

文章编号: 0254- 5357(2000) 04- 0286- 06

超临界流体萃取技术在地质样品分析中的应用

龙 梅, 裴世桥

(中国地质大学化分室, 北京 100083)

摘要: 综述了分析型超临界流体萃取(SFE)技术替代有机溶剂, 在地质样品分析中萃取总石油烃、多环芳烃、多氯苯、生物标志物、有机金属化合物的应用, 展望了CO₂-SFE方法用于地质样品中金属离子测定的前景。

关键词: 超临界流体萃取; 二氧化碳; 地质样品

中图分类号: O652. 6; O613. 71

文献标识码: A

超临界流体是介于气态和液态之间的超临界状态物质, 具有类似于气体的穿透能力和类似于液体的较大密度和溶解度。通过温度和压力的调节, 可以改变超临界流体的溶解度, 而超临界流体技术正是利用这种特性来替代溶液进行萃取。目前在所有的超临界流体中, CO₂ 被认为最有效、最安全和最经济。当压力、温度在超临界范围调节时, CO₂ 超临界流体可具有与正己烷、氯仿、苯、四氯化碳、乙醚等多种有机溶剂相似的溶解度参数, 因此, 有能力对绝大多数有机物进行萃取。

超临界流体萃取(SFE)技术在50~70年代开始用于从石油蒸馏后的残渣中萃取较轻组分, 从绿咖啡豆中萃取咖啡因, 直到80年代才把SFE用于分析化学的样品制备^[1]。

CO₂-SFE之所以受到普遍的重视, 是因为它具有多项优点: 效率高; 主要萃取剂(CO₂)无毒、便宜; 有利于萃取受热不稳定的物质; 萃取过程易于控制; 萃取物易于和CO₂分离; 易于从复杂体系中分离目标物; 可进行选择性萃取; 便于和其他仪器联用^[1]。因此SFE技术在地球化学与石油地质、聚合物工业、商品检验及卫生检验、纺织工业、制药工业、环境监测和评估、食品工业、烟草/茶叶工业、日用化工品工业、农产品等方面已得到应用。

地质样品成分复杂, 测定其中微量、痕量组成极易受到基体的影响, 因此对其样品制备的要求很

高, 不仅要求速度快、效率高, 而且要求沾污少、不污染环境、操作安全及经济等。对于地质样品中的总石油烃(TPH)、多环芳烃(PAH)、多氯苯(PCB)、生物标志物、有机金属化合物等分析, 必须进行样品的溶剂萃取前处理, 以达到分离基体, 消除干扰, 浓缩分析物的目的。由于CO₂-SFE技术具有诸多优点, 在地质样品制备中取得了显著的成绩。

1 CO₂-SFE在地质样品分析中的应用

1.1 沉积岩和污染土壤中的总石油烃

许多科学家研究了近代和古代沉积岩中酯类化合物, 而通常被分成“游离”、“结合”两类。“游离”酯类化合物通过传统溶剂萃取分离, 而“结合”酯类化合物则需要更复杂的物理/化学方法才能释放出来。但在多孔微环境沉积物中, 还有一种介于“游离”和“结合”酯类化合物之间的“吸附”酯类化合物。由于SFE可以在多孔介质中进行, 因此被用作分离环境样品中这类吸附化合物的最理想方法^[2]。超临界CO₂萃取地质样品的条件是压力为35 MPa (5 000 psi)、温度在50~350℃之间萃取1 h, 萃取物离线收集在一氯甲烷中, 然后进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。萃取后样品再进行高温热解分析。多步SFE实验的定量结果表明, 萃取结果与萃取温度有很大关系, 在50℃和350℃萃取, 大多数成分有很好的回收率, 这就表明固体样

收稿日期: 2000-02-28; 修订日期: 2000-06-16

作者简介: 龙梅(1961-), 女, 北京人, 工程师, 从事岩矿分析实验工作。

品中被分析成分以较强和较弱两种状态存在,从两种油页岩中的链状和环状烃分析结果就可证明这种结论。高低温度对环状烃萃取结果的影响比链状烃更大。因此,萃取结果显示了温度与萃取效率的非线性关系,萃取效率与固态样品中萃取物种类、萃取物与基体之间的反应均有关系。因此,多步SFE可被用作估计地质样品中游离和吸附烃的有效工具。

