

# 高速逆流色谱法分离镧系和锕系元素的研究进展

李宇浩, 丁有钱\*, 王秀凤, 刚发源, 岳远振, 符之海, 白 龙

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:**在放射化学领域, 镧系和锕系元素分离一直是研究热点之一。为实现燃耗分析, 需要对溶解液中的镧系和锕系元素进行多组分的系统分离。常用的高压液相色谱法等由于处理量较小, 无法满足分离要求。而液液萃取法具有较高的处理量, 分离效率却较低。高速逆流色谱法(HSCCC)是一种新型的不需要固体载体的分离方法, 它结合了液液萃取和分配色谱两者优点, 已被广泛应用于生物活性物质的分离。其独特的优点在放化领域也引起了研究者的注意。为此, 本文介绍了高速逆流色谱的基本结构与原理特点, 并就高速逆流色谱在镧系和锕系元素分离中的研究进展进行了综述, 展望其在放化领域的应用前景。

**关键词:** 色谱分离; 高速逆流色谱; 镧系元素分离; 锕系元素分离

**中图分类号:** O65; O614.35; O614.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)05-0515-09

**doi:** 10.7538/hhx.2022.YX.2021013

## Review of High-Speed Countercurrent Chromatography in Separation of Lanthanides and Actinides

LI Yu-hao, DING You-qian\*, WANG Xiu-feng, GANG Fa-yuan,  
YUE Yuan-zhen, FU Zhi-hai, BAI Long

China Institute Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

**Abstract:** In the field of radiochemistry, separation of lanthanides and actinides has always been one of the research hotspots. In order to achieve the burnup analysis, the lanthanide and actinide elements in the solution need to be separated. High pressure liquid chromatography and other commonly used methods cannot meet the separation requirements due to small processing capacity. On the other hand, liquid-liquid extraction method has a higher handling capacity, but the separation efficiency is low. High-speed countercurrent chromatography(HSCCC) is a novel separation method that gets rid of solid support. Having been widely used in the separation of bioactive substances, it combines the advantages of liquid-liquid extraction and distribution chromatography. Its unique advantages have also attracted the attention of radiochemistry researchers. In this paper, the basic structure, principle and characteristics of high-speed countercurrent chromatography(HSCCC) are introduced, the research progress in the separation of lanthanide and actinide elements is reviewed, and its application in radiochemistry is prospected.

**Key words:** chromatographic separation; high-speed countercurrent chromatography; lanthanides separation; actinides separation

核燃料的燃耗测量一直是放化领域研究的热点之一。随着国内先进堆型的研制,各种元件在深燃耗下得到的结果也使得对核燃料的燃耗分析有了越来越高的要求。为使用破坏法分析燃耗,需要对元件溶解液中的镧系、锕系元素进行系统分离,该过程的主要特点是基体量大且复杂,酸度高,并需要一次分离多种元素以供测量,这也是目前镧系和锕系元素分离的难点。

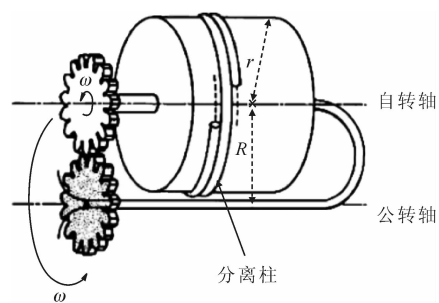
高速逆流色谱(high-speed countercurrent chromatography, HSCCC)作为一种新型色谱技术,由美国国立卫生院 Ito 博士于 20 世纪 70 年代研发出的逆流色谱法(CCC)改进而来<sup>[1]</sup>。它以液液萃取法为基本原理,并结合了分配色谱的优点,摒除了常用色谱方法中的固相载体,从而不再有用常用色谱方法中的样品吸附、拖尾等现象,并可以在保持几千个理论塔板数的前提下,在短时间内进行大量样品的制备与分离。国内有关逆流色谱法的研究由张天佑教授于 20 世纪 80 年代引入,并独立开发了制备型与分析型逆流色谱<sup>[2]</sup>:分析型色谱具有更高的分离效率,但进样量和处理量均相对较小,管路更细更长,而制备型色谱的色谱柱更粗,着重于高的进样量与处理量,国内在这些方面的研究水平处于国际领先地位。随着逆流色谱法的设备经过多次优化与改进,高速逆流色谱以其独特的优势广泛应用于生物活性物质的分离,并可以实现手性分子分离<sup>[3]</sup>。尽管在无机领域的应用较少,但 HSCCC 的特点在金属离子的分离中也将具有独特的优势。

## 1 高速逆流色谱法简介

### 1.1 高速逆流色谱法原理

高速逆流色谱的特别之处在于其摆脱了传统色谱技术使用固体作为固定相的桎梏,从而没有因为使用固相载体而导致的缺点。为了让固定相液体能始终保留在仪器管道之中,HSCCC 使用了一种特殊的结构——一个能绕公转轴做行星式旋转的螺旋管,管内保留着所需的固定相溶液,而流动相不断穿过管内与固定相交换,如图 1<sup>[1]</sup>所示。其中,自转轴和公转轴的转速与方向都相同。高速逆流色谱产生的分离效果主要由两个因素构成<sup>[4]</sup>。螺旋管的自转会产生阿基米德螺旋力,将

