

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：9715622

※ 申請日期：97. 7. 7

※IPC 分類：

B01D 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

超臨界流體萃取方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立中興大學

代表人：(中文/英文)(簽章) 蕭介夫

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台中市國光路 250 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 李茂榮
2. 陳崇宇
3. 李文心
4. 李仁傑
5. 劉文琳
6. 楊宗杰
7. 蔡鳳婕

國 籍：(中文/英文)

- 1.-7. 中華民國

四、聲明事項：(略)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：9715622

※ 申請日期：97. 7. 7

※IPC 分類：

B01D 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

超臨界流體萃取方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立中興大學

代表人：(中文/英文)(簽章) 蕭介夫

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台中市國光路 250 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 李茂榮
2. 陳崇宇
3. 李文心
4. 李仁傑
5. 劉文琳
6. 楊宗杰
7. 蔡鳳婕

國 籍：(中文/英文)

- 1.-7. 中華民國

四、聲明事項：(略)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係與萃取方法有關，特別是指一種超臨界流體萃取方法，利用固相微萃取替代溶劑進行採樣，其操作簡單迅速，可降低偵測誤差與偵測極限，同時兼具經濟、無毒與環保等優點。

【先前技術】

傳統超臨界流體萃取方法係利用超臨界流體之高溶解力及高擴散性，對樣品進行特定化合物之萃取，由於二氧化碳之操作溫度低、價格低廉且不具毒性，故常被當作萃取用之超臨界流體，只要將壓力增加至二氧化碳之臨界壓力(72.9 atm)以上，溫度提升至臨界溫度(31.3°C)以上，即可使氣態二氧化碳轉變為二氧化碳超臨界流體。

二氧化碳超臨界流體接觸樣品進行萃取後，經過限流器轉換成氣態，二氧化碳超臨界流體中萃取之化合物（即萃出物）即可因二氧化碳之溶解度降低而沈析出來，傳統方法中萃出物是以合適的有機溶劑進行收集，再將溶劑加熱蒸乾使萃出物沈澱，最後加入定量之溶劑以進行分析，且溶劑於收集萃出物之過程中會不斷揮發，為使溶劑量維持固定，需不斷添加新溶劑，因此，傳統方法操作上相當耗時費事，且此方法常因溶劑揮發造成萃出物之流失，不僅偵測結果誤差大，且能夠偵測到之萃出物最低量（即偵測極限）亦高。

除此之外，傳統方法使用之有機溶劑更常造成環境污

染及並威脅操作人員的健康，於環保與健康意識高漲之今日，已逐漸成為不受歡迎的過街老鼠。

【發明內容】

5 本發明之一目的在於提供一種超臨界流體萃取方法，可降低偵測誤差與偵測極限。

本發明之另一目的在於提供一種超臨界流體萃取方法，其操作簡單迅速。

10 本發明之又一目的在於提供一種超臨界流體萃取方法，具有經濟、無毒與環保等優點。

為達成前揭目的，本發明所提供之超臨界流體萃取方法係包含有以下步驟：(a)將一樣品置入一第一容器中，該第一容器具有一入口與一出口，該出口並與一限流器連接；(b)將超臨界流體經由該入口注入該第一容器中，該超
15 臨界流體與該樣品接觸而由其中萃取出萃出物；(c)使該超臨界流體連同萃出物經由該出口與該限流器注入一第二容器中，且該第二容器與一固相微萃取裝置連接，該固相微萃取裝置具有一萃取纖維伸入該第二容器中；(d)利用該固相微萃取裝置對該第二容器中之萃出物以頂空方式進行採
20 樣。

【實施方式】

為了詳細說明本發明之構造及特點所在，茲舉以下一較佳實施例並配合圖式說明如后，其中：

第一圖係本發明一較佳實施例所使用設備之示意圖。

本發明一較佳實施例所提供之超臨界流體萃取方法係以萃取化妝品（如面霜或乳液）中之防腐劑或抗氧化劑為例，使用二氧化碳超臨界流體為介質進行萃取。

5 本發明採用之設備如第一圖所示，包含有一第一容器 10、一限流器 16、一第二容器 20、一固相微萃取裝置 26 以及一加熱爐 30，其中，該第一容器 10 具有一入口 12 與一出口 14，該限流器 16 一端藉一導管 17 與該出口 14 連接，另一端則藉另一導管 18 伸入該第二容器 20 中，該第
10 二容器 20 與該固相微萃取裝置 26 連接，該固相微萃取裝置 26 具有一萃取纖維 28 伸入該第二容器 20 中，該加熱爐 30 則將該限流器 16、該導管 18、該第二容器 20 與該固相微萃取裝置 26 容納於其中。

