

戴安 (DIONEX) 园地

加速溶剂萃取的原理及应用

牟世芬

(中国科学院生态环境研究中心, Dionex 中国有限公司应用研究中心, 北京, 100085)

复杂样品的前处理, 常常是现代分析方法的薄弱环节, 在以往的数年中, 人们做了多种尝试以期找到一种高效、快捷的方法以取代传统的萃取法, 例如, 自动索氏萃取、微波消解、超声萃取和超临界萃取等。值得注意的是, 以上各法无论是自动索氏萃取, 还是超临界流体萃取……等, 都有一个共同点, 即与温度有关。在萃取过程中, 通过适当提高温度, 可以获得较好的结果。例如, 在自动索氏萃取中, 由于萃取时是将样品浸入沸腾的溶剂之中, 因此, 其萃取速度和效率较常规索氏萃取法快且溶剂用量少。超临界流体萃取可通过提高萃取时的温度使其回收率得到改善。而微波萃取则是利用一种可以施加压力的容器, 将溶剂加热到其沸点之上, 来提高其萃取的效率。虽然以上各法与经典的索氏法相比已有了很大的进步, 但有机溶剂的用量仍然偏多, 萃取时间较长, 萃取效率还不够高^[1]。

近几年来, Richter 等介绍了一种全新的称之为加速溶剂萃取的方法 (Accelerated Solvent Extraction, 简称 ASE)^[2,3]。该法是一种在提高温度和压力的条件下, 用有机溶剂萃取的自动化方法。与前几种方法相比, 其突出的优点是有机溶剂用量少、快速、回收率高。该法已被美国 EPA (环保局) 选定为推荐的标准方法 (标准方法编号 3545)^[1,4]。

1 加速溶剂萃取的原理

加速溶剂萃取是在较高的温度 (50℃—200℃) 和压力 (1000—3000psi 或 10.3—20.6MPa) 下用溶剂萃取固体或半固体样品的新颖样品前处理方法。

1.1 在提高的温度下萃取

提高温度使溶剂溶解待测物的容量增加。Pitzerk 等^[5]报导, 当温度从 50℃ 升高至 150℃ 后, 萘的溶解度提高了约 13 倍; 烃类的溶解度, 如正二十烷, 可以增加数百倍。Sekine 等^[6]报导水在有机溶剂中的溶解度随着温度的增加而增加。在低温低压下, 溶剂易从“水封微孔”中被排斥出来, 然而当温度升高时由于水的溶解度增加, 则有利于这些微孔的可利用性。在提高的温度下能极大地减弱由范德华力、氢键、溶质分子和样品基体活性位置的偶极吸引力所引起的溶质与基体之间的很强的相互作用力。加速了溶质分子的解析动力学过程, 减小解析过程所需的活化能, 降低溶剂的粘度, 因而减小溶剂进入样品基体的阻力, 增加了溶剂进入样品基体的扩散能力。已报导温度从 25℃ 增至 150℃, 其扩散系数大约增加 2—10 倍, 降低溶剂和样品基体之间的表面张力, 溶剂更好地“浸润”样品基体, 有利于被萃取物与溶剂的接触。

1.2 在加压下萃取

液体的沸点一般随压力的升高而提高。例如丙酮在常压下的沸点为 56.3℃, 而在 5 个大气压下, 其沸点高于 100℃。液体对溶质的溶解能力远大于气体对溶质的溶解能力。因此, 欲在提高的温度下仍保持溶剂在液态, 则需增加压力。另在加压下, 可将溶剂迅速加到萃取池和收集瓶。

1.3 热降解

由于加速溶剂萃取是在高温下进行, 因此, 热降解是一个令人关注的问题。加速溶剂萃取是在高压下加热, 高温的时间一般少于 10min, 因此, 热降解不甚明显。Richter^[3]曾试验以 DDT 和艾氏剂为

