

Calculs en chromatographie

Méthode de la normalisation interne	1
Coefficient de réponse massique relatif	1
Calcul des pourcentages massiques.....	2
Calcul des pourcentages molaires	3
Exemple d'analyse CPG d'une substitution compétitive d'ions chlorure et bromure sur le butanol.....	5
1. Calcul des facteurs de réponses.....	5
2. Calcul des pourcentages massiques dans l'échantillon	6
3. Calcul des pourcentages molaires dans l'échantillon.....	6
Conclusion sur la méthode	7
Méthode de l'étalon interne.....	8
Coefficient de réponse relatif du produit par rapport à l'étalon.....	8
Calcul des pourcentages massiques.....	8
Exemple d'analyse en CLHP de la réduction du benzile en hydrobenzoïne	9
Préparation de l'étalon	9
Préparation de l'échantillon	10

Méthode de la normalisation interne

La méthode de la normalisation interne implique d'avoir identifié tous les constituants présents sur le chromatogramme, ici P, le produit et I₁ et I₂, deux autres constituants (reste de réactif, sous-produit identifié etc.). Dans le cadre d'une CPG, nous considérons ici que l'injection se fait **sans solvant** ou que le « délais de solvant » permet de ne pas tenir compte de sa surface. Un **étalon** constitué d'une quantité connue de chacun des produits et autres constituants doit être réalisé. On se base sur la **relation de proportionnalité masse / surface**¹ des pics chromatographiques :

$$m = k.A.$$

Le coefficient de proportionnalité k est appelé **coefficient de réponse absolu** du composé au système chromatographique (ensemble appareil - détecteur).

Coefficient de réponse massique relatif

Dans l'étalon (noté ^{et}) : $m_p^{et} = k_p.A_p^{et}$.

Les mêmes équations s'appliquent à I₁ et I₂ : $m_{I_i}^{et} = k_{I_i}.A_{I_i}^{et}$.

¹ Notons que cette relation de proportionnalité n'est pas applicable systématiquement mais doit être validée sur l'appareil utilisé. Elle dépend notamment du type de détection.

On calcule les **coefficients de réponse relatif massique** d'un constituant I_i par rapport au produit P :

$$K_{I_i/P} = \frac{k_{I_i}}{k_P}$$

Or :

$$k_{I_i} = \frac{m_{I_i}^{et}}{A_{I_i}^{et}} \text{ et } k_P = \frac{m_P^{et}}{A_P^{et}}$$

On en déduit que :

$$K_{I_i/P} = \frac{m_{I_i}^{et}}{m_P^{et}} \cdot \frac{A_P^{et}}{A_{I_i}^{et}}$$

Il est souvent plus aisé de travailler avec les pourcentages. Le pourcentage massique en produit est : $\%m_P^{et} = \frac{m_P^{et}}{m_T^{et}}$ avec $m_T^{et} = m_P^{et} + m_{I_1}^{et} + m_{I_2}^{et}$. Idem avec les surfaces : $\%A_P^{et} = \frac{A_P^{et}}{A_T^{et}}$ avec $A_T^{et} = A_P^{et} + A_{I_1}^{et} + A_{I_2}^{et}$. Donc :

$$K_{I_i/P} = \frac{m_{I_i}^{et}}{m_P^{et}} \cdot \frac{m_T^{et}}{m_T^{et}} \cdot \frac{A_P^{et}}{A_{I_i}^{et}} \cdot \frac{A_T^{et}}{A_T^{et}} = \frac{m_{I_i}^{et}}{m_T^{et}} \cdot \frac{m_T^{et}}{m_P^{et}} \cdot \frac{A_P^{et}}{A_T^{et}} \cdot \frac{A_T^{et}}{A_{I_i}^{et}}$$

soit :

$$K_{I_i/P} = \frac{\%m_{I_i}^{et}}{\%m_P^{et}} \cdot \frac{\%A_P^{et}}{\%A_{I_i}^{et}}$$

Coefficient de réponse massique relatif de I_i par rapport à P

L'intérêt d'utiliser les coefficients de réponses relatifs est que l'on peut les considérer comme constants entre l'étalon et l'échantillon : en effet, toute variation du système chromatographique entraîne une perturbation du même ordre sur la réponse de tous les composés².