本發明之操作步驟如下：首先，將一樣品 32 置入該第一
15 一容器 10 中，於本實施例中該樣品 32 係一化妝品如面霜、或乳液，接著，將二氧化碳超臨界流體經由該入口 12 注入該第一容器 10 中，使該超臨界流體與該樣品 32 充分接觸而由其中萃取出萃出物，於本實施例中該萃出物為非揮發性物質。萃取過程可分為靜態萃取與動態萃取，前者係二
20 氧化碳超臨界流體與樣品共同靜置於第一容器 10 中來進行萃取，後者則是令二氧化碳超臨界流體不斷流過第一容器 10，本發明可採用靜態萃取或動態萃取，甚至結合兩種方式進行萃取。

接著，使該超臨界流體連同萃出物經由該出口 14、該

導管 17、該限流器 16 與該導管 18 注入該第二容器 20 中，該限流器 16 可使二氧化碳和緩地由超臨界流體轉換成氣態，轉換過程中隨著二氧化碳之密度降低，萃出物的溶解度亦隨之大幅減少而沈析出來，該第二容器 20 中預盛有 0.1 mL 之衍生化試劑(Derivatization Reagents)24 用以與該萃出物反應，使得與衍生化試劑反應後之萃出物更容易受該固相微萃取裝置 26 之萃取纖維 28 所吸附，於此步驟中，為使萃出物與衍生化試劑反應趨於完全，該加溫爐 30 中溫度保持在約 55°C，且於本實施例中，該衍生化試劑係一矽烷化試劑(silylation reagent)，即雙三甲基矽基三氟乙醯胺-三甲基氯 (BSTFA-TMCS)，事實上，可配合不同之萃出物採用合適的矽烷化試劑或其他衍生化試劑，其中，矽烷化試劑如雙三甲基矽基乙醯胺(N,O-bis[Trimethylsilyl]acetamide, BSA)、雙三甲基矽基三氟乙醯胺(N,O-bis[Trimethylsilyl]trifluoroacetamide, BSTFA)、甲基矽基三氟乙醯胺(N-Methyl-N-trifluoroacetamide, MSTFA)、N-特丁基二甲基矽-N-甲基三氟乙醯胺(N-Methyl-N-[tert-butyl dimethyl-silyl]trifluoroacetamide, MTBSTFA)，其他衍生化試劑則如五氟溴甲苯(Pentafluorobenzyl-bromide, PFBBR)等甲基化試劑，全氟辛酸(perfluoro acid anhydrides, PFAA)等乙醯化試劑或其他合適試劑，並不限於本實施例所採用者。

最後，利用該固相微萃取裝置 26 之萃取纖維 28 對該第二容器 20 中之萃出物以頂空方式進行採樣，約 15 分鐘

即可收集到足量之萃出物，供氣相層析質譜儀分析之用，於本實施例中該萃取纖維係聚丙烯酸酯(Polyacrylate, PA)纖維，實際操作上亦可以其他合適纖維替代，如聚雙甲基矽氧烷/二乙烯苯(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene, PDMS/DVB)纖維或碳蠟/二乙烯苯(Carbowax/Divinylbenzene, CW/DVB)纖維。

利用本發明之方法進行萃取，無需使用有機溶劑，亦免除了添加溶劑與加熱蒸乾溶劑等步驟，不僅符合環保需求，操作上更簡單方便，且可避免溶劑收集過程中萃出物流失之問題，使偵測結果之誤差減少，此外，本發明之萃取纖維 28 使用後經過適當活化處理即可重複再使用，兼具經濟、無毒之優點。

進一步的實驗結果顯示，本發明之方法具有較低的偵測極限（即較高的偵測靈敏度），如表一所示，係利用本發明之方法與傳統方法對同一樣品中各萃出物之偵測極限統計結果，其中，萃出物（非揮發性物質）包含對羥基苯甲酸甲酯(Methylparaben, MP)、丁基羥基甲苯(Butylated hydroxytoluene, BHT)、丁基羥基苯甲醚(Butylated hydroxyanisole, BHA)、對羥基苯甲酸乙酯(Ethylparaben, EP)、對羥基苯甲酸異丙酯(Isopropylparaben, IPP)、對羥基苯甲酸丙酯(Propylparaben, PP)、對羥基苯甲酸異丁酯(Isobutylparaben, IBP)與對羥基苯甲酸丁酯(Butylparaben, BP)；由表一中可明顯看出本發明之偵測極限較低，即偵測靈敏度較高。