转速转变为轴向的作用力,将所含液体推向管的一端,即高压一端。当两种不相溶的液体存在于旋转的螺旋管或柱中时,较重的液体会向螺旋管的尾部移动,而较轻的液体则会被留在首端。阿基米德螺旋力的方向和强度取决于螺旋管的转速、方向和螺距。在高的转速下,首端相从尾端进入,将穿过尾端相移动到首端,反之亦然。这使得在使用螺旋管时可以自由的让一相保留在管中,作为固定相。另一方面,行星式螺旋管的自转、公转的速率和方向均相同,使螺旋管中产生了不平衡的离心力:在公转轴内侧,自转与公转方向相反,作用力抵消,此处的液体几乎不受离心力的作用,即呈现出两相混合的状态;而在公转轴外侧,自转与公转方向相同,作用力叠加,两相液体受到叠加的离心力影响,呈现出分相的状态。这种结构提高了分配次数与理论塔板数,增加了高速逆流色谱的分离效果。



$r$ ——自转轴半径, $R$ ——公转轴半径, $\omega$ ——转速

图 1 HSCCC 行星式螺旋管结构示意图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of planetary column of HSCCC<sup>[1]</sup>

在摆脱了使用固体载体的缺陷后,高速逆流色谱得到了其它色谱方法不具备的优势:

#### 1) 灵活性

由于两相均是液体,HSCCC 在溶剂的选择上十分多样化,在应用中经常使用 3~4 组分混合的溶剂体系进行分离,通过相图可以辅助确定最优的溶剂体系。同时任意一相都可以作为流动相进行分离。事实上,甚至在分离过程之中也可以进行固定相与流动相的转换。由于固定相也为液相,可以在分离之后直接排干仪器,省去了很多清洗方面的麻烦。

## 2) 适用性

在逆流色谱中,分离组分的固定相的有效性取决于液体中的扩散过程和相混合与分离的效率,是由柱的设计参数、操作水动力条件和两相液体系统的物理化学性质所决定的,因此其拥有更广泛的适用性。在高效液相色谱法(HPLC)中使用硅胶作为固定相的骨架材料,将流动相的 pH 限制在 2~8。虽然现代昂贵的高效液相色谱固定相可以采用 pH 为 1~10 的流动相,但碱性的体系仍可以溶解二氧化硅。相反,双液相体系的溶剂对 pH 值不敏感,HSCCC 使用聚四氟乙烯为柱材料,不存在额外的 pH 值问题。在 HPLC 中,生物活性分子会与固定相产生严重的相互作用,这严重影响了分离后的生物分子活性,但是由于高速逆流色谱只存在液液分配,不会在分离时影响到生物活性,这使得高速逆流色谱在生物、药物等领域的分离中大放异彩。同时,没有了吸附、拖尾的现象,高速逆流色谱得到的峰形基本不变形,回收率高,更适用于痕量物质分析。

## 3) 高处理量

HSCCC 的一个重要优点是液体相比于固体有着更高的载入能力,被分离的溶质可以溶解在整个相体积中。液相-液相吸附等温线比液相-固相吸附等温线具有更大的线性范围。另外,其它使用固相载体的色谱方法发生的交换主要体现在两相接触表面的二维平面上,而 HSCCC 的交换发生在整个相体积中。因此其拥有着更高的处理量,一般逆流色谱进样量可达几十毫克,一次可以分离克级的样品。

HSCCC 由于其特殊的构造,使得它特别适合分离极性不同的物质,这为天然产物分离、手性对映体分离、药物与生物活性物质的纯化、食品分析等提供了有利的条件<sup>[5-8]</sup>。

## 1.2 高速逆流色谱的溶剂选择

前面提到,高速逆流色谱在溶剂选择上十分多样化,通常来说,合适的溶剂体系是控制分离过程中效率和速度的最重要和最关键的步骤之一,同时也是制约逆流色谱发展的关键因素。一般来说,选择溶剂体系都是根据实验经验,而没有很充分的理论依据。通常在选择两相溶剂体系时应满足以下要求<sup>[9]</sup>:(1) 溶剂体系不能影响分析物的稳定性,必须能够溶解它;(2) 溶剂体系中形成非混相的体积比必须在适当的范围内,尽量相等,以避免浪费;(3) 溶质在两相中的分配系数(K)必须介

于 0.5~2.0;(4) 溶剂体系必须使其能充分保留固定相,这要求溶剂体系的分层时间要小于 30 s。

逆流色谱的独特之处在于,在许多情况下,流动相和固定相的成分相关,改变一个就会改变另一个的组成<sup>[9-10]</sup>。这使得高速逆流色谱的溶剂选择变得更加复杂,并且较难通过已有的静态体系预测分离结果。在体系选择上,主要有直接选用经典分离体系和使用其他分离体系预测方法两种。

**1.2.1 经典分离体系** 目前常用的经典分离体系有 Ito 体系<sup>[11]</sup>、HBAW 体系<sup>[12]</sup>等。Ito 体系由己烷-乙酸乙酯-甲醇-正丁醇-水在不同的体积比下组成,也是上述两种分离体系中最常被使用的。Ito 两相溶剂体系按有机相疏水性顺序排列,在分离时从极性最中间的体系(己烷-乙酸乙酯-甲醇-正丁醇-水体积比例为 3:5:3:0:5)开始尝试,如果 K 值在合适的区间上,就再根据疏水性顺序逐渐调整到合适的分离体系;相类似的,HBAW 体系给出了由正庚烷-正丁醇-乙腈-水构成的两相体系筛选方法,可有效分离可溶于乙腈或正丁醇的分析物。这些方法被广泛用于有机物分离方面。

