

· 专论与综述 ·

超临界 CO₂ 萃取在环境样品预处理中的应用

张继荣, 陈玲

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 阐述了超临界流体萃取的原理和特点, 分析了温度、压力、流体流速、改性剂、络合剂等因素对萃取过程的影响, 介绍了超临界 CO₂ 萃取技术的优点及其在萃取土壤中的有机污染物、非固体介质中的污染物、环境样品中的金属离子等方面的应用, 对该技术的应用前景作了展望。

关键词: 超临界流体萃取; CO₂; 环境样品; 预处理

中图分类号: O652.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2003)02-0010-04

Application of Supercritical Carbon Dioxide Extraction in Environmental Sample Pretreatment

ZHANG Ji-rong, CHEN Ling

(State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Techniques of supercritical carbon dioxide extraction, which were applied to environmental sample pretreatment developed in recent years, were systematically introduced. It not only extracts pollutants in solid samples such as soil, but also extracts pollutants in water and air collected and concentrated by absorbents. The advantages of the SFE are described and its prospect of future application is made.

Key words: Supercritical fluid extraction; Carbon dioxide; Environmental sample; Pretreatment

传统的样品预处理方法如液-液萃取法、固相萃取法、索氏提取法等, 都存在较大的局限性, 如溶剂用量大、处理时间长、操作复杂、易造成二次污染等, 在一定程度上限制了其在环境样品预处理中的应用。超临界流体萃取(Supercritical fluid extraction, SFE)是利用在超临界条件下的流体作为萃取剂, 从固体或液体中萃取出所需成分, 然后采用升温、降压、吸收(吸附)等手段, 将溶剂与所萃取的组分分离的一项新型分离技术。该技术具有节能、高效、选择性强等特点, 在环境监测、化学分析和废物处理等方面得到了广泛应用。

1 超临界流体萃取的原理

超临界指物质的温度和压力超过临界温度和临界压力时所处的状态。超临界流体既非气体, 也非液体, 而是兼有气体和液体性质的流体, 具有液体的溶解力, 又比液体的传质性能好。常用的超临界流体有 CO₂、乙烯、乙烷、丙烷和氨等。由于 CO₂

的临界温度接近常温(临界温度 31.04 °C, 临界压力 7.38 MPa, 临界密度 0.468 g/L), 安全易得, 廉价且能分离多种物质, 因此, CO₂ 是最常用的超临界流体。超临界 CO₂ 萃取流程见图 1。

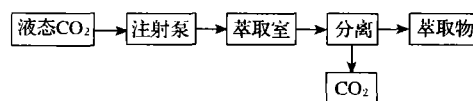


图 1 超临界 CO₂ 萃取流程

CO₂ 在超临界状态具有以下特征: ①在临界点附近, 温度和压力的很小变化都会对 CO₂ 强度产生较大影响; ②在超临界条件下, CO₂ 的粘度系数很小, 有利于溶质扩散, 具有很好的质量传递特征;

收稿日期: 2002-12-19; 修订日期: 2003-02-14

作者简介: 张继荣(1970—), 男, 江苏宜兴人, 在读硕士生, 主要从事土壤、城市污泥等环境样品的分析研究。

③具有较小的表面张力,易于进入土壤/沉积物的微细孔隙,将有机物快速萃取出来^[1]。因此,超临界 CO₂ 流体萃取法具有萃取时间短、溶剂用量少、操作方便、萃取物可直接分析、萃取效率高、通过改变条件可实现高选择性萃取等特点。

2 超临界流体萃取的特点^[2]

(1)超临界流体的密度接近于液体,具有与液体溶剂相同的溶解能力,同时又保持了气体所具有的传递特性,因而比液体溶剂萃取具有更高的传递速率,能更快地达到萃取平衡。

(2)在接近超临界点处,压力和温度的微小变化都会引起超临界流体密度和溶解能力的变化。因此,萃取后溶质和溶剂易于分离,并且节约能源。

(3)具有萃取和精馏的双重特性,能分离一些难分离的物质。

(4)一般采用化学性质稳定、无毒、无腐蚀性、临界温度不过高或过低的物质作为萃取剂,不会引起被萃取物的污染。

超临界流体萃取的主要缺点是在高压下操作,设备的一次性投资较大。

3 萃取过程的影响因素

3.1 温度/压力对萃取效率的影响

温度变化对超临界 CO₂ 流体萃取效率的影响比较复杂。一方面,温度升高,有机污染物的蒸气压增大,导致溶质的溶解度增加,易于从基体中解吸出来;另一方面,升温会使 CO₂ 流体的密度减小,降低溶剂效应,萃取效率也随之降低。Yu 等^[3]报道说温度升高到 200 °C,纯 CO₂ 的萃取效率有很大提高。压力对萃取效率的影响比较明显,萃取效率会随压力升高而增加。压力与温度的影响一般同时考虑,选择高温高压或低温低压,都可以提高萃取效率。