Monin等^[3]研究了SFE方法萃取沉积岩中的烃化合物,结果表明萃取温度是一项重要参数。在低压状态下,超临界流体具有气体特性,溶解能力随温度增加而降低;在高压状态时,超临界流体具有液体特性,溶解能力随温度增加而增加。通过实验得出以下结论:①SFE装置可直接耦合到GC上,进行在线分析,一次操作就可得到色谱图;②分析仅需要几毫克原岩样品;③定量萃取烃化合物需要高密度高压力的CO₂;④超临界CO₂几乎不能萃取氮氧硫化合物。作者认为在萃取过程中,若加入极性改性剂将非极性CO₂变成具有极性的萃取溶剂,再通过选择适当温度、压力、流速等参数,萃取某些氮氧硫化合物也可以获得好的结果。

Hawthorne等^[4]研究了土壤样品中超临界萃取重烃化合物条件,仅用CO₂,较轻原油成分($n_c \leq 25$ 的烷烃)在65℃时就可获得良好的回收率,但对较重成分萃取效果不好,因此着重讨论了使用较高温度和添加极性改性剂来增加其回收率。由于使用红外方法来测定总石油烃值,因此选择极性改性剂必须要求其在2940 cm⁻¹处红外辐射是透光的,即不含C—H结构。通过实验,添加四氯乙烯可以定量回收重烃成分。结果表明,在150℃和添加四氯乙烯作为极性改性剂的SFE装置中萃取30 min,与用氟里昂113索氏萃取4 h相比,产生同样或更好的重烃回收率。使用SFE方法,有机溶剂总消耗仅6 mL,而索氏法则要消耗150 mL。

Lopez Avila等^[5]也比较了SFE与氟里昂113索氏法的结果,使用四氯乙烯作为极性改性剂。由于总石油烃值的标准参考样品有限,所以又测定了被汽油、柴油、机油和各种原油污染的沙土、粘土样品。对于含水量(质量分数 w)在10.6%~40%的粘土样品,进行了干燥剂加入实验,数据表明含水土壤样品应该先与无水硫酸镁混合,然后存放于冰箱过夜。这样就可以保证不损失挥发性成分,以解决SFE方法中回收率降低的问题。

美国环保局(EPA)已将SFE方法列为固体样

品的常规萃取方法^[6],就是利用34.5 MPa(340 atm)的超临界CO₂萃取总石油烃,全氯乙烯收集萃取物,然后用红外(IR)光谱测定总石油烃含量。但要把它应用到现场分析,就需要简单的、手提式的仪器分析方法。Hawthorne等^[7]利用SFE-IR系统,现场萃取和分析了汽油、柴油、机油污染现场和油库现场的样品,并把样品送回实验室,用EPA认可的SFE-IR方法进行对照实验。结果表明,不论是在现场或在实验室,其萃取和分析的样品结果与真实结果一致(偏差小于10%)。除了机油污染现场样品外,其他样品萃取10 min得到的结果,相当于萃取30 min结果的70%~95%。这也表明快速SFE对减少现场调查研究的分析时间是十分有用的。

1.2 沉积物和土壤样品中的多环芳烃

SFE固体样品中分析物,受很多因素影响,但对环境/地球化学样品来说,最重要的因素是分析物与样品基体相结合的形式。通常被萃取成分“吸附”在固体样品的有机基体中,因此通过高温萃取可以重组基体中大分子结构,增加解吸能力。Furton等^[8]利用高至350℃的温度来重新回收古代沉积物中的烷烃和芳烃。芳烃主要由烷基苯类、萘和烷基萘类、菲和烷基菲类组成。与常规的一氯甲烷索氏萃取相比较,高温超临界萃取油页岩样品显示出对链烃和芳烃更高的回收率^[9]。在更高温度下得到更高的回收率,对芳烃而言,温度效应更明显。高温SFE的目的之一就是缩短萃取时间而又能增加回收率。与索氏法相比,温度低于250℃时,SFE法在30 min的萃取时间内不能达到100%回收率,但增加萃取时间可以达到。