**1.2.2 其他分离体系预测方法** 对于并不在经典分离体系中的分离方法,Berthod 等<sup>[13]</sup>提出通过使用三元相图的方法选择溶剂体系。进一步的,Hopmann 等<sup>[14]</sup>使用真实溶剂似导体屏蔽模型法成功预测了烃-水体系溶解度的精确计算,用来预测高速逆流色谱在天然化合物分离中的洗脱结果,通过计算溶质的分配系数,从而评估可能的两相液体体系的适用性,大幅降低了溶剂的选择时间花费。谭龙泉等<sup>[15]</sup>提出了可以通过薄层色谱法(TLC)预测两相溶剂的分离效果。利用薄层色谱方便、快速的特点,确定复杂产物分离时的溶剂体系选择。由于在选择溶剂体系时常常需要不断更换介质进行多次检测,TLC 快速的特点更加凸显。通过观察 TLC 上色斑的相对流动情况,能估计分配系数的差异,并确定各组分的流出顺序。

## 1.3 高速逆流色谱的洗脱模式

与常用的色谱方法相同,通过调整洗脱模式,可以提高高速逆流色谱的分离效果。而由于 HSCCC 具有的双液相体系,其洗脱方法的选择相比其他色谱更多。

梯度洗脱是常用的色谱洗脱方法,在待分离物质由于极性差异很难通过一次等容洗脱进行分

离时,改变流动相组成通常是最优的方法<sup>[16]</sup>,因此通过不断改变洗脱组分或者操作条件能实现对洗脱效果的优化,常用于高效液相色谱中。通过改变洗脱液的流动相组成、pH、流速或者盐析浓度来实现梯度洗脱。这些参数的改变可以是连续的,也可以是非连续的,通过逐渐达到各个溶质的合适的洗脱条件来实现多组分的分离。

基于双液相体系的优点,文献<sup>[17]</sup>针对溶质过长地保留在固定相中的情况,提出双向洗脱的逆流色谱(DCCC),即将易洗脱组分洗脱之后反转仪器,把前一次的流动相作下一次的固定相,洗脱方向相反,从而大幅加快洗脱的速度。这种方法并不能在其它使用固相载体的色谱中实现。与常规的HSCCC相比,DCCC可以降低制备时间,免去柱冲洗时间,提高分离效率,不必预测溶质的保留时间和分配系数,减少了溶剂选择的繁琐。在分辨率方面,这种方法通常能增加峰分析的分辨率,但是在K值较高的时候分辨率会降低。且目前由于溶剂体系系统不完善,应用范围较窄。

相似的,挤出洗脱(EECCC)也非常适用于柱体中高保留组分的洗脱,与DCCC不同的是,在通入一定量流动相洗出低分配比的样品后,直接加入固定相挤出体系中余下的溶液,保留在固定相中高分配比组分将依次被洗脱。这可以大幅增加HSCCC所能分离的样品的K值<sup>[18]</sup>。

此外,还有使用碱性固定相,并流过酸性流动相以产生不断变化的pH梯度,利用蛋白质等电点不同实现分离的pH峰聚焦洗脱<sup>[19-20]</sup>;通过将

经过分离的流动相继续加入色谱柱中进行的循环洗脱<sup>[21]</sup>等多种洗脱方法。

#### 1.4 影响高速逆流色谱分离效果的因素

高速逆流色谱在分离无机元素时,主要通过固定相中溶解的萃取剂对样品中的溶质分子进行萃取。不同溶质的不同分配比会带来不同的移动速度,从而实现分离。Fedotov等<sup>[22]</sup>汇总了高速逆流色谱萃取时的影响因素,证实行星式离心机的操作参数会对分配产生影响,包括自转、公转转速、流动相流速、柱内径与样品体积等。另外,所有会改变萃取行为的参数,包括萃取剂浓度、酸度、温度等同样会影响高速逆流色谱的分离效果。由于萃取行为通常包括离子在水相被配位并转移到有机相等过程,在高速进行分相-混合的离心系统中,分离接近为非平衡过程,因此,配位反应速率与传质速率同样是决定分离效率的主要因素。

#### 1.5 小结

综上所述,高速逆流色谱是一种具有独特特点的新型分离方法,是一种结合了液液萃取法优点的分配色谱,在分离上与高效液相色谱有着互补的效果。一般来说,高效液相色谱更适用于实验室级性质接近的微量组分的分离,需要体系较为纯净且不拖尾不变质;而高速逆流色谱分离效率较低,但是更能实现那些无法进入高效液相色谱的样品的分离,比如存在杂质、酸碱度过高、生物样品等吸附拖尾严重或容易变质等样品的分离。高速逆流色谱与高效液相色谱的特点对比列入表1。

表1 高速逆流色谱与高效液相色谱特点对比  
Table 1 Comparison of characteristics between high-speed countercurrent chromatography and high performance liquid chromatography

参数	高速逆流色谱(HSCCC)	高效液相色谱(HPLC)
固定相	液体	固体
分离原理	液液分配	吸附、分配、离子交换等
分离效率	低	高
交换界面	液液接触三维体积	固液接触界面
处理量	高	低
适用性	可以分离强酸、强碱性物质	对样品酸碱性有一定要求

