

CHROM. 4363

L'EMPLOI D'ORDINATEURS ÉLECTRONIQUES DANS L'ÉLABORATION DE SÉPARATIONS D'IONS INORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

D. L. MASSART

Farmaceutisch Instituut, Vrije Universiteit Brussel, Rooseveltlaan 50, Bruxelles 1050 (Belgique)

J. HOSTE

Instituut Nucleaire Wetenschappen, Proeftuinstraat, Gand (Belgique)

F. GIRARDI, G. GUZZI ET G. DI COLA

Centre Comune de Recherche Euratom, Ispra/Varese (Italie)

ET

G. AUBOUIN ET E. JUNOD

Centre d'Étude Nucléaires de Grenoble, rue des Martyrs 38, Grenoble (France)

(Reçu le 15 septembre 1969)

SUMMARY

The use of computers in the elaboration of separations of inorganic ions by column chromatography

This article describes the use of computers in the elaboration of separations of inorganic ions by ion exchange. The use of computers as an aid in documentation (through the constitution of data and literature reference files) was investigated as well as their use in cases where decisions concerning the techniques to be employed have to be made. The optimisation of separations was also studied.

INTRODUCTION

Il y a une dizaine d'années les données disponibles pour élaborer des séparations d'ions inorganiques par chromatographie sur colonne consistaient en une dizaine de tableaux de constantes de distributions comme ceux de KRAUS ET NELSON¹ et de STRELOW² et en quelques centaines de fiches additionnelles au maximum. Depuis lors une véritable explosion dans le nombre des informations disponibles a eu lieu en partie par l'acceptation comme techniques de valeur des méthodes d'échange d'ions classiques et en partie par le développement de nouvelles méthodes, aussi bien en ce qui concerne les phases mobiles (emploi de milieux aqueux-organiques mixtes et de hautes concentrations en sels ou acides) que les phases stationnaires (échangeurs inorganiques, "reversed phase", échangeurs celluloseux, résines complexantes). Tout ceci a amené trois laboratoires, où l'on emploie fréquemment l'échange d'ions pour un grand nombre d'applications radiochimiques, à collaborer pour étudier la possibilité d'em-

ployer les ordinateurs en premier lieu comme aide dans la documentation et en deuxième lieu pour permettre de prendre des décisions sur les techniques à employer et de les optimiser.

Nous décrirons ci-dessous les travaux réalisés ou en cours dans ces laboratoires. Les informations peuvent être obtenues de trois façons: (1) coefficients de distribution par équilibrage des phases mobiles et liquides (batch experiments) ou par chromatographie sur colonne; (2) pourcentages d'élution ou d'adsorption; (3) séparations décrites dans la littérature.

(1) COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION

A la Section d'Applications des Radioéléments (Département des Radioéléments du C.E.A.) à Grenoble, le premier objectif dont la réalisation est en cours est de constituer sur cartes mécanographiques une bibliothèque des coefficients de distribution entre ions inorganiques et résines organiques du type Dowex 1 et Dowex 50.

On définit un *milieu* par (a) le type de résine (cationique ou anionique); (b) la nature du coefficient de distribution (D_V ou K_d); (c) la nature de la phase mobile (acide inorganique ou organique pur, mélange d'acides, mélanges acides-solvants organiques); (d) un code affecté à cette phase; (e) *l'échelle* des variations de concentration de la phase mobile. Celle-ci est identifiée par: un code concernant les variations de molarité, de pH ou de concentration en volume; et une référence à une table d'échelles. Il a paru utile de diversifier ces échelles pour profiter au maximum des 15 positions disponibles qui définissent par points une "courbe"; (f) la référence bibliographique.

Dans un milieu donné, l'ensemble des courbes concernant les différents ions pour lesquels on dispose de mesures de coefficients de distribution est représenté par un paquet de cartes au format suivant: (i) reprise des codes milieu 1-4 ci-dessus; (ii) le symbole et la valence de l'ion; (iii) une suite de *valeurs des coefficients* correspondant aux différentes positions de l'échelle; (iv) un code numérique, renvoyant à une table des ions, lequel peut être plus commode à manipuler au cours des calculs.