虽然SFE显示了替代索氏萃取方法的前景,但是通常受到所用流体溶解能力低的限制。因此,要萃取所有的多环芳烃,仅用纯的CO₂是不够的。添加甲醇到CO₂中,提高某些多环芳烃的回收率与索氏法相当,但其他更大分子量的分子仅能部分萃取。实验表明^[10],添加体积比为2:1的六甲基乙硅烷和一氯甲烷的混合物作为极性改进剂,可以大大改进水系沉积岩石和尘土两种标准物质中多环芳烃的萃取效率。当样品中菲、荧蒽、芘、蒽作为研究成分时,其萃取效率比仅用纯CO₂萃取高6倍,比用 $\Phi=10\%$ 甲醇的CO₂高2倍。极性改进剂从样品基体中替代出分析物,其分析结果与标准索氏法溶剂萃取结果相一致。研究表明,在SFE过程中,当极性改进剂成分添加到样品基体中,可

提高极性和非极性成分的萃取回收率。对于萃取非极性分析物来说,可以认为极性改进剂的作用是从样品基体中解吸多环芳烃,以试剂中的非吸附基团来置换吸附分子,使分析物从基体表面解吸。

Levy 等^[11]研究了从土壤及水系沉积岩中萃取和收集多环芳烃的最佳条件,在离线收集吸附后,用 GC-MS 测定。结果表明,提高萃取压力和温度可以增加土壤和沉积岩中多环芳烃的萃取效率。为了提高 SFE 效率和多环芳烃的回收率,对土壤样品就需要高压,而沉积岩基体则需要高的萃取温度。

高连存等^[12]研究了 SFE 萃取环境模拟样品中多环芳烃的收集方法,系统地研究了收集溶剂种类、用量及无溶剂固体表面冷冻捕集等方法对离线收集 SFE 多环芳烃组分的影响。研究表明,二氯甲烷和丙烷的收集效率较高,其他有机溶剂效果较差。而且,当收集溶剂的液面高度大于 2.0 cm 时,溶剂的用量对收集效率没有明显的影响。玻璃珠固体表面冷冻捕集效率较好,但其精密度较差,相对标准偏差(RSD)为 0.28%~11.29%。

1.3 地质样品中的多氯苯

超临界萃取系统既可以在系统达到平衡时静态操作,也可以用于超临界流体连续萃取的动态操作。Onuska 等^[13]用来确定超临界 CO₂ [31.4 MPa (310 atm) 和 40℃] 萃取效率的第一个沉积岩样品中 2,3,7,8-四氯二苯-p-二噁英(2,3,7,8-TCDD)已有定值结果。该样品萃取 30 min,仅有 48% 的 2,3,7,8-TCDD 被萃取;增加萃取时间不能明显改进萃取效率。数据表明,部分 2,3,7,8-TCDD 强烈吸附在沉积岩中,超临界 CO₂ 在这样的条件下不能萃取出被吸附的 2,3,7,8-TCDD。但用 NO₂ 替代 CO₂,同样条件下可萃取到 91% 的 2,3,7,8-TCDD。如果在 CO₂ 中加入 2% 的甲醇,回收率增加到 93%;在 NO₂ 中加入 2% 甲醇,萃取温度为 40℃,萃取率可达 100%。最可能的解释是 2,3,7,8-TCDD 在 CO₂ 和 NO₂ 中有不同的溶解度。它们作为减少密度作用的溶剂极性本质上没有差异。加入作为极性改性剂的甲醇到两种流体中,明显地改进了从沉积岩中萃取的效率。由于极性改性剂和溶剂之间的特殊反应,甲醇增加了 2,3,7,8-TCDD 的溶解度。基于 Lewis 酸碱反应形成氢键的能力,利用在超临界流体中加入不同极性改性剂可以增加萃取的选择性,仔细选择超临界流体和极性改性剂,就可以完全萃取 2,3,7,8-