Calcul des pourcentages massiques

Par conséquent, dans l'**échantillon**, en l'absence de produits inconnus, le pourcentage massique du produit P est :

$$\%m_P = \frac{m_P}{m_T} = \frac{m_P}{m_P + m_{I_1} + m_{I_2}}$$

En utilisant la relation de proportionnalité masse / surface :

$$\%m_P = \frac{m_P}{m_P + m_{I_1} + m_{I_2}} = \frac{k_P \cdot A_P}{k_P \cdot A_P + k_{I_1} \cdot A_{I_1} + k_{I_2} \cdot A_{I_2}}$$

On divise par k_P :

$$\%m_P = \frac{k_P \cdot A_P}{k_P \cdot A_P + k_{I_1} \cdot A_{I_1} + k_{I_2} \cdot A_{I_2}} = \frac{A_P}{A_P + \frac{k_{I_1}}{k_P} \cdot A_{I_1} + \frac{k_{I_2}}{k_P} \cdot A_{I_2}}$$

On divise par l'aire totale A_T :

² Ce qui n'est vrai que si les pourcentages de l'étalon et de l'échantillon sont du même ordre de grandeur.

$$\%m_P = \frac{A_P}{A_P + \frac{k_{I_1}}{k_P} \cdot A_{I_1} + \frac{k_{I_2}}{k_P} \cdot A_{I_2}} = \frac{\frac{A_P}{A_T}}{\frac{A_P}{A_T} + \frac{k_{I_1}}{k_P} \cdot \frac{A_{I_1}}{A_T} + \frac{k_{I_2}}{k_P} \cdot \frac{A_{I_2}}{A_T}} = \frac{\%A_P}{\%A_P + \frac{k_{I_1}}{k_P} \cdot \%A_{I_1} + \frac{k_{I_2}}{k_P} \cdot \%A_{I_2}}$$

En utilisant les coefficients de réponse massique $K_{I_i/P}$:

$$\%m_P = \frac{\%A_P}{\%A_P + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2}}$$

De façon générale, pour n constituants connus :

$$\%m_P = \frac{\%A_P}{\%A_P + \sum_i K_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}$$

De façon à faciliter les calculs, et garder le même dénominateur que nous noterons :

$$D_m = \%A_P + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2}$$

L'expression précédente devient alors :

$$\%m_P = \frac{\%A_P}{D_m}$$

Le pourcentage massique des composés I_i , $\%m_{I_i}$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\%m_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \times \%A_{I_i}}{\%A_P + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2}} = \frac{K_{I_i/P} \times \%A_{I_i}}{D_m}$$

Si dans l'échantillon figure un ou plusieurs produits inconnus, on peut utiliser comme **coefficient de réponse arbitraire 1**⁽³⁾ :

$$\%m_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}{\%A_P + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

Calcul des pourcentages molaires

Le calcul des pourcentages molaires se fait selon :

$$\%n_P = \frac{n_P}{n_T} = \frac{n_P}{n_P + n_{I_1} + n_{I_2}} = \frac{\frac{m_P}{M_P}}{\frac{m_P}{M_P} + \frac{m_{I_1}}{M_{I_1}} + \frac{m_{I_2}}{M_{I_2}}} = \frac{m_P}{m_P + m_{I_1} \frac{M_P}{M_{I_1}} + m_{I_2} \frac{M_P}{M_{I_2}}}$$

³ Dans la plupart des situations, ce coefficient arbitraire ne fait pas varier de façon significative les résultats dans la limite de la précision de cette technique.