Les valeurs des coefficients sont relevées soit manuellement sur des tableaux publiés tels quels, soit mécanographiquement à partir des graphiques (*cf.* KRAUS ET NELSON¹): une interpolation quadratique ou cubique est effectuée si nécessaire. Les valeurs obtenues sont perforées avec les conventions suivantes: 0 indique une absence de mesure; -1, une hydrolyse partielle; 9999 toute valeur supérieure à ce chiffre (rare); aucune décimale n'est retenue en dessus de 10, une décimale au-dessous.

Quant à l'utilisation de ces données, on peut envisager trois étapes: d'abord opérer une intercomparaison des mesures compilées, une normalisation par exemple des K_d en D_V , ce qui peut amener une certaine expérimentation complémentaire; enfin une édition tenue à jour des résultats.

Dans la perspective des problèmes pratiques de séparations spécifiques ou par groupes, on a commencé à écrire des programmes de classements—dans un milieu donné—par ordre croissant ou décroissant de D_V . On peut aller plus loin en opérant une recherche systématique des sous-ensembles minimum ou maximum comprenant ou excluant l'ion ou les ions considérés, à travers l'ensemble des milieux de la bibliothèque.

Enfin, dans l'optique de la chromatographie, on envisagera des calculs d'une séquence complète de séparation en fixant, par exemple, les dimensions de colonnes et débits d'éluant de l'expérience—ou bien en tenant ces paramètres pour des variables à optimiser.

Une autre alternative a été essayée à l'Institut de Chimie Nucléaire à Gand. L'unité d'information reste la courbe. Toutefois, au lieu de la caractériser par des points fixes on la représente par une équation dont on calcule les paramètres par la méthode des moindres carrés. Comme il s'agit de séparations radiochimiques, il a semblé à l'auteur du programme que seules les séparations rapides étaient intéressantes c'est à dire celles où un élément est retenu ($D_V \geq 10$) et l'autre élué ($D_V \leq 5$).

On divise donc la zone des molarités en zones d'adsorption, d'éluion et de comportement intermédiaire qu'on caractérise par un code chiffré. Pour savoir si deux éléments peuvent être séparés, il suffit de voir pour quelles molarités ces codes sont différents. Ensuite, on peut optimiser en recherchant les molarités pour lesquelles l'éluion est la plus rapide.

Cette méthode possède donc certains avantages pour l'étude d'une séparation de deux éléments. Pour plusieurs éléments et pour la constitution d'une bibliothèque, la méthode devient difficile à manier et on en a donc arrêté l'étude pour de tels problèmes.

(2) POURCENTAGES D'ADSORPTION

Depuis quelques années le laboratoire d'Analyse par Activation du C.C.R. Euratom d'Ispra s'est engagé dans l'étude de substances inorganiques comme adsorbants dans la séparation de radioéléments par chromatographie sur colonne. Un certain nombre de résultats a déjà été publié³⁻⁷. Ces résultats ont été classés sur cartes perforées et ont été codés de la façon suivante: (a) nom de l'échangeur inorganique; (b) nom de la phase mobile (= éluant); (c) symbole de l'élément chimique envisagé; (d) code alphanumérique du comportement observé. Les codes choisis pour représenter ces comportements sont repris au Tableau I.

TABLEAU I

CODE ALPHANUMÉRIQUE DU COMPORTEMENT D'ADSORPTION

**	Adsorption à 100 %
*	Adsorption à plus de 95 %
oo	Éluion à 100 %
o	Éluion à plus de 95 %
(*	Adsorption probable
(o	Éluion probable
//	Partage à ± 50 %
(/	Partage probable
=	Incertain ou non étudié

La carte perforée contient la date de l'expérience et un code d'identification. D'autres cartes sont nécessaires à l'ordinateur et en particulier celles contenant les noms des échangeurs et les noms des éluants.