TCDD。

Lee Hing-Bin 等^[14]研究了使用 SFE 技术同时萃取水系沉积岩中多氯二酚和氯代苯的方法。样品在使用前必须冻干、混匀。使用非极性的 CO₂ 在 35 MPa、100℃条件下萃取含有 11%~50% 水分的沉积岩样品,多氯二酚和氯代苯获得了好的回收率。更高的萃取温度对所有多氯二酚产生更高的回收率,特别是氯化度更高的样品。当温度达到 100℃以上,回收率已超过 95%,温度再增加对回收率影响不大。现场采集的水系沉积岩样品多含有不同程度的水分,因此应研究样品中水分是否对多氯二酚萃取有影响。当样品中水分含量为 11%~50% 时,其回收率一致,因此不必用纯 CO₂ 干燥水系沉积岩样品后再做多氯二酚的回收实验。与萃取多环芳烃相比较,在极性改性剂存在下并不改进所有多氯二酚的回收率。由于用纯 CO₂ 几乎不能得到如像多环芳烃和腐殖物一样的共萃物,因此从水系沉积岩样品中 SFE 氯代苯(PCB),就不需添加极性改性剂。在实验误差范围内,不论萃取 20 min 或 10 min,其 PCB 结果一致。而动态萃取 5 min,就可以萃取大约 70% 的 PCB。

1.4 地质样品中的生物标志物

水系沉积物或煤中的生物标志物分析是有机地球化学主要实验之一。一般是在溶剂萃取后用 GC-火焰离子化检测器(FID)或 GC-MS 来作定性和定量分析。另一分析方法为在约 320℃下加热分解,直接用 GC-MS 分析。但是,以上两种方法各有缺点:溶剂萃取法时间长,而在溶剂蒸发过程中, $n_c < 15$ 的较轻烃可能要损失;由于矿物基体的保留作用,因此热解法可能对 $n_c > 25$ 的较重烃要受到影响。另外,在大多数情况下,溶剂萃取物一般不适合直接 GC 分析,可能需要用制备色谱进一步分离。使用 CO₂ 的 SFE 方法,由于快速、免热分解、污染少、选择性好,可以直接与 GC、超临界色谱(SFC)等方法耦合。Hopfgartner 等^[15]研究了使用作为生物标志物分析的优选手段,粉状岩样的 CO₂-SFE,萃取条件为 55℃和 31 MPa,萃取物可直接注射到 GC-FID-火焰光度检测器(FPD)或 GC-MS 系统中进行分析,整个萃取过程仅需 45 min,得到的藿烷和甾烷结果与溶剂萃取法一致,而溶剂萃取法则需要几个小时。

Greibrokk 等^[16]进行了 SFE 能否替代原岩的液相萃取研究,实验分别用纯 CO₂、添加少量 2-丙醇的 CO₂、添加 CS₂ 和四氢呋喃的 CO₂ 来进行。

为了快速和选择性萃取,进行了多级萃取实验。通过改变压力、温度进行饱和烃的选择性实验,SFE结果等于或高于液相萃取结果。在SFE过程中,第一级以饱和烃为主,第二级以芳烃为主,第三级以氮硫氧化合物为主。使用1~2g油页岩样品得到的实验结果中,用多级SFE可萃取出0.8%的可溶有机物,每级实验30min,可用来测定生物标志物。

1.5 沉积岩样品中的有机金属化合物

Lopez-Avila等^[17]利用离线SFE和带有原子发射测定的GC,测定了土壤和沉积岩样品中有机锡化合物。这种方法利用超临界CO₂从固态基体中萃取有机锡化合物,其萃取条件为 $\varphi=5\%$ 甲醇作为极性改性剂,压力45.6MPa(450atm),温度60℃,静态萃取20min,动态萃取30min。被萃取物用一氯甲烷或C18硅胶阱收集,一氯甲烷清洗,再用戊烷基溴化镁衍生化后用GC-原子发射检测器(AED)测定。研究样品为3个加内标的固态基体(以有机锡化合物形式加入1μg/g锡)和一个未加内标而含有不同结果二丁基锡和三丁基锡的样品。结果表明,SFE方法满足测定三取代基和四取代基的有机锡化合物,但对二取代基和一取代基的有机锡化合物,在上述条件难以达到满意的回收率。要达到从土壤和沉积岩中完全萃取二取代基和一取代基的有机锡化合物,需要更高的压力和不同的极性改性剂。