3.2 流体流速对萃取速率的影响

当萃取沉积态的污染物时,流体流速的影响表现为:①较快的流速会得到较高的萃取速率,如果实验允许,应增加流速,延长萃取时间也很有效;②小颗粒样品比大颗粒样品更易萃取;③在相同的时间内,动态萃取比静态萃取更有效;④可选择各种方法增加污染物的溶解度,如升高压力、升高或降低温度、选用不同的萃取液、加入有机改性剂等。当萃取吸附态的污染物时,流体流速的影响表现

为:①流速对萃取速率的影响很小,延长萃取时间效果也不明显;②样品颗粒大小不影响萃取速率;③在相同的时间内,动态萃取和静态萃取同样有效;④要提高萃取速率,必须考虑基体与污染物之间的相互作用力^[4]。

3.3 改性剂对萃取效率的影响

CO₂ 极性小,萃取环境样品中极性大的有机污染物时,萃取效率不高,通常需要加入改性剂,增加流体的极性。改性剂是一种加入超临界流体系统的溶剂,能明显改变系统的相行为。加入改性剂,一方面提高了污染物在超临界 CO₂ 流体中的溶解度,另一方面还具有将污染物从样品的特定吸附位置置换出来的特性。另外,改性剂进入基体后,有利于有机污染物的扩散和超临界流体进入基体,萃取出有机污染物。水、有机胺、酸类、芳香族化合物和许多有机溶剂都能作为改性剂,其中最常用的是甲醇。

3.4 络合剂对金属离子萃取的影响

CO₂ 是一种非极性物质,对极性物质特别是无机金属离子的萃取效率很低。此外,由于金属离子带正电荷,而且在萃取过程中,超临界 CO₂ 流体与金属离子之间有微弱的溶质溶剂作用,使金属离子难以溶入超临界流体相。因此,直接萃取金属离子很困难,可采取降低待分离金属离子极性的方法,在萃取前或萃取过程中,加入合适的络合剂,产生原位络合衍生作用,在中和金属离子所带电荷的同时,使其生成极性较小的配合物,容易溶入超临界流体相,提高萃取效率。常用的络合剂有二烷基二硫代氨基甲酸盐 MDDC 和氟化二烷基二硫代氨基甲酸盐 MFDDC(其中 M 为一价阳离子)等。

4 超临界 CO₂ 萃取技术的应用

4.1 萃取土壤中的有机污染物

土壤表面的有机污染物分吸附态和沉积态 2 种,其中沉积态的有机污染物通过溶解可被萃取出来,吸附态的有机污染物与土壤之间存在化学作用力,萃取过程受到吸附-解吸平衡的控制。Erkey 等^[5]用超临界 CO₂ 流体萃取土壤中的有机化合物,发现用局部平衡理论(LET)可以较好地解释解吸现象。温度在 298 K ~ 328 K 之间时,苯、菲和五氯苯酚的吸附等温线符合弗伦德利希等温式:

$$q_e = K_f (C_e/C_0)^{1/n}$$

式中: q_e ——平衡吸附能力;

C_e ——平衡时溶质浓度;

C_0 ——萃取条件下有机物的饱和浓度;

K_f, n ——常数, 其中 n 近似等于 1。

温度增加, K_f 值增大, 吸附能力也增强。有机污染物的脱附实验结果与局部平衡理论值相符。

翁建华等^[6]利用超临界 CO₂ 萃取土壤中的多环芳烃(PAHs), 不需经过纯化步骤, 可直接用于 GC/MS 分析。SFE 对杂环化合物和 PAHs 等不能有效萃取, 通常需加入极性改性剂, 增加 CO₂ 的溶解力, 从而提高极性化合物的萃取效率。加入改性剂纯水和 V(二氯甲烷): V(甲醇) = 4:1 混合液后, 得到的含 PAHs 的萃取物不必经过硅胶柱纯化步骤, 可直接用于 GC/MS 分析。