En utilisant la relation de proportionnalité masse / surface , en divisant par k_p et en divisant par l'aire totale A_T :

$$\%n_p = \frac{m_p}{m_p + m_{I_1} \frac{M_p}{M_{I_1}} + m_{I_2} \frac{M_p}{M_{I_2}}} = \frac{\%A_p}{\%A_p + K_{I_1/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_1}} \%A_{I_1} + K_{I_1/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_2}} \%A_{I_2}}$$

Pour un composé I_i :

$$\%n_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_i}} \%A_{I_i}}{\%A_p + K_{I_1/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_1}} \%A_{I_1} + K_{I_1/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_2}} \%A_{I_2}}$$

De façon générale, si dans l'échantillon figure un ou plusieurs produits inconnus, on peut utiliser comme **coefficient de réponse arbitraire 1** et comme **masse molaire arbitraire M_p** :

$$\%n_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_i}} \%A_{I_i}}{\%A_p + \sum_i K_{I_i/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_i}} \%A_{I_i} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

Il est également envisageable de calculer les coefficients de réponse molaires :

$$K^n_{I_i/P} = K_{I_i/P} \cdot \frac{M_p}{M_{I_i}}$$

Le pourcentage molaire devient alors :

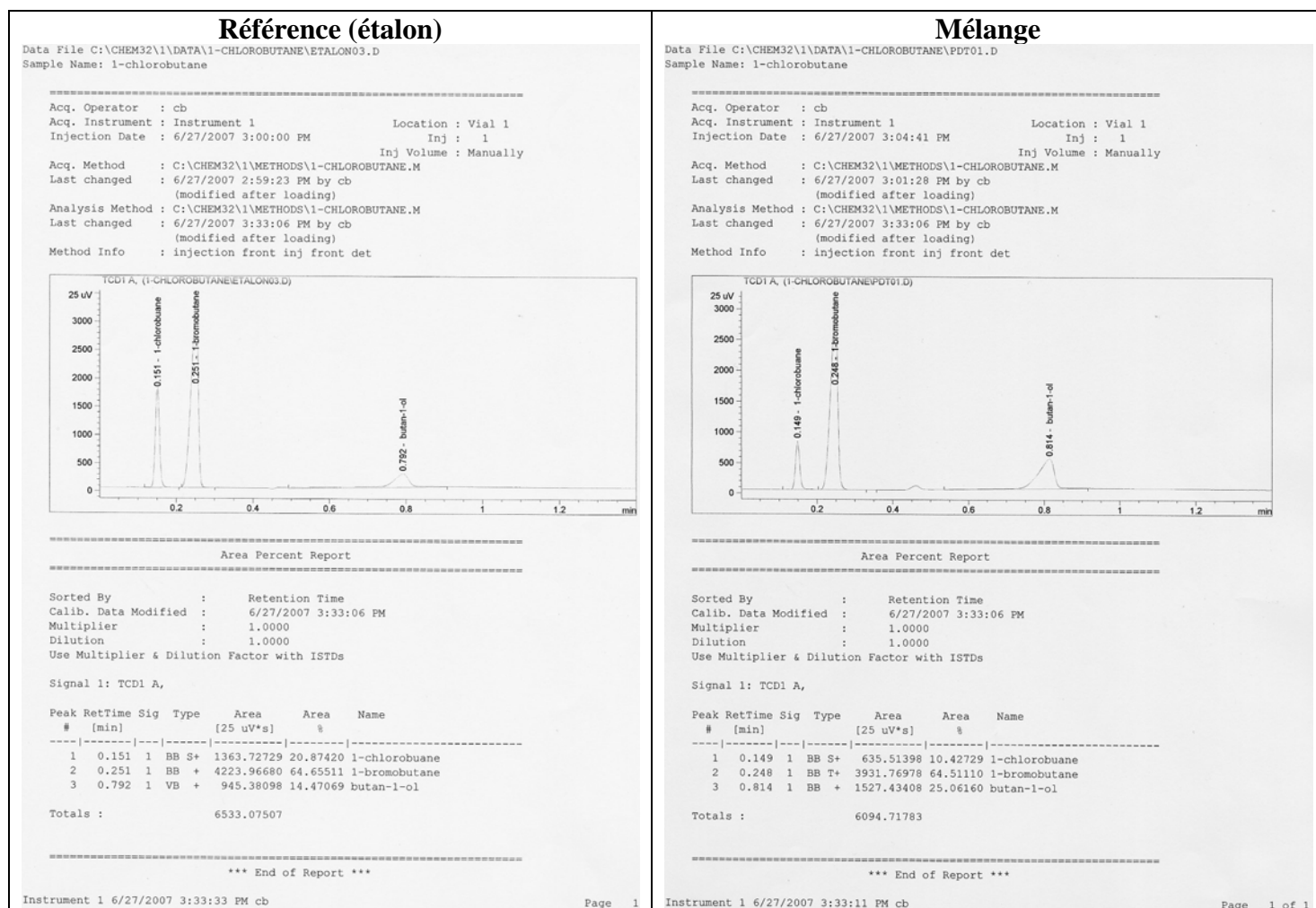
$$\%n_{I_i} = \frac{K^n_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}{\%A_p + \sum_i K^n_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