Dachs等^[18]也研究了用SFE方法测定沉积岩中的三丁基锡(TBT),最佳条件为压力35MPa、温度60℃、在CO₂中加入5.1mol/L甲醇,萃取时间30min,TBT的回收率82%,RSD为9.2%($n=5$),用分析标准参考物质验证了方法。与普通液相色谱法相比较,SFE法回收率更高,但精度与进一步处理被萃物(衍生化和清洗)的方法有关。

Emteborg等^[19]发展了SFE和带有微波等离子体发射光谱仪(MIP-AES)的GC方法,快速、准确地测定沉积岩标样中的甲基汞。这种方法的主要优点为高度自动化、化学试剂消耗低,比较高的速度。最吸引人的是SFE系统用甲苯溶液可以直接进行格氏衍生化,减少了分析步骤,因此也减少了潜在出错的根源。这种结合特别适合于测定大批量沉积岩标样中的甲基汞。而蒸馏法也是从沉积岩样品中分离甲基汞的参考方法。平行萃取沉积岩标样,用GC-MIP-AES作为最终产物的测定方法,两种方法取得一致的分析结果。使用

SFE-GC-MIP-AES方法测得沉积岩标样中甲基汞的最低检出限为0.1ng/g(基于注射20μL,0.5g样品和空白值的3倍)。作者提出,共萃出的硫起到了从沉积岩中传递甲基汞的作用,在某种程度上,也从沉积岩传递了无机汞。由甲苯萃取物中丁基甲基汞和二丁基硫浓度之间的完全一致关系证明了这种结论。

Cai等^[20]研究了原位衍生化测定沉积岩中丁基锡和苯基锡化合物。用己烷基溴化镁在萃取池中直接与沉积岩原位衍生,在温度40℃、压力35.5MPa(350atm)的条件进行SFE实验。回收的萃取物由带有火焰光度计(FPD)的GC测定,不需要任何清洗步骤。这种方法减少了样品的处理步骤,节省了分析时间,减少了溶剂的使用。标准参考物的三丁基锡分析表明方法可靠,另外也成功地应用到测定真实沉积岩样品中的三丁基锡、二苯基锡、三苯基锡。

2 SFE的新发展

在色谱分析的衍生化方法中已经建立了一种将酸性物质转化为非极性物质的高产方法,即在水和有机溶剂两相之间进行相转移烷基化反应^[21],二氯化苯和甲苯是适合于进行这种反应的溶剂,在适当压力和温度下的超临界CO₂,不仅其溶解能力和甲苯相当,而且与水不混溶,因此超临界CO₂是很好的从水溶剂进行相转移反应的介质。Wang等^[22]提出了用可离子化的冠醚作萃取螯合剂,可以用SFE在60℃、20MPa条件下萃取Hg²⁺,而在此条件下Cd²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和Zn²⁺不被萃取。这一方法为SFE开辟了一条新的应用途径。

由于需要中和离子的电性和弱的溶剂溶解反应,要用超临界CO₂直接萃取金属离子是不可能的。要实现其萃取目的,就需要使金属离子形成中性金属化合物,使其可溶解在超临界CO₂中或加少量有机溶剂的超临界CO₂中。选择合适的螯合剂是以金属离子的SFE螯合反应为标准,最重要的要求是金属化合物的高稳定常数,螯合剂和金属螯合物在纯的或加极性改性剂的超临界CO₂中的高溶解性,快速的螯合反应动力学及允许选择萃取某一金属离子或某组金属离子的螯合特性。Wai等^[23]研究了用4种二硫代甲氨酸酯和3种氟代β-二酮作为潜在的螯合剂,用SFE从加内标的沙、纸样中萃取Cd²⁺、Pb²⁺、Hg²⁺金属离子。使用 φ

= 5% 甲醇的 CO_2 萃取沙样的条件为 45°C 、25.3 MPa, 纸样的条件为 60°C 、20.3 MPa。结果表明, 单独使用超临界 CO_2 萃取与加极性改性剂的超临界 CO_2 萃取相比, 其分析物回收率均偏低; 只要在流动相中存在足够的螯合剂, 在超临界流体中金属螯合物的溶解度比螯合剂本身的溶解度有着更重要的作用; 随着螯合剂的氟代作用, 增加了金属螯合物的溶解度, 同时也增加了萃取效率。