## 2 高速逆流色谱分离镧系、铈系元素研究进展

在利用核燃料在反应堆中受辐照释放核能发

电后,从反应堆中卸出的核燃料即为乏燃料,其中包含着大量的三价铈系元素An(III)和镧系元素Ln(III),而它们的分离也成为了核工业中研究重点之一。An(III)和Ln(III)的电子组态分别用

$[Rn]5f^n$  和  $[Xe]4f^n$  ( $n=0\sim 14$ ) 表示, 它们的外层电子组态相似,  $5f$  和  $4f$  轨道均有较好的屏蔽作用。一般来说, 不同周期离子半径相差很明显, 使得不同周期元素性质差异较大, 但是由于镧系/镧系收缩现象,  $An(III)$  和  $Ln(III)$  的离子半径却相差不大。另外, 在水溶液中,  $An(III)/Ln(III)$  一般都以  $[M(H_2O)_i]^{3+}$  的水合离子形式存在。它们的水合分子数 (即  $i=12.7\sim 14.1$ )、配位数 (即  $n=8\sim 9$ )、 $M-O$  键长几乎一样<sup>[23]</sup>, 又因为同处于 +3 价氧化态, 镧系、铈系元素的化学性质十分相近。这使得不论是镧-铈元素分离还是镧系元素间相互分离难度都很大, 必须要充分利用它们之间的细微差别。

通常经过乏燃料后处理得到的  $An(III)$  和  $Ln(III)$  混合液具有以下特点: 酸度高, 组成复杂, 含量差别大。这使得通常的色谱分离法无法实现一次分离, 并且需要较复杂的预处理流程。具有高适用性与高处理量的高速逆流色谱在分离这类溶液上具有特定的优势。

目前, HSCCC 进行无机分离分析的研究较少, 主要集中在重金属元素、稀土元素等的分离上<sup>[24-25]</sup>。自 1988 年 Araki 等<sup>[26]</sup> 第一次将高速逆流色谱应用于无机领域后, 研究者们发表了很多相关研究报道<sup>[27-44]</sup>, 证明这种方法可以用于无机化学与放射化学的分离、纯化、分析中。通过与电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 或电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 的联用, HSCCC 可以用于痕量金属元素的分析。

## 2.1 镧系元素分离

Zolotov 等<sup>[27]</sup> 使用二 (2-乙基己基) 磷酸酯 (HDEHP) 的正己烷溶液, 率先研究了从常量的碱土、碱金属之中预浓缩稀土的可能性。通过放射性示踪, 经过 50 min 的分离, 只损失 0.1% 的总稀土金属。并作为可以进行稀土元素之间分离的例子, 用不同浓度的硝酸溶液实现了 Ce 和 Eu 的分步洗脱。同时, 研究了 HSCCC 的管壁材料与溶剂接触的影响, 通过选择, 确定聚四氟乙烯拥有着最低的接触角, 是最好的选择。这使得之后高速逆流色谱基本确定为使用聚四氟乙烯作为柱材料, 也使得 HSCCC 对于酸碱的耐受性进一步提升, 可以满足更多的样品分离条件。

之后, 他们进一步研究了从矿物样本中萃取 Nd、Sm 的同位素来判断矿物的地质年龄的方法<sup>[28]</sup>。为了提高质谱分析的准确性, 他们先用正

癸烷中的 HDEHP 富集稀土元素, 之后进一步分离 Nd 和 Sm, 从而隔离可能影响测量的地质元素如 Ba、Ca、Fe 等。

为了进一步探讨高速逆流色谱设备的分离效果, Kitazume 等<sup>[29]</sup> 进行了稀土元素的分离实验, HDEHP 分离稀土元素洗脱曲线示于图 2。通过使用 HDEHP 的正庚烷溶液为固定相、盐酸为流动相的体系进行了十四种稀土元素的一步分离。但是, 分离时间长达 4.5 h, 且对于性质相近的 Pr-Nd、Eu-Gd 分离效果较差。进一步的, Berthod 等<sup>[30]</sup> 研究了该分离过程中的机理, 即 HDEHP 在溶液中以至少二聚体的形式形成反向胶束, 实现对金属元素的萃取, 并发现保留时间会随着 pH 提高而变大。还研究了逆流色谱的载荷问题, 表明可以通过增加固定相配位剂的含量来增加逆流色谱的载荷, 但必须要在高酸性流动相下工作, 以补偿配位剂浓度增加所造成的保留体积的增加。同时, 由于逆流色谱较高的载荷, 可以利用这个特点实现水的去离子化或者对溶质的浓缩, 提纯流动相中的金属阳离子。