Le Tableau II donne les couples adsorbant-éluant utilisés et le nombre d'élé-

ments dont le comportement a été étudié pour chaque couple. Les données (à présent plus de 3000 informations) sont exploitées essentiellement par les programmes TABLEAUX et SERACE (Séparation Radiochimique avec Calculatrice Electronique).

Le programme TABLEAUX permet en premier lieu le transfert des données sur bande magnétique. A partir de la date où le comportement d'un élément vis à vis d'un couple adsorbant-éluant a été déterminé, la bande est mise à jour soit en ajoutant de nouvelles données, soit en substituant les anciennes par de plus récentes. En deuxième lieu ce programme permet de classer les résultats:

(i) sous forme de tableaux périodiques des éléments (Fig. 1) pour chaque couple adsorbant-éluant;

(ii) sous forme de tableaux résumés permettant une meilleure visualisation du comportement observé pour chaque éluant ou pour chaque adsorbant.

Le programme SERACE est destiné à choisir une procédure pour séparer un élément d'un certain nombre d'autres. Comme données une liste d'éléments dont le premier est à séparer des autres suffit. Pour chaque élément indiqué le programme construit des sous-matrices ayant pour colonnes les éluants et pour lignes les adsorbants. Les éléments de ces matrices, qui représentent le comportement d'un élément observé pour chaque couple éluant-milieu, ont été réduits à quatre types. On considère comme séparables les éléments à codes

** oo // =

Le dernier code groupe tous les comportements qui n'appartiennent pas aux trois groupes précédents. L'ensemble de ces sous-matrices (dont un exemple est donné à la Fig. 2) constitue une matrice à trois dimensions qui comprend toutes les informations relatives aux éléments à séparer. A partir de cette matrice, un certain nombre d'opérations logiques sont exécutées permettant d'indiquer quelle est la suite de couples adsorbant-éluant à utiliser pour obtenir la séparation désirée. SERACE a été limité à une séparation en trois étapes. Dans le cas où le résultat est insuffisant on peut appliquer le programme à nouveau aux éléments qui ne sont pas encore séparés. Toutefois la séparation en plus de trois étapes peut être considérée comme peu économique. La sortie du programme SERACE pour une séparation du Zr d'un mélange Fe-Cr est donnée au Tableau III.

(3) LES SÉPARATIONS DÉCRITES DANS LA LITTÉRATURE

On trouve dans la littérature un grand nombre de séparations déjà mises au point. On y emploie outre les phases stationnaires et mobiles classiques, des éluants et des adsorbants pour lesquels des coefficients de distribution n'ont pas été déterminés. En plus on cite souvent des détails importants tels que les dimensions des colonnes et les débits optimaux. L'exploitation de ces données a été étudiée à l'Institut de Chimie Nucléaire de l'Université de Gand.

Les données du programme EZRA consistent en une référence de l'article en question, éventuellement des cartes portant les remarques et les cartes avec la phase stationnaire, les éléments et les éluants. Ces dernières emploient un code numérique (Fig. 3). Le code pour les éléments est le même que celui employé à Grenoble (pour permettre d'éventuels échanges).

