

# 超临界流体分离技术及其在环境研究和治理上的应用\*

## SUPERCritical FLUID EXTRACTION (SFE) AND ITS APPLICATION IN ENVIRONMENTAL RESEARCH AND CONTROL

林荣根

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

### 1 超临界流体及超临界流体提取

所谓超临界流体是指某些气体或液体在一定的温度和压力下处于似液非液似气非气状态时的流体。此时的流体同时具备液体与气体的性质,气相和液相具有相同的密度,其比重也往往介于气体与液体之间。在超临界状态下,随温度、压力的变化,流体的密度也随之变化。超临界流体具备一些常规流体所不

具备的性质,人们正是利用这些特殊性质而使得它们在科研与生产中得到越来越广泛的应用。

超临界二氧化碳由于具有下列优点而应用最为广泛:(1)低的超临界温度(有利于萃取热稳定性差的物质);(2)非易燃;(3)易提纯;(4)常温、常压下为气体(便于溶剂与溶质分离);(5)不干扰后续测定;(6)

---

\* 法国土伦大学资助项目。

收稿日期:1998-12-28;修回日期:1999-02-05

无毒；(7)化学惰性；(8)非腐蚀性；(9)温和的超临界条件；(10)低廉的价格。其主要缺点是极性小，从而导致它只能提取非极性和低极性物质，但如在 CO<sub>2</sub> 溶剂中加入少量的极性溶剂(改性剂)，也可以用它来萃取极性大的物质。

表 1 几种常见流体的超临界温度、压力及偶极距<sup>[8]</sup>

流体	临界温度(°C)	临界压力 (×10 <sup>5</sup> Pa)	偶极距 (Debye)
CO <sub>2</sub>	31.1	72.8	0
N <sub>2</sub> O	36.5	72.5	0.137
CHF <sub>2</sub> Cl	96.1	49.1	1.4
SF <sub>6</sub>	45.5	37.1	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.3	49.7	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32.3	48.2	0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	91.9	45.6	0.366
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96.7	41.9	0.084
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	234.2	30.0	0
NH <sub>3</sub>	132.5	111.3	1.47
CH <sub>3</sub> OH	239.5	81.0	1.7
H <sub>2</sub> O	374.2	217.6	1.85

超临界流体提取基于如下事实：在超临界条件下许多气体/液体呈现出超常的溶解能力<sup>[8]</sup>。虽然超临界流体现象在 100 多年前就已经被发现<sup>[9]</sup>，但真正的应用还是近 20 a 的事，尤其是在过去的 10 a 中超临界流体提取技术无论在理论上还是在应用上都取得了长足的进展。提取过程可分为 3 步：(1) 根据被萃取物的物化特性使溶剂在所需的条件下(温度、压力)超临界化；(2) 萃取过程本身；(3) 被萃取物的回收。

一般采用 3 种回收方法：(1) 冷阱捕获法，即在出口处安置冷阱(冷阱温度一般控制在 -30°C 左右)，这种方法只适用于回收那些不挥发的化合物。(2) 固定相回收法，在上述冷阱中加入填充物质，如玻璃球、钢球或 ODS 等。通常，为了提高回收率，冷阱温度控制在超临界溶剂(或极性改性剂，如果有的话)的沸点略上。(3) 向一种或多种溶剂中通气吸收法，有时使用单一溶剂不足以定量地吸收所有感兴趣的提取物，这时就需要使用多种溶剂的混合物(如用氯仿、正己烷和甲醇以 1:1:1 的体积比进行混合)<sup>[3]</sup>。为了提高吸收效率，吸收液最好具有较大的粘度和较低的温度，因为粘度大有利于缩小气泡的体积及增加气泡与吸收液的接触时间，而较低的温度可降低被提取物的挥发。

提取速度取决于以下 3 个步骤：(1) 溶质从基体解吸；(2) 溶质的扩散；(3) 溶质在超临界流体中的溶

解<sup>[7]</sup>。

## 2 超临界流体提取的优点和注意事项

传统的提取方法有：索氏提取法，超声提取法，皂化提取法及加速溶剂提取法等。但这些提取方法或多或少都存在溶剂用量大(在大部分情况下这些溶剂都是有毒的)、提取时间长、提取效率低、自动化程度低等缺点。