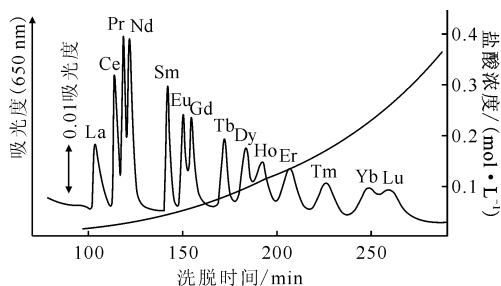


图 2 使用 HDEHP 分离稀土元素洗脱曲线<sup>[29]</sup>

Fig. 2 Elution curve of rare earth separated using HDEHP<sup>[29]</sup>

Abe 等<sup>[31]</sup> 以 30% (体积比, 下同) HDEHP/氯仿 ( $CCl_4$ )/石蜡和  $HNO_3$  为萃取体系, 采用逆流色谱分离轻稀土元素。因为分离过程中不同稀土元素的萃取率相差较大, 实验中采用改变氯仿/石蜡体积比来调节流动相、固定相之间的密度以保证分离过程的正常运作。并考察了固定相体积和转速对 HSCCC 分离特性的影响, 确定了最佳操作条件。同时考察了正构烷烃 (碳原子数为 6~15) 链长对稀释剂性能的影响, 结果表明正十五烷的分离效率最高。在上述结果的基础上, 在体积比为 30% HDEHP/15%  $CCl_4$ /55% 正十五烷的固定相和 0.5 mol/L  $HNO_3$  的流动相萃取体系下, 在 4.5 kgf/

cm<sup>2</sup> (1 kgf/cm<sup>2</sup> = 0.098 MPa) 的低泵压下, 成功实现了 Ce、Nd、Pr、Sm、Eu、Gd 的相互分离。

Akiba 等<sup>[32]</sup> 向 HDEHP 的二甲苯溶液中通入 10<sup>-7</sup> mol/L 量级的 Ho 与 Er 溶液, 并使用碳酸盐缓冲液洗脱, 实现了从大量水溶液中有效富集并分离 Ho 和 Er 的效果。并证明样品体积不会明显影响在分离 Ho 与 Er 时的效果, 大量水的进入会自动地改变固定相, 形成一个合适的溶液。提高 2 000 倍样品体积只会导致 Ho 与 Er 回收率下降 15%。证明大量溶液中的痕量金属同样可以通过 HSCCC 进行分析。

Spivakov 等<sup>[33]</sup> 研究了从矿物样本中萃取 Nd、Sm 的同位素来判断矿物地质年龄的方法。为了提高质谱分析的准确性, 先使用正癸烷中的 HDEHP 富集稀土元素, 之后进一步分离 Nd、Sm, 从而隔离可能影响测量的地质元素如 Ba、Ca、Fe 等。由于矿石溶解样品的高酸度、有固体微粒杂质等缺点对于一般的色谱方法是致命的, 而逆流色谱对于样品要求并不高, 因此, 高速逆流色谱被认为很适合用于地质学分析。

2012 年 Soin 等<sup>[34]</sup> 发现了一种能从大量原油中提取稀土的方法, 通过将硝酸作为固定相, 含有稀土的原油溶液被连续地泵入逆流色谱中, 并富集到约 10 mL 的固定相中, 之后通入 ICP-MS 进行测量。表明通过将逆流色谱与 ICP-MS 结合可以开发一种快速、可靠、准确的测定原油和石油产品中痕量稀土的方法。这种方法可以作为昂贵的中子活化分析(NAA)的替代方法。

Fedotov<sup>[35]</sup> 使用二苯基(二丁基氨基甲酰甲基)氧化膦(CMPO)的氯仿溶液成功从高纯氯化钙中分离了所含的痕量稀土, 并利用四辛二胺的氯仿溶液从矿石样本中预分离出 Zr、Nb、Hf、Ta, 并利用盐酸、草酸体系相互分离洗脱。结果表明 HSCCC 可以在 ng/g 的量级上从自然样本中回收痕量的稀土元素, 并通过与液相色谱分离方法对比, 提出 HSCCC 分离简单, 用途多, 分离时间短, 可以很好地与其它方法进行联用。

Maryutina 等<sup>[36]</sup> 分析了石油和岩石中的痕量稀土元素。在样品制备阶段使用 HSCCC 可以将高纯度材料中杂质元素的检测限降低到 pg/g 水平, 即与直接使用电感耦合等离子体质谱法的测定结果相比, 其准确度提高了 2~3 个数量级。在对油样的分析中, 对于在固定水相中含有的微量元素, 包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Er 等, 高速逆流色

谱可以测定其完整的微量元素组成。

国内在稀土元素的分离上进展较慢, 金玉仁等<sup>[37]</sup> 使用硝酸从二己基-N,N-二乙基甲酰胺基亚甲基膦酸脂(DHDECMP)的环己烷溶液中, 以 3 mol/L 硝酸作为流动相尝试分离了 9 个镧系元素, 结果示于图 3。然而由于并没有优化洗脱条件, 分离效果一般, 对轻稀土元素的分离效果要优于重稀土元素。并发现在无机物分离时无法通过静态实验模拟出动态实验分配系数。他们认为这是因为金属离子在两相中形态不同: 在水中以一种或多种离子存在, 而在有机相中则以配合物形式存在, 这使得溶质在两相转移过程中的动力学影响很大, 从而导致不能只通过分配系数、固定相与流动相的组成与体积预测保留体积。