超临界萃取环境样品中金属离子已被作为清理被各种金属离子污染的工业场所的方法。Ashraf-Khorassani 等^[24]用纯 CO_2 和加甲醇极性改性剂的 CO_2 超临界流体萃取了淤泥、飞灰、土壤、滤纸、沙等不同基体中汞化合物和汞离子。中性汞化合物中含有二乙基二硫脲(DDC)或三氟代乙基硫脲(FDDC)作为螯合剂。当 $\varphi=5\%$ 甲醇加入到 CO_2 中后, 可以从沙、滤纸等惰性基体中高效地萃取出 $\text{Hg}(\text{DDC})_2$ 和 $\text{Hg}(\text{FDDC})_2$, 但是飞灰和淤泥中 $\text{Hg}(\text{DDC})_2$ 的萃取效率在同样条件下相当低。另一方面, 当用 $\varphi=5\%$ 甲醇的 CO_2 作超临界流体萃取时, 所有基体 $\text{Hg}(\text{FDDC})_2$ 的萃取率均大于 95%。当 NaDDC 作为原位螯合剂时, 土壤、淤泥、飞灰中 Hg^{2+} 在 80°C 的纯 CO_2 [40.6 MPa (400 atm)] 超临界流体萃取, 其回收率小于 40%, 而当用 LiDDC 取代 NaDDC 时, 其回收率大于 90%。同时测定了不同基体中 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_3HgCl 的回收率。结果表明, 汞离子的萃取效率完全取决于螯合剂的性质。添加极性改性剂不仅可以减少分析物与基体的作用, 而且也增加了分析物在超临界 CO_2 中的溶解度。

双硫脲(二苯基硫代卟啉)是最主要的有机试剂之一, 它为测定 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 及其他金属离子的灵敏方法奠定了基础, 已广泛应用于地质样品分析中^[25]。由于双硫脲溶于烃类、醇类、酮类及氯代溶剂等的性质类似于超临界 CO_2 , 因此可以将 CO_2 -SFE 方法用于地质样品中金属离子的测定。

3 参考文献

- [1] Vannoot R W, Chervet J P, Lingeman H, et al. Coupling of Supercritical Fluid Extraction with Chromatographic Techniques[J]. *J Chromatogr.* 1990, 505: 45.
- [2] Jaffe R, Diaz D, Hajje N, et al. Hydrocarbon Speciation in Ancient Sediments Studied by Stepwise High Temperature Supercritical Carbon Dioxide Extraction[J]. *Org Geochem.* 1997, 26(1/2): 59.
- [3] Monin J C, Barth D, Perrut M, et al. Extraction of Hydrocarbon from Sedimentary Rocks by Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Org Geochem.* 1988, 13(4-6): 1079.
- [4] Hawthorne S B, Hegvik K M, Yang Y, et al. Determination of Heavy Hydrocarbon Contamination Using Supercritical Fluid Extraction with Infrared Detection[J]. *Fuel.* 1994, 73(12): 1876.
- [5] Lopez Avila V, Benedicto J, Dodhiwala N S, et al. Development of an Off-line SFE-IR Method for Petroleum Hydrocarbons in Soils[J]. *J Chromatogr Sci.* 1992, 30(9): 335.
- [6] Lesnick B (U. S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste). Announcement at the EPA SFE Workgroup Meeting [R]. Washington DC. 1992, July 17.
- [7] Hawthorne S B, Miller D J, Hegvik K M. Field Evaluation of the SFE-Infrared Method for Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) Determination [J]. *J Chromatogr Sci.* 1993, 31(1): 26.
- [8] Furton K G, Huang C W, Jaffe R, et al. High-temperature Supercritical Fluid Extraction of Hydrocarbon from Geological Samples and Comparison to Soxhlet Extraction[J]. *J HRC.* 1994, 17(9): 679.
- [9] 王海霞, 饶竹, 江林. 超临界萃取/气相色谱-质谱测定油页岩中的生物标志物[J]. 岩矿测试. 2000, 19(2): 87.
- [10] Hills J W, Hill H H. Carbon Dioxide Supercritical Fluid Extraction with a Reactive Solvent Modifier for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. *J Chromatogr Sci.* 1993, 31(1): 6.
- [11] Levy J M, Dolata L A, Ravey R M. Considerations of SFE for GC/MS Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soils and Sediments [J]. *J Chromatogr Sci.* 1993, 31(9): 349.
- [12] 高连存, 崔兆杰, 张春阳, 等. 超临界萃取环境模拟样品中多环芳烃的收集方法研究[J]. 色谱. 1996, 14(1): 1.
- [13] Onuska F I, Terry K A. Supercritical Fluid Extraction of 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin from Sediment Samples [J]. *J HRC.* 1989, 12(6): 357.
- [14] Lee H B, Peart T E. Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Extraction from Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Benzenes from Sediments [J]. *J Chromatogr A.* 1994, 663(1): 87.
- [15] Hopfgartner G, Veuthly J L, Gulacar F O, et al. Extraction of Biomarkers from Sediments with Supercritical