On notera la similitude des expressions :

$$\%m_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}{\%A_p + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

$$\%n_{I_i} = \frac{K^n_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}{\%A_p + \sum_i K^n_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

Exemple d'analyse CPG d'une substitution compétitive d'ions chlorure et bromure sur le butanol



Etalon			
	BuCl	BuBr	BuOH
m_i / mg	206,9	857,1	76,5
$\%m_i$	18,1	75,2	6,7
$\%A_i$	20,87	64,66	14,47

Echantillon					
	BuCl	BuBr	BuOH	Impureté(s)	somme
$\%A_i$	10,43	64,51	25,06	0	100,0

1. Calcul des facteurs de réponses

On prend comme référence, arbitrairement, BuOH :

$$K_{BuBr/BuOH} = \frac{\%m_{BuBr}^{et} \cdot \%A_{BuOH}^{et}}{\%m_{BuOH}^{et} \cdot \%A_{BuBr}^{et}} = \frac{75,2}{6,7} \times \frac{14,47}{64,66} = 2,51$$

$$K_{\text{BuCl/BuOH}} = \frac{\%m_{\text{BuCl}}^{\text{et}}}{\%m_{\text{BuOH}}^{\text{et}}} \cdot \frac{\%A_{\text{BuOH}}^{\text{et}}}{\%A_{\text{BuCl}}^{\text{et}}} = \frac{18,1}{6,7} \times \frac{14,47}{20,87} = 1,88$$

2. Calcul des pourcentages massiques dans l'échantillon

L'équation est :

$$\%m_{I_i} = \frac{K_{I_i/P} \cdot \%A_{I_i}}{\%A_P + K_{I_1/P} \cdot \%A_{I_1} + K_{I_2/P} \cdot \%A_{I_2} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

On calcule : $D_m = \%A_{\text{BuOH}} + K_{\text{BuBr/BuOH}} \cdot \%A_{\text{BuBr}} + K_{\text{BuCl/BuOH}} \cdot \%A_{\text{BuCl}} + \%A_{\text{Produits inconnus}}$

$$D_m = 25,06 + 2,51 \times 64,51 + 1,88 \times 10,43 + 0 = 206,4$$

Pour le chlorobutane : $\%m_{\text{BuCl}} = \frac{K_{\text{BuCl/BuOH}} \cdot \%A_{\text{BuCl}}}{D_m} = \frac{1,88 \times 10,43}{206,4} = 9,5\%$

Pour le bromobutane : $\%m_{\text{BuBr}} = \frac{K_{\text{BuBr/BuOH}} \cdot \%A_{\text{BuBr}}}{D_m} = \frac{2,51 \times 64,51}{206,4} = 78,4\%$

Pour le butanol : $\%m_{\text{BuOH}} = \frac{K_{\text{BuOH/BuOH}} \cdot \%A_{\text{BuOH}}}{D_m} = \frac{1 \times 25,1}{206,4} = 12,1\%$

3. Calcul des pourcentages molaires dans l'échantillon

L'équation est :

$$\%n_{I_i} = \frac{K_{I_i/P}^n \cdot \%A_{I_i}}{\%A_P + \sum_i K_{I_i/P}^n \cdot \%A_{I_i} + \%A_{\text{Produits inconnus}}}$$

On calcule : $D_n = \%A_{\text{BuOH}} + K_{\text{BuBr/BuOH}}^n \cdot \%A_{\text{BuBr}} + K_{\text{BuCl/BuOH}}^n \cdot \%A_{\text{BuCl}} + \%A_{\text{Produits inconnus}}$