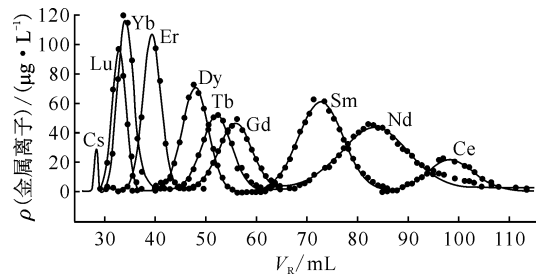


图 3 DHDECMP 分离稀土元素的洗脱曲线<sup>[37]</sup>

Fig. 3 Elution curve of rare earth separated using DHDECMP<sup>[37]</sup>

## 2.2 镧系-铈系元素分离

三价镧系和铈系元素的分离同样是研究的热点之一。在放射性废液的处理中, 如何除去长寿命的铈系元素是一个难题。由于镧系收缩的结果, 三价镧系和铈系元素的价电子结构、离子半径和化学性质十分接近, 因此, 有科学家们选择 HSCCC 作为分离的方法。Myasoedov 等<sup>[38]</sup> 选用了多种双齿有机磷类萃取剂从三价稀土元素中分离超铀元素。由于超铀元素的分离系数均比稀土元素的更高, 所以分离过程较为简单。在 500 r/min 旋转的 20 mL 柱中, 分离仅需 17~20 min。

Hoshi 等<sup>[39]</sup> 建立了一套分离三价镧系与铈系元素的体系。使用对 Am 有亲和作用的 lix63-正己烷作为固定相, 并使用高氯酸钠洗脱, 结果表明<sup>241</sup>Am 和<sup>152</sup>Eu 的峰值明显分离。

吴剑峰等<sup>[40]</sup> 以二氯苯基二硫代膦酸(DCPDTPI)的二甲苯溶液为固定相, 0.1 mol/L NaClO<sub>4</sub> 为流动相, 并通过优化分离条件, 可以实现 Am(III) 和

Eu(III)的相互分离,分离因子达到2.87。同时发现通过适当的降低体系酸度,可以使分离效果变好,峰形变好,而通过改变萃取剂浓度的方法优化分离效果的同时会使得理论塔板数降低,色谱峰展宽。通过降低流速,分离效果会提高,但色谱峰展宽且时间延长。

2005年,Myasoedov等<sup>[41]</sup>使用逆流色谱研究了三种丙二酰胺萃取剂  $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -二丁基-十四烷基丙二酰胺(DMDBTDMA)、 $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -二辛基-二(2'-己基氧乙基)丙二酰胺(DMDOHEMA)和  $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -二丁基-十二烷基乙氧基丙二酰胺(DMDBDDEMA),结果表明,这些二胺类化合物可用于CCC分离Am(III)和Cm(III)。通过增加柱长、降低流速,并使用两层螺旋柱和等速洗脱体系得到了最佳的Am/Cm分离。应用CCC可以在100 min内分离出元素。分离因子为1.71,Cm和Am组分中所含的杂质不超过0.6%。

2007年Litvina等<sup>[42]</sup>将高速逆流色谱法用于MOX燃料中U、Pu、Am的分离,以DMDBDDEMA的十二烷溶液为固定相,并采用分步洗脱法进行,第一步可以完全分离Am,第二步洗脱出100%的U和0.7%的Pu,第三步洗脱余下99.3%的Pu。能得到较高纯度的放射性核素。

如何检测释放到环境中铯的量与同位素组成一直是环境化学和放射化学关注的问题之一,吴剑峰等<sup>[43]</sup>利用HSCCC和ICP-MS联用测定土壤中痕量铯。采用 $\varphi=1\%$ 三辛胺-正庚烷溶液作为固定相进行预分离,为使基体中多原子干扰最小化,采用不同组成的酸溶液进行淋洗,对U和Th的去污因子达到 $10^4$ 和 $10^3$ ,并大大消除了基体效应,从而在使用草酸-硝酸体系洗脱Pu后可直接进样进行ICP-MS测试,对Pu进行在线分离检测。之后,他们进一步研究了在无机体系中痕量铀的分离方法<sup>[44]</sup>。通过使用三正辛基氧化膦(TOPO)-正庚烷体系,将市售酸样品中的铀含量降低到pg/mL级,并且可用约30 mL的柱体积纯化超过 $10^4$  L的溶液。

### 2.3 小结

表2给出了高速逆流色谱法的主要发展历程。可以看出,尽管高速逆流色谱法有着分离效率较低的缺点,但是在高酸度,复杂组成,岩石、土壤溶解液分析或者痕量物质分析上具有的独特优势使得这种方法开始逐渐得到研究者的关注。

这使得高速逆流色谱正在缓慢而稳定地在无机或放化领域得到发展。

表2 高速逆流色谱法的主要发展历程  
Table 2 Main development of high-speed countercurrent chromatography

时间/年	历程	文献
1966	首次提出逆流色谱概念	[45]
1981	开发出高速逆流色谱法	[1]
1982	成功分离手性化合物	[46]
1985	首次用于无机物分离	[26]
1986	首次用于有机物分离	[47]
1991	于国内开创分析型与制备型逆流色谱	[48]
1991	实现全稀土元素的一次分离	[29]
1995	实现镧系-锕系元素分离	[38]
2007	将逆流色谱用于MOX燃料中锕系元素分离	[42]

总的来说,高速逆流色谱法在以下分离领域具有优势:对含有固体或胶体颗粒的样品有着更高的耐受性;在分离生物材料时,由于生物材料会与固体载体发生强烈或不可逆的相互作用,可能导致其变性和丢失,此时使用逆流色谱更为合适;适用于任何不可逆吸附在液相色谱柱材料上的物质;对含有高浓度酸、碱、盐和其他可溶样品成分的溶液的分析时,不需要进行预处理;使用封闭的逆流色谱体系使放射性核素的放化分析更加安全;样品仅与聚四氟乙烯柱材接触,可将样品污染的风险降到最低。