王烈等^[7]用有机溶剂作为改性剂, 使用无机盐和螯合剂提高萃取物的回收率, 用高效液相色谱定量分析, 建立起超临界 CO₂ 萃取土壤中极性化合物焰红染料(phloxine B)的检测方法。实验结果表明, 甲醇对超临界 CO₂ 有较强的修饰作用, 丁胺可以提高 phloxine B 的稳定性和土壤的解吸附水平。实验还发现, 土壤湿度明显影响 SFE 的萃取效果。当土壤湿度低于 20% 时, 每增加 5%, 萃取回收率也相应提高, 随着湿度进一步增加, 萃取回收率开始下降。因此, 20% 的土壤湿度是萃取 phloxine B 的最佳参数。

周长利等^[8]利用自行研制的超临界流体萃取仪, 萃取土壤样品中的烃类污染物(萃取流体为 CO₂), 用 GC/MS 测定萃取物的化学成分, 考察了影响萃取效率的主要因素。①萃取压力的影响: 随压力升高, 萃取组分的种类和烃类萃取量明显增加, 22.5 MPa 时, 烷烃回收率增加不大, 但萃取组分种类增多, 背景干扰加重, 说明烷烃萃取选择性变差; ②萃取温度的影响: 当压力为 20.0 MPa 时, 温度由 50 °C 升至 60 °C, 各组分萃取量明显增加, 至 70 °C 时, 烃类的萃取效率有降低趋势, 70 °C ~ 90 °C 之间, 烃类污染物的萃取量变化不大; ③CO₂ 用量的影响: 在 20.0 MPa、60 °C 条件下, 若 CO₂ 用量超过 3.0 mL, 溶质容易以气溶胶的形式挥发损失, 使收集效率降低。

王建华^[9]建立了用超临界 CO₂ 萃取、气相色谱法测定韭菜中农药残留的方法。将 50 g 切碎的韭菜与 75 g MgSO₄ 混匀, 研成粉状后, 取 5 g 样品置

于 10 mL 萃取池中, 于 70 °C 静态萃取 1 min, 再动态萃取(30.4 MPa, 40 °C), 萃取物收集于 3 mL 乙酸乙酯中, 用来测定韭菜中的石菌清、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂 4 种农药残留。

高连存^[10]报道了利用超临界 CO₂ 萃取炼钢厂炼焦车间土壤中 PAHs 的最佳萃取条件: 40 MPa, 80 °C, 0.5% 甲醇动态改性液体, 10 mL CO₂, GC/MS 测定, 可从土壤中鉴定出 44 种 PAHs, 其中能定量分析 31 种。

4.2 萃取非固体介质中的污染物

游静^[11]使用 GDX-502(60 目 ~ 80 目) 高分子微球浓缩兰州市 8 个大气气相有机污染物, 然后将吸附剂转入 SFE 萃取池中, 加入 0.5 mL 甲醇作为改性剂, 在 22.0 MPa、80 °C 条件下静态萃取 5 min, 再用 15 mL CO₂ 动态萃取, HP-5 交联石英毛细管柱 GC/MS 测定, 共鉴定出 52 种有机污染物, 主要包括脂肪烃、多环芳烃、邻苯二甲酸、含氮杂环等几类物质。

任丽等^[12]使用 GDX-301 富集黄河水中的有机污染物, 然后用超临界 CO₂ 脱附多组分有机污染物, SE-54 交联石英毛细管柱 GC/IRD/MS 三机联用测定, 鉴定出 14 种有机污染物, 主要为酸类、烷类、酯类等化合物。

4.3 萃取环境样品中的金属离子

在超临界 CO₂ 中溶解能力强、性能稳定且能与金属离子生成稳定配合物的络合剂的应用, 使超临界 CO₂ 萃取环境样品中的金属离子成为可能。Laintz 等^[13]首先采用以超临界 CO₂ 为流动相的超临界流体色谱(SFC), 成功地分离出络合后的痕量金属离子, 开辟了采用超临界 CO₂ 流体原位络合法萃取金属离子的新途径。Wang 等^[14]报道了原位络合超临界萃取、原子吸收法(AAS)测定水溶液中重金属离子的技术, 络合剂[(C₄H₉)₄N](DDC)与金属离子形成配合物后, 被萃取进入超临界 CO₂ 流体相。

5 结论

(1) 超临界 CO₂ 萃取技术具有高效、快速、简便等优点, 影响萃取效率的主要因素有压力、温度、CO₂ 的用量等。

(2) 该技术可应用于固相、液相、气相等不同基体中有机物的处理, 对环境样品中痕量金属离子的

萃取也取得了较大进展。

(3)该技术不仅是一种有效的样品前处理方法,在有些国家还开始用于修复被有机污染物污染过的土壤。目前,我国的土壤面临日益严重的污染问题,加强对超临界流体萃取原理和应用的研究很有必要。