Avec :

$$K_{I_i/P}^n = K_{I_i/P} \cdot \frac{M_P}{M_{I_i}}$$

Pour le chlorobutane : $K_{\text{BuCl/BuOH}}^n = K_{\text{BuCl/BuOH}} \cdot \frac{M_{\text{BuOH}}}{M_{\text{BuCl}}} = 1,50$

Pour le bromobutane : $K_{\text{BuBr/BuOH}}^n = K_{\text{BuBr/BuOH}} \cdot \frac{M_{\text{BuOH}}}{M_{\text{BuBr}}} = 1,36$

Donc : $D_n = 25,1 + 1,36 \times 64,51 + 1,50 \times 10,43 + 0 = 128,2$

$$\text{Pour le chlorobutane : } \%n_{\text{BuCl}} = \frac{K_{\text{BuCl/BuOH}}^n \times \%A_{\text{BuCl}}}{D_n} = \frac{1,50 \times 10,43}{128,2} = 12,2\%$$

$$\text{Pour le bromobutane : } \%n_{\text{BuBr}} = \frac{K_{\text{BuBr/BuOH}}^n \times \%A_{\text{BuBr}}}{D_n} = \frac{1,36 \times 64,51}{128,2} = 68,2\%$$

$$\text{Pour le butanol : } \%n_{\text{BuOH}} = \frac{1 \times \%A_{\text{BuOH}}}{D_n} = \frac{25,1}{128,2} = 19,5\%$$

	BuOH	BuCl	BuBr
$\%A_i$	25,06	10,43	64,51
$\%m_i$	12,1	9,5	78,4
$\%n_i$	19,5	12,2	68,2

Conclusion sur la méthode

Rappelons qu'étant donné la précision de la technique (entre 2 et 5%), les pourcentages de l'expression finale des résultats sont arrondis au % le plus proche.

Notons que lorsqu'un produit est en grand excès par rapport à un autre (plus d'un facteur 10), les pourcentages massiques et surfaciques, compte-tenu de la précision de la technique, sont assimilables. Il n'est donc souvent pas nécessaire de faire des calculs qui au bilan ne servent à rien, mais encore faut-il vérifier préalablement qu'ils sont inutiles...

L'ensemble de ces calculs ont été réalisés à l'aide de la feuille de calcul jointe :

Calculs par la méthode de la normalisation interne

Feuille prévue pour quatre composés + impuretés

ETALON	BuOH	BuCl	BuBr		
M/ g.mol ⁻¹	74,1	92,6	137	1	Mettre 1 si pas de composé
m _{étalon} / mg	76,5	206,9	867	0	Mettre 0 si pas de composé
A ou %A	14,5	20,87	64,7	0	Mettre 0 si pas de composé
%A	14,5	20,9	64,7	0,0	
%m	6,7	18,1	75,2	0,0	
%n	10,8	23,5	65,7	0,0	
K ^m _{i/i}	1,00	1,88	2,51	1,00	
K ⁿ _{i/i}	1,00	1,50	1,36	1,00	

Note	A ou % A			Impureté(s)	Somme	%m				Somme	%n				Somme
	BuOH	BuCl	BuBr			BuOH	BuCl	BuBr	BuOH		BuCl	BuBr			
NOM	25,1	10,43	64,5	0	100,0	12,1	9,5	78,4	0,0	100,0	19,5	12,2	68,2	0,0	100,0

Méthode de l'étalon interne

Avec la méthode de l'étalon interne, l'analyse quantitative peut être faite en solution diluée et présence de produits inconnus. La seule contrainte consiste à préparer une solution de référence (ou **étalon**) constituée du produit à analyser et d'une quantité connue d'un étalon interne. Cet étalon interne est un composé initialement absent de l'échantillon à analyser, qui a une structure et des propriétés physico-chimiques proches du composé dont on veut déterminer la concentration.

Dans un premier temps, on analyse une solution contenant l'étalon et le composé voulu en quantité connues (appelée solution étalon ou étalon). Dans un second temps, on réalise l'analyse de l'échantillon dans lequel on a ajouté une quantité connue d'étalon⁴.

