celle du lavandin a une concentration de 45% pour le linalool et 20%pour le linayl acétate.

-III-Conclusion

Les résultats obtenus justifient la recommandation de cette équation a quatre paramètres pour le calcul des indices de rétention en programmation de température

Son avantage a été démontré quand quelques membres de n-alcanes d'une série homologue manquent

Cette équation autorise l'extrapolation et le calcul de l'interpolation des valeurs de I_p avec précision expérimentale

Les coefficients de l'équation sont calculés en ajustant les temps de rétention

Il est préférable d'utiliser plusieurs programmations, dans notre cas nous avons fait varier que la température initiale et la vitesse de programmation

Cette étude devrait être complétée par le changement d'autre paramètres tels que la longueur de la colonne

Ainsi que pour une série de n-alcanes non complète les valeurs des indices de rétentions ne seront pas les mèmes calculés pour une série de n-alcanes complète. Ou étendre cette investigation a une colonne apolaire.

-IV- Partie expérimentale

Appareil Shimadzu GC-14B
Colonne capillaire polaire CB Wax 20M
Dimensions : 50mX 0 .32mm
Gaz vecteur : Azote
Débit :41cm/s
Détecteur a ionisation de flamme
Température injecteur : 180C°
Température détecteur : 220C°
Température de la colonne :

1)- 60°(5min) 4°/min 200°(15min)
2)- 70°(5min) 4°/min 200°(15min)
3)- 60°(5min) 8°/min 200°(15min)

-V-Références

1)- A.M.Humphrey, Flavour.Ind, 1970, 1(3), 163
2)- J,Griffiths, D.James, C.Phillips, Analyst, 1952, 77, 597
3)-I.Waginnaire, Gattefossé. S.F.P.A.Bull.Tech., 1968, 63, 58
4)- Rimma.V.Golovnya, L.A.Syomina, and A.Samosenko, J.High Resol.Chromatgr.,Vol 20, 1997, 611-614.
5)- H.Van Den Dool, P.D.Kratz,1963, J.Chromathogr, 11, 453.
6)-H.Van.Den.dool, 1974, Thèse de doctorat, Rotterdam
7)-N.Chanegriha, Thèse de magister,1991.
8)-A.baalioumer, Thèse de doctorat, 1978.
9)-W.G.Jennings, 1980, Gas Chromatography with glass capillary columns, 2nd ed., academic press, New York.
10)-N.Benchikha, thèse de magister, 2000.