31 catégories de phases stationnaires sont prévues (6 résines polymériques, 13 échangeurs inorganiques, 10 systèmes de partition en phase inversée, 2 divers) et 71


```

1.6 31237 67237 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
CABELL MILNER A C A 13 258 55
STATIONARY PHASE AN S
HCL HF NB
HCL HF TA
LOCHERNOBROV KOLONINA A A 8 4596 61
1 7 17237 31237 11201 67237 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
CHERNOBROV KOLONINA A A 8 4596 61
STATIONARY PHASE AN W
HCL HF FE
HCL HF NB
HCL TI
HCL HF TA
IODENISOVA CVETKOVA ZAV LAB 27 656 61
1 7 6201 22288 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
DENISOVA CVETKOVA ZAV LAB 27 656 61
STATIONARY PHASE AN W
HCL AL
H2O GA
IOEDGE J CHROMAT 526 61
1 6 29264 54 50264 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
EDGE J CHROMAT 526 61
STATIONARY PHASE AN S
ETHNO3 Y
ETHNO3 LA ND
LOPARIS ANAL CHEM 35 520 60
1 6 31203 67203 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
PARIS ANAL CHEM 35 520 60
STATIONARY PHASE AN S
HF NB
HF TA
LOPISCHER MELOCHE ANAL CHEM 24 1100 52
1 6 32287 69201 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
FISCHER MELOCHE ANAL CHEM 24 1100 52
STATIONARY PHASE AN S
BASE HO
HCL RE
LOFRESEN VAN GOGH VAN PINXTEREN PHARM WEEKBL 95 33 50
1 6104218106287 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
FRESEN VAN GOGH VAN PINXTEREN PHARM WEEKBL 95 33 50
STATIONARY PHASE AN S
CLORID F
BASE SO4
LOGERDES RIEHAN A C A 27 113 62
1 6 19201 20201 80201 17201 21205 44202 0 0 0 0 0 0 0 0 } INPUT
GERDES RIEHAN A C A 27 113 62
STATIONARY PHASE AN S
HCL NI
HCL CU
HCL PB
HCL FE
HOX ZN
HNO3 SN
LOGILLIS BECKHOUT SPEECKE C A 48 9862 54
1 6 31240 67201 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
GILLIS BECKHOUT SPEECKE C A 48 9862 54
STATIONARY PHASE AN S
HCLHOX NB
HCL TA
LOGIUFFRE CAPIZZI ANN CHIM (IT) 49 1419 59

```

Fig. 3. Entrée (INPUT) et sortie (OUTPUT) du programme EZRA.

Pour rendre le programme plus général, les données recueillies à Ispra ont été incorporées et une annexe expérimentale au programme a été élaborée afin d'y introduire les constantes de distribution. En ce qui concerne les données d'Ispra, on a choisi un critère assez sévère. On considère notamment comme séparés les éléments à code 00 (c'est à dire à 100 % élués, réunis dans un premier groupe) et les éléments à code **, réunis dans un autre. Les autres éléments sont groupés dans un dernier groupe. A la SORTIE la ligne titre est employée pour dénoter l'échangeur et l'éluant. La ligne remarque indique comment les éléments sont classés selon leurs codes.

Ensuite suivent les deux ou trois groupes d'éléments. La Fig. 4 donne un exemple de SORTIE.