Les calculs sont basés sur la **relation de proportionnalité masse / surface** des pics chromatographiques⁵. Dans l'étalon (noté et) constitué du produit à analyser (noté P) et de l'étalon interne (noté E) :

$$m_P^{et} = k_P \cdot A_P^{et} \quad \text{et} \quad m_E^{et} = k_E \cdot A_E^{et}.$$

Coefficient de réponse relatif du produit par rapport à l'étalon

On exprime⁶ le **coefficient de réponse relatif du produit par rapport à l'étalon** :

$$K_{P/E} = \frac{k_P}{k_E} = \frac{m_P^{et}}{m_E^{et}} \cdot \frac{A_E^{et}}{A_P^{et}}.$$

Calcul des pourcentages massiques

Il est préférable de travailler avec les pourcentages. Les pourcentages massiques et surfaciques sont :

$$\%_i^{et} = \frac{m_i^{et}}{m_T^{et}} \quad \text{et} \quad \%A_i^{et} = \frac{A_i^{et}}{A_T^{et}},$$

donc :

$$K_{P/E} = \frac{\%m_P^{et}}{\%m_E^{et}} \cdot \frac{\%A_E^{et}}{\%A_P^{et}}$$

Souvent cette méthode est utilisée en solution où il est plus commode de travailler avec les concentrations massiques. Comme : $\rho_i = \frac{m_i}{V_S}$, on en déduit :

$$K_{P/E} = \frac{\rho_P^{et}}{\rho_E^{et}} \cdot \frac{\%A_E^{et}}{\%A_P^{et}}$$

⁴ C'est bien souvent la même que dans la solution étalon, mais ce n'est pas obligatoire.

⁵ Notons que cette relation de proportionnalité n'est pas applicable systématiquement mais doit être validée par un test de linéarité.

⁶ Son calcul n'est pas nécessaire.

Préparation de l'échantillon

Pour l'échantillon, chaque étudiant dissolvait ~100 mg de son solide dans une fiole de 20 mL pour préparer sa fiole « mère ». La fiole « fille » était préparée en dissolvant 40 μ L de sa fiole « mère » et 40 μ L de la fiole mère ② dans une fiole jaugée de 20 mL (qsp éluant). Cette solution, après homogénéisation, était injectée en CLHP.

Exemple de résultats :	paracétamol :	A = 63,92 %,
	benzoïne :	A = 0 %,
	benzile :	A = 0 %,
	hydrobenzoïne :	A = 36,08 %.

(1) : Le calcul de la concentration massique en hydrobenzoïne se fait à l'aide de l'équation

$$\rho_{\text{Hydrobenzoïne}} = \rho_{\text{Hydrobenzoïne}}^{\text{étalon}} \cdot \frac{\%A_{\text{Paracétamol}}^{\text{étalon}}}{\%A_{\text{Hydrobenzoïne}}^{\text{étalon}}} \cdot \frac{\%A_{\text{Hydrobenzoïne}}}{\%A_{\text{Paracétamol}}}$$

Or :

$$\rho_{\text{Hydrobenzoïne}}^{\text{étalon}} = \frac{m_{\text{Hydrobenzoïne}}}{V_{\text{fiole mère}}} \cdot \frac{E_{\text{solution mère}}}{V_{\text{fiole fille}}} = \frac{102 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}}$$

Donc :

$$\rho_{\text{hydrobenzoïne}} = \left(\frac{102 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{40 \cdot 10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot \frac{29,25}{17,71} \cdot \frac{36,08}{63,92} = 9,51 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse d'hydrobenzoïne contenue dans l'échantillon est donc :

$$m_{\text{hydrobenzoïne}} = \rho_{\text{hydrobenzoïne}} \cdot V = 9,51 \cdot 10^{-3} \times \frac{20 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-6}} \times 20 \cdot 10^{-3} = 95,1 \text{ mg}$$