◎表一

化合物	本發明方法之偵測極限(ng/g)	傳統方法之偵測極限(ng/g)
MP	0.5	130
BHT	2.1	30
BHA	1.8	30
EP	3.8	120
IPP	1.8	100
PP	8.3	100
IBP	6.3	70
BP	8.3	90

基於本發明之精神，該超臨界流體萃取方法可加以變化，例如：樣品並不限於化妝品，諸如土壤、地下水、食品等均可，超臨界流體可依需要採用三氟一氯甲烷、正丁烷、正戊烷、水、一氧化二氮等超臨界流體，衍生化試劑可以其他合適之試劑替代，加溫爐之溫度保持在 10°C~90°C 均可，舉凡此等易於思及之變化，均應為本發明申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

第一圖係本發明一較佳實施例所使用設備之示意圖。

【主要元件符號說明】

5	10 第一容器	12 入口	14 出口
	16 限流器	17 導管	18 導管
	20 第二容器	24 衍生化試劑	26 固相微萃取裝置
	28 萃取纖維	30 加溫爐	32 樣品

五、中文發明摘要：

超臨界流體萃取方法

一種超臨界流體萃取方法，係先將一樣品置入一第一容器中，並將超臨界流體注入其中，超臨界流體與樣品接觸後可由其中萃取出萃出物，接著超臨界流體連同萃出物
5 經由一限流器注入含有衍生化試劑的第二容器中，再利用一固相微萃取裝置對第二容器中之萃出物以頂空方式進行採樣。此發明不僅可以降低有機溶劑的使用量和對環境的危害；同時更具有高靈敏度與高準確度，並可應用於生活中常接觸物質之微量分析。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種超臨界流體萃取方法，係包含有以下步驟：

(a)將一樣品置入一第一容器中，該第一容器具有一入口與一出口，該出口並與一限流器連接；

(b)將超臨界流體經由該入口注入該第一容器中，該超
5 臨界流體與該樣品接觸而由其中萃取出萃出物；

(c)使該超臨界流體連同萃出物經由該出口與該限流器
注入一第二容器中，且該第二容器與一固相微萃取裝置連
接，該固相微萃取裝置具有一萃取纖維伸入該第二容
器中；以及

10 (d)利用該固相微萃取裝置對該第二容器中之萃出物以
頂空方式進行採樣。

2. 如請求項 1 所述之超臨界流體萃取方法，於步驟(b)
中該萃出物係非揮發性物質。

3. 如請求項 1 所述之超臨界流體萃取方法，於步驟(b)
15 中該超臨界流體係二氧化碳超臨界流體、三氟一氯甲烷超
臨界流體、正丁烷超臨界流體、正戊烷超臨界流體、水超
臨界流體或一氧化二氮超臨界流體。