### 3 总结与展望

HSCCC作为一种不需固相载体的色谱分离法,正逐渐得到国内外研究者的关注。经过不到40年的发展,其理论逐渐成熟,技术也逐渐完善。已有的研究表明:(1) HSCCC是一种有着独特优势的分离方法,它易于开发、灵活性强、适用性广;影响HSCCC分离效果的因素主要来源于两方面,一是如主机转速、流动相流速、管径、柱长等参数,通过影响固定相保留率,间接改变分离效果;另一方面是从分配原理上,通过改变流动相与固定相体系与组成、萃取剂浓度、酸度等影响分离效果;(2) 研究内容主要集中在稀土元素萃取分离、过渡元素分离、镧系-锕系元素分离以及痕量重金属元素测量等方面,高速逆流色谱在这些方面表现出比高效液相色谱较低的分效率,但是由于

处理量大且无需固相载体,在从复杂体系、环境样品、痕量元素分析中进行元素的分离与提纯方面,HSCCC 展现出较大的优势。

高速逆流色谱作为一种新型分离方法,在放化领域的应用仍处在发展阶段,有着极大优势与广阔的发展前景。比如由于放化法燃耗分析需要对溶解液中的燃耗监测体以及可裂变核素进行测量,在分离时存在以下难点:(1)可裂变核素含量通常是燃耗监测体核素含量的千倍以上;(2)通常选用的燃耗监测体为 $^{148}\text{Nd}$ ,在分离时需要进行稀土元素分离。因此,目前常用的测量流程为:先对U等元素进行萃取,再通过萃取色层进行稀土组分离,再使用高效液相色谱进行 $^{148}\text{Nd}$ 分离。该流程复杂,耗时较长。高速逆流色谱由于处理量大、分离效率高,特别有望实现燃耗测量的一次分离,能大幅度降低分离时间,提高效率。

#### 参考文献:

- [1] Ito Y. Efficient preparative counter-current chromatography with a coil planet centrifuge[J]. *J Chromatogr*, 1981, 214(1): 122-125.
- [2] 张天佑. 逆流色谱技术的开发利用和动向[J]. *国际科技交流*, 1988(6): 33-34.
- [3] Ma Y, Ito Y. Chiral separation by high-speed countercurrent chromatography[J]. *Anal Chem*, 1995, 67(17): 3069-3074.
- [4] Ito Y. Two-phase motion in hydrodynamic counter-current chromatography[J]. *Current Chromatography*, 2020, 7(2): 76-81.
- [5] Pérez E, Minguillón C. Counter-current chromatography in the separation of enantiomers[C]//Subramanian G. *Chiral separation techniques; a practical approach*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007: 369-397.
- [6] Hopmann E, Frey A, Minceva M. A priori selection of the mobile and stationary phase in centrifugal partition chromatography and counter-current chromatography[J]. *Chromatogr A*, 2012, 1238: 68-76.
- [7] 张奇,杜琪珍. 逆流色谱技术进展及其在食品工业中的应用[J]. *现代食品科技*, 2005, 21(3): 159-161.
- [8] Liang N, Neasová L, Zhao Y Y, et al. Advances in the separation of gangliosides by counter-current chromatography(CCC)[J]. *J Chromatogr B*, 2021: 122701.
- [9] Khan B M, Liu Y. High speed counter current chromatography: overview of solvent-system and elution-mode[J]. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2018, 41(10): 629-636.
- [10] Friesen J B, Pauli G. Guess: a generally useful estimate of solvent systems in CCC[J]. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2005, 28(17): 2777-2806.
- [11] Ito Y. Golden rules and pitfalls in selecting optimum conditions for high-speed counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1065(2): 145-168.
- [12] Camacho-Frias E, Foucault A. Solvent systems in centrifugal partition chromatography[J]. *Chromatogr Sci Ser*, 1996, 68: 71-98.
- [13] Berthod A. Practical approach to high-speed counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 1991, 550(1-2): 677-693.
- [14] Hopmann E, Frey A, Minceva M. A priori selection of the mobile and stationary phase in centrifugal partition chromatography and counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1238: 68-76.
- [15] 谭龙泉,张所明. 薄层色谱在高速逆流色谱溶剂系统选择过程中的应用[J]. *分析化学*, 1996, 24(12): 1448-1451.
- [16] Wu S, Wu D, Liang J, et al. Modeling gradient elution in countercurrent chromatography: efficient separation of tanshinones from *salvia miltiorrhiza bunge*[J]. *J Sep Sci*, 2012, 35: 964-976.
- [17] Agnely M, Thiebaut D. Dual-mode high-speed countercurrent chromatography: retention, resolution and examples[J]. *J Chromatogr A*, 1997, 790: 17-30.
- [18] Berthod A, Friesen J B, Inui T, et al. Elution-extrusion countercurrent chromatography: theory and concepts in metabolic analysis[J]. *Anal Chem*, 2007, 79(9): 3371-3382.
- [19] Weisz A, Scher A L, Shinomiya K, et al. A new preparative-scale purification technique: pH-zone-refining countercurrent chromatography[J]. *J Amer Chem Soc*, 1994, 116(2): 704-708.
- [20] Xu L, Ma T, Wang X, et al. Preparative separation of seven polyphenols from *Perillae Folium* via pH-zone-refining counter-current chromatography combined with high-speed counter-current chromatography[J]. *Anal Methods*, 2021, 13(10): 1232-1237.
- [21] Quan B H, Jing Z S, Qiao C F, et al. Preparative separation of gambogic acid and its C-2 epimer using recycling high-speed counter-current chromatogra-