[参考文献]

- [1] 陈楚良.超临界流体萃取法[J].上海环境科学,1994,13(4):19-21.
- [2] 贾绍义,柴诚敬.化工传质与分离过程[M].北京:化学工业出版社,2001.330-331.
- [3] YU Y, GHARAIBEH A, HAWTHORNE S B, *et al.* Combined temperature/modifier effects on supercritical CO₂ extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples[J]. Anal Chem, 1995, 67: 641-646.
- [4] HAWTHORNE S B, GALY A B, SCHMITT V O, *et al.* Effect of SFE flow rate on extraction behavior[J]. Anal Chem, 1995, 67: 2723-2732.
- [5] ERKEY C, MADRAS G, OREJUOLA M, *et al.* Supercritical carbon dioxide extraction of organics from soil[J]. Environ Sci & Technol, 1993, 27: 1225-1231.
- [6] 翁建华,黄连芬.超临界二氧化碳萃取-GC/MS测定土壤中的多环芳烃[J].中国环境监测,1996,12(2):9-12.
- [7] 王烈,高颖.超临界流体萃取和高压液相色谱法测定土壤中焰红染料[J].中国公共卫生,2000,16(6):545-546.
- [8] 周长利,崔兆杰,高连存,等.土壤中烃类污染物的超临界流体萃取[J].分析化学,1997,25(7):796-799.
- [9] 王建华.蔬菜中有机氯农药残留的超临界流体提取和气相色谱法测定[J].色谱,1998,16(6):506-507.
- [10] 高连存.炼钢厂炼焦车间土壤中PAHs的超临界流体萃取-色质联用分析方法研究[J].环境科学研究,1998,11(1):36-39.
- [11] 游静.用离线超临界流体萃取和气相色谱/质谱考察兰州市大气层中有机污染物[J].环境化学,1998,17(6):588-593.
- [12] 任丽,王国俊.离线超临界流体萃取和气相色谱-红外-质谱联用测定水中有机污染物[J].色谱,1998,16(3):238-240.
- [13] LAINIZ K E, WAI C M, YONKER C R, *et al.* Extraction of mental ions from liquid and solid materials by supercritical carbon dioxide[J]. Anal Chem, 1992, 64: 2975-2978.
- [14] WANG J, MARSHALL W P. Metal speciation by supercritical fluid extraction with on-line detection by atomic absorption spectrometry[J]. Anal Chem, 1994, 66: 3900-3907.

· 纪要 ·

2003年全国省级环境监测站站长会议纪要

2003年1月23日,中国环境监测总站在北京主持召开了全国省级环境监测站站长会议。会议传达了2003年全国环境保护工作会议精神,分析了全国环境监测面临的新形势和新任务,研究探讨了涉及全系统利益和发展的重大事项,安排部署了2003年环境监测专项工作。各省、自治区、直辖市环境监测站和新疆生产建设兵团环境监测站负责人参加了会议。

会议认为,环境监测系统要与时俱进,开拓创新,有所作为,圆满完成国家环保总局和各级环保局布置的各项环境监测任务。

会议要求,各级环境监测站要按照国家环保总局的统一部署,依据新调整的《国家环境质量监测网地表水监测断面》要求,认真开展好重点流域水质月报工作,做好重点城市饮用水源地水质月报公开发布的各项准备工作。

会议强调,要开拓监测新领域,创新工作新思路。做好“菜篮子”基地、主要污灌区和有机食品生产基地的监测调查工作,做好三峡库区及其上游地区水质同步监测和沿海城市海水浴场水质监测工作。

会议强调,要重视政务信息工作,利用好政务信息这一独特渠道,及时报送监测信息,研究监测问题,反馈监测情况。要加强调查统计工作,摸清全国水、气、噪声、污染源自动监测系统建设情况和各地监测经费情况。

会议要求,要高度重视人才培养和技术培训工作。要建立高层次监测技术专家库,培养笔杆子,加强全系统监测技术培训。要注意交流各地监测新思想,实现观念创新、思维创新、管理创新、机制创新和方法创新。

会议还研究探讨了“三同时”验收监测收费、监测信息系统建设、监测技术规范体系建设等具体事宜。

会议要求各级环境监测站振奋精神,开拓创新,不断增强监测系统的造血功能,提高监测系统的抗风险能力和自我发展能力,更好地为环境管理服务。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2003年第1.2期