Or la masse pesée était de 101,7 mg. Le rendement CLHP est :

$$\tau_{\text{CLHP}} = \frac{95,1}{101,7} = 93,5 \%$$

La synthèse réalisée à partir de 512 mg de benzile a donné 443 mg de solide. Le rendement de la synthèse est :

$$\tau_{\text{synthèse}} = \frac{443}{512} \cdot \frac{214,2}{210,2} = 88,2 \%$$

Le rendement en hydrobenzoïne est :

$$\tau_{\text{hydrobenzoïne}} = \tau_{\text{synthèse}} \times \tau_{\text{CLHP}} = 0,935 \times 0,882 = 82,4 \%$$

L'ensemble de ces calculs ont été réalisés à l'aide de la feuille de calcul jointe :

Dosage par la méthode de l'étalon interne

Fioles étalons

Solution mère			Composé			
Volume fiole	20	mL	m / mg	ρ / g.L ⁻¹		
			Hydrobenzoïne	102,0	5,1	
			Benzoïne	105,9	5,295	
			Benzile	103,7	5,185	
Feuille limitée pour trois composants						

Solution d'étalon interne			Composé			
Volume fiole	20	mL	m / mg	ρ / mg.L ⁻¹		
			Paracétamol	102,50	5,125	

Fiole fille étalon			Composé			
Volume fiole	20	mL	ρ / mg.L ⁻¹	%A		
Volume solution mère	40	μL	Paracétamol	10,25	29,25	
Volume solution d'étalon interne	40	μL	Hydrobenzoïne	10,2	17,71	
			Benzoïne	10,59	20,83	
			Benzile	10,37	33,2	

Fiole échantillon

Fiole mère		
Masse échantillon	101,7	mg
Volume fiole	20	mL

Fiole fille		
Volume fiole	20	mL
Volume solution mère	40	μL
Volume solution d'étalon interne	40	μL

	%A				Somme	ρ / mg.L ⁻¹			m / mg			Rendement			Somme
	Paracétamol	Hydrobenzoïne	Benzoïne	Benzile		Hydrobenzoïne	Benzoïne	Benzile	Hydrobenzoïne	Benzoïne	Benzile	Hydrobenzoïne	Benzoïne	Benzile	
NOM	63,92	36,08	0	0	100	9,51	0,00	0,00	95,1	0,0	0,0	93,5%	0,0%	0,0%	93,5%
NOM	59	33	0	2	94	8,70	0,00	0,29	87,0	0,0	2,9	85,5%	0,0%	2,8%	88,3%
NOM	58	35	0	2	95	9,22	0,00	0,29	92,2	0,0	2,9	90,7%	0,0%	2,8%	93,5%
NOM	57	35	0	2	94	9,22	0,00	0,29	92,2	0,0	2,9	90,7%	0,0%	2,8%	93,5%
NOM	56	35	0	2	93	9,22	0,00	0,29	92,2	0,0	2,9	90,7%	0,0%	2,8%	93,5%
NOM	59	36	2	2	97	9,49	0,47	0,00	94,9	4,7	0,0	93,3%	4,6%	0,0%	97,9%
NOM	58	25	2	12	97	6,59	0,47	1,72	65,9	4,7	17,2	64,8%	4,6%	16,9%	86,2%
NOM	57	26	10	2	95	6,85	2,33	0,29	68,5	23,3	2,9	67,4%	22,9%	2,8%	93,1%
NOM	57	26	9	2	94	6,85	2,09	0,29	68,5	20,9	2,9	67,4%	20,6%	2,8%	90,8%
NOM	57	26	8	2	93	6,85	1,86	0,29	68,5	18,6	2,9	67,4%	18,3%	2,8%	88,5%
NOM	57	26	7	2	92	6,85	1,63	0,29	68,5	16,3	2,9	67,4%	16,0%	2,8%	86,2%
NOM	55	21	8	2	86	5,53	1,86	0,29	55,3	18,6	2,9	54,4%	18,3%	2,8%	75,5%
NOM	54	12	2	12	80	3,16	0,47	1,72	31,6	4,7	17,2	31,1%	4,6%	16,9%	52,5%
NOM	53	12	10	12	87	3,16	2,33	1,72	31,6	23,3	17,2	31,1%	22,9%	16,9%	70,8%
Moyennes	57,461	27,94	3,87	3,733	93	7,36	0,90	0,53	73,6	9,0	5,3	72,4%	8,8%	5,2%	86,5%