例研究了加速剂萃取过程中对易降解组分的降解程度。DDT 在过热状态下将裂解为 DDD 和 DDE。艾氏剂裂解为 endrin aldehyde 和 endrin ketone。实验结果表明, 在 150℃ 下, 对加入萃取池内的 DDT 和艾氏剂标准进行萃取 (这些组分的正常萃取温度为 100℃)。萃取物用气相色谱分析, DDT 的三次平均回收为 103%, 相对标准偏差为 3.9%。艾氏剂三次平均回收为 101%, 相对标准偏差为 2.4%。在测定 DDT 时未发现有 DDE 或 DDD 存在。测定艾氏剂时亦未发现有 endrin aldehyde 或 endrin ketone 的存在。试验了温度为 60℃, 压力为 16.5MPa, 氟甲烷作为溶剂时, 预加入法对极易挥发的 BTEX 化合物 (苯、甲苯、乙苯、二甲苯) 的回收^[3]。结果表明, 四次萃取的平均回收在 99.5—100% 之间, 相对标准偏差为 1.2—3.7%。在同样的试验条件下, 戊烷的 (b. p 36℃) 回收为 90.1%, 相对标准偏差为 1.8%。以上实验结果可以看出, 加速溶剂萃取法可用于样品中易挥发组分的萃取。

2 加速溶剂萃取仪

加速溶剂萃取仪中由溶剂瓶、泵、气路、加温炉、不锈钢萃取池和收集瓶等构成, 见图 1。其工作程序如下: 第一步是手工将样品装入萃取池, 放到圆盘式传送装置上, 以下步骤将完全自动先后进行: 圆盘传送装置将萃取池送入加热炉腔并与相对编号的收集瓶连接, 泵将溶剂输送到萃取池 (20—60s), 萃取池在加热炉被加温和加压 (5—8min), 在设定的温度和压力下静态萃取 5min, 多步小量向萃取池加入清洗溶剂 (20—60s), 萃取液自动经过滤膜进入收集瓶, 用 N₂ 吹洗萃取池和管道 (60—100s), 萃取液全部进入收集瓶待分析。全过程仅需 13—15min。溶剂瓶共 4 个, 每个瓶可装入不同的溶剂, 可选用不同溶剂先后萃取相同的样品, 也可用同一溶剂萃取不同的样品。可同时装入 24 个萃取池和 26 个收集瓶。ASE200 型萃取仪, 其萃取池的体积可从 11ml 到 33ml。ASE300 型萃取仪的萃取池体积可选用 33, 66 和 100ml。

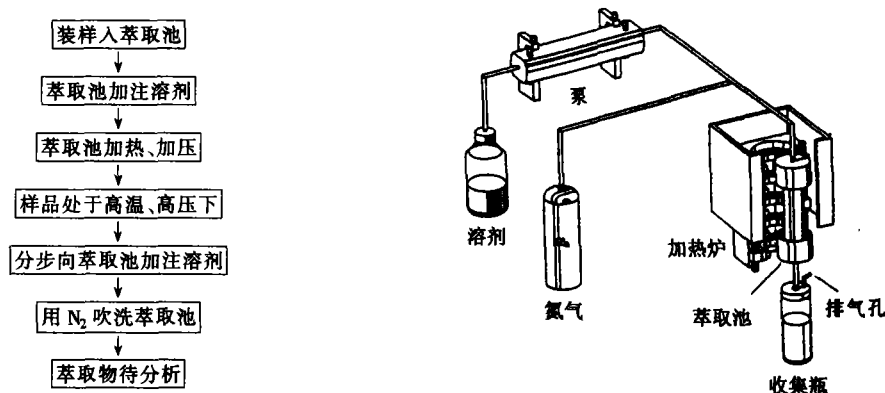


图 1 加速溶剂萃取仪流程图

3 加速溶剂萃取的突出优点

与索氏提取、超声、微波、超临界和经典的分液漏斗振摇等公认的成熟方法相比, 加速溶剂萃取的突出优点如下: 有机溶剂用量少, 10g 样品仅需 15ml 溶剂; 快速, 完成一次萃取全过程的时间一般仅需 15min; 基体影响小, 对不同基体可用相同的萃取条件; 萃取效率高, 选择性好, 已进入美国 EPA 标准方法, 标准方法编号 3545; 方法发展方便, 已成熟的用溶剂萃取的方法都可用加速溶剂萃取法作; 使用方便、安全性好, 自动化程度高。

4 加速溶剂萃取的应用

尽管加速溶剂萃取是近年才发展的新技术, 但由于其突出的优点, 已受到分析化学界的极大关注。加速溶剂萃取已在环境、药物、食品和聚合物工业等领域得到广泛应用。特别是环境分析中, 已广泛用于土壤、污泥、沉积物、大气颗粒物、粉尘、动植物组织、蔬菜和水果等样品中的多氯联苯、多环芳烃、有机磷 (或氮)、农药、苯氧基除草剂、三嗪除草剂、柴油、总石油烃、二恶英、呋喃、炸药 (TNT, RDX, HMX) 等的萃取。