4. 如請求項 1 所述之超臨界流體萃取方法，於步驟(c)
中該第二容器中盛有衍生化試劑，用以與該萃出物反應。

20 5. 如請求項 4 所述之超臨界流體萃取方法，其中該衍
生化試劑係矽烷化試劑(silylation reagent)。

6. 如請求項 5 所述之超臨界流體萃取方法，其中該矽
烷化試劑係雙三甲基矽基三氟乙醯胺-三甲基氯
(BSTFA-TMCS)、雙三甲基矽基乙醯胺

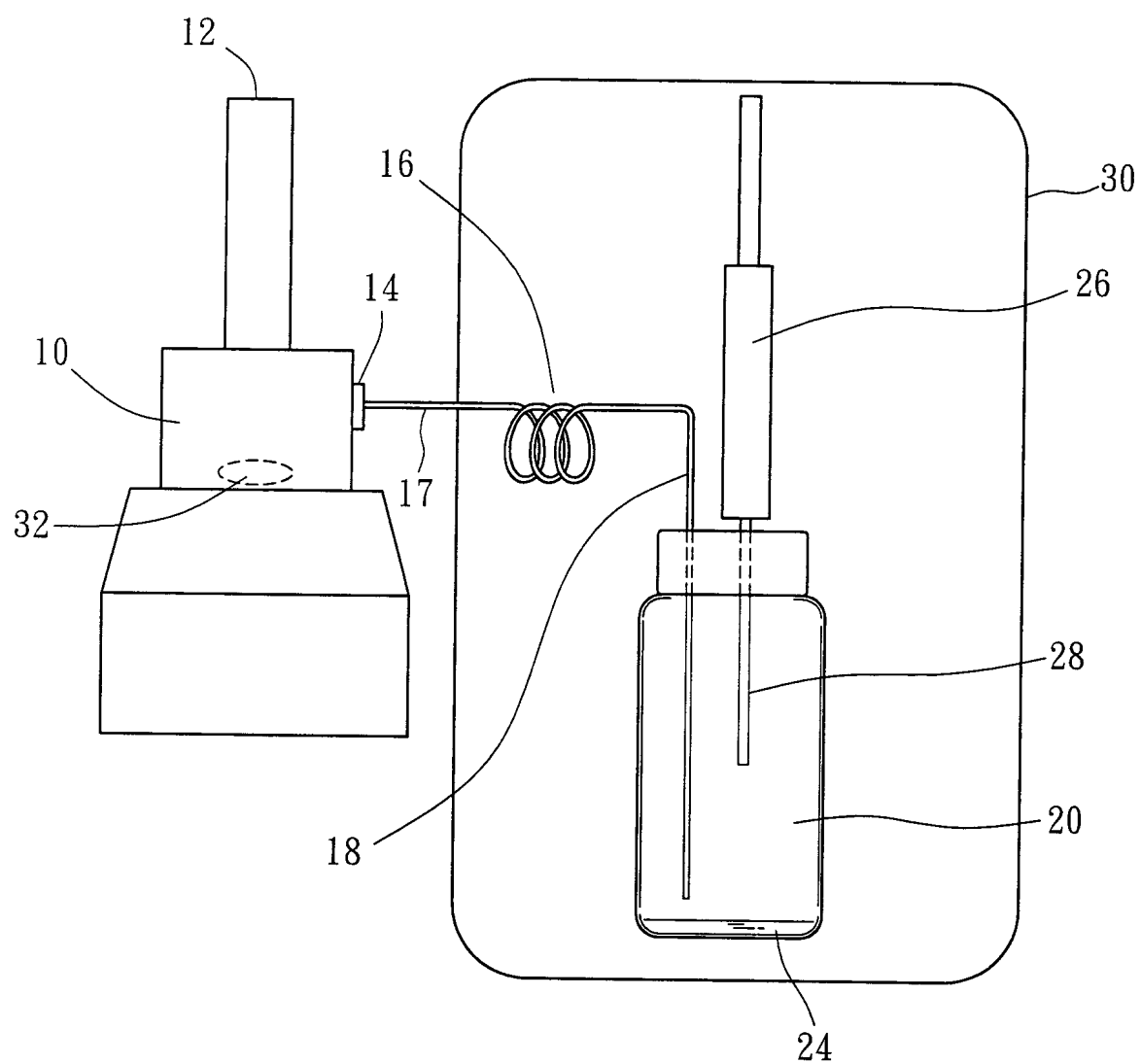
(N,O-bis[Trimethylsilyl]acetamide, BSA)、雙三甲基矽基三
氟乙醯胺 (N,O-bis[Trimethylsilyl]trifluoroacetamide,
BSTFA)、甲基矽基三氟乙醯胺
(N-Methyl-N-trifluoroacetamide, MSTFA)或 N-特丁基二甲
5 基矽-N-甲基三氟乙醯胺
(N-Methyl-N-[tert-butyldimethyl-silyl]trifluoroacetamide,
MTBSTFA)。

7. 如請求項 4 所述之超臨界流體萃取方法，其中該衍
生化試劑係甲基化試劑或乙醯化試劑。

10 8. 如請求項 1 所述之超臨界流體萃取方法，於步驟(c)
中該第二容器之溫度係保持在 10°C~90°C。

9. 如請求項 1 所述之超臨界流體萃取方法，於步驟(c)
中該萃取纖維係聚丙烯酸酯(Polyacrylate, PA)纖維、聚雙甲
基矽氧烷/二乙烯苯(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene,
15 PDMS/DVB)纖維或碳蠟/二乙烯苯(Carbowax
/Divinylbenzene, CW/DVB)纖維。

十一、圖式：



第一圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 一 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

	10 第一容器	12 入口	14 出口
	16 限流器	17 導管	18 導管
5	20 第二容器	24 衍生化試劑	26 固相微萃取裝置
	28 萃取纖維	30 加溫爐	32 樣品

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：