超临界提取法正是克服了上述缺点而近年来在许多领域得到广泛应用。它的优点包括：自动化程度高、提取时间短、重现性好、有机溶剂用量少、选择性好(不同的极性溶剂加入量加上不同的回收材料可以提取不同极性的物质)、环境污染小等<sup>[1]</sup>。此外，它还可与别的仪器连用，如：气相色谱、超临界色谱、液相色谱等<sup>[5]</sup>。

在进行超临界流体提取时应注意：(1) 萃取管必须填满，如果样品量不够，应用惰性材料填满以使萃取管的“死体积”最小；(2) 为避免由于形成气溶胶而带来的溶质损失，应控制超临界流体的流量<sup>[9]</sup>；(3) 许多分析人员错误地将回收率低归咎于萃取溶剂的极性不够大，事实上他们更应该在回收过程中找原因<sup>[3]</sup>。

## 3 超临界流体提取在环境研究与治理领域的应用

### 3.1 在环境有毒物质研究上的应用

人们可以从不同环境介质(沉积物、城市大气飘尘、土壤、水、岩石、动植物组织等)中萃取某些污染物如：碳氢化合物、氯苯、杀虫剂、除草剂等，也可用来测定上述基质中的重金属甚至放射性物质<sup>[4, 6, 10~13]</sup>。

### 3.2 在食品和医药保健品检测上的应用

分析血液、肉类、水果、粮食、牛奶、蔬菜、藻类、药品、化妆品等中的杀虫剂、激素等物质<sup>[1, 2]</sup>。

### 3.3 在聚合物(聚乙烯、聚丙烯、尼龙等)和吸附剂分析领域的应用

聚合物中的添加剂往往对环境有危害，从聚合物中提取聚合物添加剂进行分析是超临界流体提取技术的应用领域之一。另外，从吸附剂(活性炭、硅胶、氧化铝等)中提取有关物质进行测定使得它们在测定液体或气体中某些物质时非常有用，因为人们可以把液体或气体吸附在这些吸附剂上，然后用超临界液体进行提取和测定<sup>[7]</sup>。

### 3.4 在某些特殊的环境研究及控制领域中的应用

由于该技术提取速度快、自动化程度高、溶质不易被破坏等特点,使它在某些特殊的环境研究及控制领域得到应用,如:在超临界流体中进行化学反应及催化化学反应、气体抗溶剂(Gas-antisolvent)提取,以及纸/纸浆厂污水、污泥超临界水氧化处理等。

总之,该方法由于其特有的优点正在许多环境研究及控制领域得到越来越广泛的应用,有关萃取机理及最优萃取条件的研究更使它如虎添翼,它与其他仪器的联用正改变着许多传统的科研与生产方法。

#### 参考文献

- 1 孙传经. 毛细管色谱法. 北京: 化学工业出版社, 1992. 236~386
- 2 刘瑜等. 色谱, 1996, 14(6): 457~459
- 3 Chadot, X. *et al.*. *Analisis*, 1997, 25: 81~96

- 4 Dachs, J. *et al.*. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 351(1~3): 377~385
- 5 Greibrokk, T. J. *Chromatogr. A.*, 1995, 703: 523~536
- 6 Lin, Y. *et al.*. *Trends in Analytical Chemistry*, 1995, 14(3): 123~133
- 7 Luque de Castro, M. D. *et al.*. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 321
- 8 McHugh, M. and Krukonic V.. *Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice*. Boston: Butterworths, 1986. 1~465
- 9 Moore, W. N. and Taylor L. T.. *Anal. Chem.*, 1995, 67: 2 030~2 036
- 10 Murphy, J. M. and Erkey C.. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1 674~1 679
- 11 Reighard, T. S. and Olesik S. V.. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1996, 28(2~3): 61~99
- 12 Wai, C. M. and Wang S. F.. *J. Chromatography A*, 1997, 785(1~2): 369~383
- 13 Wai, C. M. *et al.*. *Talanta*, 1996. 43.2 083~2 091