- phy: sciencedirect[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1127(1-2): 298-301.
- [22] Fedotov P S, Maryutina T A, Pukhovskaya V M, et al. Influence of kinetic properties of extraction systems on the separation and preconcentration of some elements by countercurrent chromatography[J]. *J Liq Chromatogr*, 1994, 17(16): 3491-3506.
- [23] David F. Thermodynamic properties of lanthanide and actinide ions in aqueous solution[J]. *J Less-Common Met*, 1986, 121: 27-42.
- [24] Prajapati P. High speed counter current chromatography: a review[J]. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 2016, 5(7): 413-429.
- [25] 时新刚, 陈志伟, 刘东武. 高速逆流色谱应用研究进展[J]. *生命科学仪器*, 2009(2): 4-7.
- [26] Araki T, Okazawa T, Kubo Y, et al. Separation of lighter rare earth metal ions by centrifugal countercurrent type chromatography with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid[J]. *J Liq Chromatogr*, 1988, 11(1): 267-281.
- [27] Zolotov Y A, Spivakov B Y, Maryutina T A, et al. Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis[J]. *Fresenius' Z Anal Chem*, 1989, 335(8): 938-944.
- [28] Spivakov B Y, Maryutina T A, Fedotov P S, et al. Different two-phase liquid systems for inorganic separations by countercurrent chromatography[J]. *Acs Symposium*, 1999, 716: 333-346.
- [29] Kitazume E, Bhatnagar M, Ito Y. Separation of rare earth elements by high-speed counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr*, 1991, 538(1): 133-140.
- [30] Berthod A, Xiang J, Alex S, et al. Chromatographie à contre courant et micelles inverses pour la séparation et l'extraction de cations métalliques[J]. *Can J Chem*, 1996, 74(2): 277-286.
- [31] Abe H, Usuda S, Tachimori S. Characteristics of centrifugal partition chromatography for lanthanoid separation in HDEHP extraction system[J]. *J Liq Chromatogr*, 1994, 17(8): 1821-1835.
- [32] Akiba K, Hashimoto H, Nakamura S, et al. Enrichment and separation of holmium and erbium by high-speed countercurrent chromatography[J]. *J Liq Chromatogr*, 1997, 20(13): 1995-2007.
- [33] Spivakov B Y, Maryutina T A, Fedotov P S, et al. Different two-phase liquid systems for inorganic separations by countercurrent chromatography[J]. *Acs Symposium*, 1999, 716: 333-346.
- [34] Soin A, Maryutina T, Musina N, et al. New possibility for REE determination in oil[J]. *Int J Spectrosc*, 2012, 2012: 1-5.
- [35] Fedotov P S. Untraditional applications of countercurrent chromatography[J]. *J Liq Chromatogr Related Technol*, 2007, 25: 2065-2078.
- [36] Maryutina T A, Fedotov P S. Countercurrent chromatography in elemental analysis: from oil to high-purity substances[J]. *J Anal Chem*, 2019, 74(3): 239-247.
- [37] 金玉仁, 章连众, 韩世钧, 等. 用 DHDECMP 在逆流色谱上分离镧系金属离子[J]. *化学学报*, 2000, 58(6): 692-695.
- [38] Myasoedov B F, Chmutova M K. New methods of transplutonium elements isolation, purification, and separation from rare earth elements and selected fission products[M]// *Separations of elements*. Boston, MA: Springer, 1995: 11-29.
- [39] Hoshi H, Akiba K. High-speed countercurrent chromatography for separation of americium from lanthanoids[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2001, 249(3): 547-550.
- [40] 吴剑峰, 金玉仁, 许启初, 等. 逆流色谱分离镧(III)和铈(III)的研究[J]. *分析化学*, 2006, 34(9): 1311-1314.
- [41] Myasoedov B F, Maryutina T A, Litvina M N, et al. Americium (III)/curium (III) separation by countercurrent chromatography using malonamide extractants[J]. *Radiochim Acta*, 2005, 93(1): 9-15.
- [42] Litvina M N, Malikov D A, Maryutina T A, et al. Separation of U, Pu, and Am recovered from mixed oxide (MOX) fuel by countercurrent chromatography[J]. *Radiochem*, 2007, 49(2): 162-165.
- [43] 吴剑峰, 金玉仁, 周国庆, 等. 逆流色谱分离感应耦合等离子体质谱在线测量超痕量铀[J]. *分析化学*, 2005, 33(10): 1397-1400.
- [44] 吴剑峰, 金玉仁, 周国庆, 等. 逆流色谱去除无机酸中痕量铀的研究[J]. *核技术*, 2006, 29(3): 214-220.
- [45] Ito Y, Weinstein M A, Aoki I, et al. The coil planet centrifuge: principle and application[J]. *J Med Instruments(Japanese)*, 1966, 36(7): 1-13.
- [46] Domon B, Hostettmann K, Kovačević K, et al. Separation of the enantiomers of (±)-norephedrine by rotation locular counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 1982, 250: 149-151.
- [47] Ito Y. High-speed countercurrent chromatography[J]. *CRC Crit Rev Anal Chem*, 1986, 17: 65.
- [48] 张天佑. 逆流色谱技术[M]. 北京: 科学技术出版社, 1991.