- cal Carbon Dioxide: A Comparative Study with Solvent Extraction and Thermodesorption Methods [J]. *Org Geochem.* 1990, 15(4): 397.
- [16] Greibrokk T, Radke M, Skurdal M, et al. Multistage Supercritical Fluid Extraction of Petroleum Source Rocks: Application to Samples from Kimmeridge Clay and Posidonia Shale Formation [J]. *Org Geochem.* 1992, 19(4): 447.
- [17] Lopez Avila V, Liu Y, Beckert W F. Interlaboratory Evaluation of an Off-line Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography with Atom Emission Detection Method for the Determination of Organotin Compounds in Soil and Sediments [J]. *J Chromatogr A.* 1997, 785(1/2): 279.
- [18] Dachs J, Alzaga R, Bayona J M, et al. Development of a Supercritical Fluid Extraction Procedure for Tributyltin Determination in Sediments [J]. *Anal Chim Acta.* 1994, 286: 319.
- [19] Emteborg H, Bjorklund E, Odman F, et al. Determination of Methylmercury in Sediments Using Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography Coupled with Microwave-induced Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *Analyst.* 1996, 121(1): 19.
- [20] Cai Y, Alzaga R, Bayona J M. *In situ* Derivatization and Supercritical Fluid Extraction for the Simultaneous Determination of Butyltin and Phenyltin Compounds in Sediment [J]. *Anal Chem.* 1994, 66(7): 1161.
- [21] Persson B A, Eds by Halkel B K. Handbook of Derivatives for Chromatography [M]. John Wiley and Sons, 1993. 61—72.
- [22] Wang S, Elshani S, Wai C M. Selective Extraction of Mercury with Ionizable Crown Ethers in Supercritical Carbon Dioxide [J]. *Anal Chem.* 1995, 67(5): 919.
- [23] Wai C M, Wang S, Liu Y, et al. Evaluation of Dithiocarbamates and β -Diketones as Chelating Agents in Supercritical Fluid Extraction of Cd, Pb, and Hg from Solid Samples [J]. *Talanta.* 1996, 43: 2083.
- [24] Ashraf-Khorassani M, Taylor L T. Supercritical Fluid Extraction of Mercury (II) Ion *via in situ* Chelation and Pre-formed Mercury Complexes from Different Matrices [J]. *Anal Chim Acta.* 1999, 379(1): 1.
- [25] 李连仲 主编. 岩石矿物分析(第一分册). 第三版 [M]. 北京: 地质出版社, 1991 年. 409—464.

Application of the Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction Techniques in the Geological Sample Analysis

LONG Mei, PEI Shi-qiao

(Chemical Analysis Laboratory, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The application of analytical-scale supercritical fluid extraction (SFE) technique replacing the organic solvent extraction and being used for the extraction of the total petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated benzenes, biomarkers, and organometallic complexes in the geological sample analysis was reviewed. The application for determination of the metallic ions in the geological samples with CO₂-SFE was also prospected.

Key words: supercritical fluid extraction; carbon dioxide; geological sample