Un système similaire est expérimenté pour les constantes de distribution que le programme groupe en catégories $K_d \leq 5$, $5 < K_d \leq 10$, $10 < K_d \leq 20$, $20 < K_d \leq 50$ et $K_d > 50$, ceci pour répondre aux questions formulées ci-dessus, sauf une.

```

BEGIN FILE GUZZI
**JOORRETAINED, **OVERSRETAINED, 00100SELUED, (**PROBABLY RETAINED, (**PROBABLY ELUTED, (**PARTIALLY RETAINED, (**PROBABLY
DISTRIBUTED, **UNCERTAIN
11AL203 7 M HMO3
324 19109 10 14 15 17 18 21 26 27 28 32 33 41 42 75 48 69 76 77
AL203 7 M HMO3
STATIONARY PHASE ALUM
1002031/* = 4**
HMO3 NA K CA SC CR MN FE CO NI CU ZN GA SE RB SR Y ZR MO TC RU PD AG CD IN CS BA CE EU YB HF RE IR PT AU HG PA CO3
I NP
HMO3 OS
HMO3 GE NB SN SB TA BR
HMO3 AS W PO4
11 AL203 1 M HCL04
324 10 14 15 17 18 21 26 27 28 40 42 46 48 9 29 4 41 19110 75
AL203 1 M HCL04
STATIONARY PHASE ALUM
1002 = +13**
HCL04 NA K CA SC CR MN FE CO NI CU ZN GA SE RB SR Y ZR TC RU PD AG CD IN CS BA CE EU YB HF RE PT HG RR I CHLNP
HCL04 TA OS IR AU PA
HCL04 GE AS NB MO SB M PO4
11S8205 14 M HMO3
322 8 10 14 15 17 19 20 21 22108 27 28 33 34 39 41109 48 69 75
S8205 14 M HMO3
STATIONARY PHASE S805
1 00 2 0 3 1 / 4 * 5 **
HMO3 K SC CR MN FE CO NI CU ZN GA RB SR Y ZR TC RU3PD4CD CS EU YB RE OS PT AU HG U RA SO4CL BR I NP
HMO3 CA BA CE4R
HMO3 IN TE HF W PO4
HMO3 S8
NOTES NA GE AS NB MO AG SN TA PA
11S8205 6 M HCL04
222 8 35 48 28 49 52 57 64 14 15 17 18 19 20 21 42 77 73 71 27
S8205 6 M HCL04
STATIONARY PHASE S805
1 00 2 1 / 3 **
HCL04 K CR MN FE CO NI CU ZN RB SR RU IN CS BA CE4EU YB HF RE OS IR AU HG I
HCL04 ZR NB
NOTES NA SE AG CD SN SB TA W PA
11S8205 7 M HMO3
222 48 10 15 18 76 21 77 35109 69 73 71 30202 28 52 57 64 14 42
S8205 7 M HMO3
STATIONARY PHASE S805
1 00 2 1 / 3 **
HMO3 SC MN CO ZN RU CS RE OS IR AU HG I
HMO3 CR SR IN SB CE4EU YB HF W
NOTES NA K SE RB NB AG SN TA PA
11S8205 1 00 2 0 3 1 / 4 **
322 21108 69 19 76 31202 32113202 64 26 35 46109 71 73 50 59 14
S8205 1 00 2 0 3 1 / 4 **
STATIONARY PHASE S805
REMARK HANKEERT
HMO3 NI ZN NB RE AU BR
HMO3 MO NP
HMO3 CR MN FE CO CU RU IN SB LA TB YB W OS IR HG I
NOTES NA K SC SE RB SR ZR AG CD SN CS BA CE4EU HF TA PA
11S8205 1 M HCL04
322107 14 18 19 20 21 22108 33 69 71 75 76 17106 29105204 15 38
S8205 1 M HCL04

```

} INPUT

} OUTPUT

Fig. 4. Entrée et sortie du programme EZRA; phases stationnaires.

Lorsqu'on demande en effet une liste de séparations possibles entre deux éléments donnés on fait intervenir aussi le concept du coefficient de séparation β ($\beta = K_a(1)/K_a(2)$). Les limites des catégories et les valeurs de β acceptées comme critères de séparation, devront être soumises à l'expérimentation.

Le programme EZRA est construit de telle façon qu'on peut demander soit les séparations décrites dans la littérature soit les informations d'Ispra, soit les informations de Grenoble, soit les trois à la fois.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le personnel des centres de calcul de leurs centres respectifs pour l'aide qu'ils leur ont apporté.

RÉSUMÉ

Cet article décrit l'emploi d'ordinateurs électroniques dans l'élaboration de séparations d'ions inorganiques par échange d'ions. On étudie la possibilité d'employer les ordinateurs en premier lieu comme aide dans la documentation (constitution de bibliothèques de données) et en deuxième lieu pour permettre de prendre des décisions sur les techniques à employer.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. A. KRAUS ET F. NELSON, dans *Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry*, *ASTM Bull.*, 195 (1958).
- 2 F. W. E. STRELOW, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1185.
- 3 F. GIRARDI, *Nuclear Activation in the Life Sciences*, *Intern. At. Energy Agency*, Rept. SM 91/8 (1967).
- 4 F. GIRARDI ET E. SABBIONI, *J. Radioanal. Chem.*, 1 (1968) 169.
- 5 C. BIGLIOCCA, F. GIRARDI, J. PAULI, E. SABBIONI, S. MELONI ET A. PROVASOLI, *Anal. Chem.*, 39 (1968) 1634.
- 6 F. GIRARDI, R. PIETRA ET E. SABBIONI, *III Int. Conf. Modern Trends in Activation Analysis*, *Gaithersburg*, 1968.
- 7 F. GIRARDI, S. MELONI, E. SABBIONI, R. PIETRA ET A. BRANDONE, à publier.

J. Chromatog., 45 (1969) 453-463