

综 述

微波萃取法研究进展*

陈 猛 袁东星 许鹏翔

(厦门大学环境科学研究中心 厦门 361005)

摘 要 对近几年微波萃取法的研究进展及其应用进行了综述。具体介绍了微波萃取的原理、特点、萃取参数及其在环境、生化、食品、化工分析和天然产物提取等领域的应用,并从简化样品预处理步骤、开发微波萃取新技术、探讨萃取机理和改进仪器装置 4 个方面展望了该法的发展前景,引用文献 46 篇。

关键词 微波萃取, 样品处理, 综述

样品预处理是样品分析过程中最耗时、最关键的环节。在现代实验室高度重视速度和效率的今天,探索快速、高效、简便、易自动化的样品预处理新方法已成为当代分析化学的前沿课题和重要研究方向之一。

萃取是样品预处理常用的手段之一。近些年来,传统的 Soxhlet 萃取已风光不再,超声波萃取虽仍为许多实验室采用,但已不能满足发展的需要,因而先后提出了超临界流体萃取(SFE)、微波萃取(ME)和加速溶剂萃取(ASE)等萃取方法。由于存在技术缺陷或设备复杂、运行成本高等问题,超临界萃取和加速溶剂萃取的发展和受到限制,微波萃取则异军突起。1986 年, Ganzler 等^[1]报道了利用微波能从土壤、种子、食品、饲料中萃取分离各种类型化合物的样品制备新方法——微波萃取法。微波萃取法问世以来,由于其优点众多,愈来愈受到重视,应用范围从环境分析一直扩展到食品、化工、农业等领域,文献报道量也逐年增多。本文从原理、特点和应用等方面对微波萃取法进行综述并展望其发展前景。

1 微波萃取的原理、特点、方法和参数

1.1 微波萃取的原理

在传统的萃取过程中,能量首先无规则地传递给萃取剂,然后萃取剂扩散进入基体物质,再从基体溶解或夹带多种成分扩散出来,即遵循加热—渗透进基体—溶解或夹带—渗透出来的模式。微波萃取法则是利用微波能来提高萃取效率的一种新技术。不同物质的介电常数不同,其吸收微波能的程度不同,由此产生的热能及传递给周围环境的热能也不相同。在微波场中,吸收微波能力的差异使得基体物质的某些区域或萃取体系中的某些组分被选择性加热,从而使得被萃取物质从基体或体系中分离,进入到介电常数较小、微波吸收能力相对较差的萃取剂中^[2]。

1.2 微波萃取的特点

由于传统的萃取过程中能量累积和渗透过程以无规则的方式发生,萃取的选择性很差。有限的选择性只能通过改变溶剂的性质或延长溶剂萃取的时间来获得,前者由于同时受溶解能力和扩散系数的限制,选择面很窄;后者则大大降低了萃取效率和速度。微波萃取由于能对萃取体系中的不同组分进行选择性加热,因而成为至今唯一能使目标组分直接从基体分离的萃取过程,具有较好的选择性;另一方面,微波萃取由于受溶剂亲和力的限制较小,可供选择的溶剂较多;此外,热传导、热辐射造成的热量损失使得一般加热过程的热效率较低,而微波加热利用分子极化或离子导电效应直接对物质进行加热,因此热效率高、升温快速均匀,大大缩短了萃取时间,提高了萃取效率。

由于微波萃取是一种新方法,许多研究将其与 Soxhlet 萃取、搅拌萃取、超声波萃取或超临界流体萃取等

* 福建省自然科学基金资助项目(1397003)

收稿日期: 1998-05-17; 陈 猛, 男, 26 岁, 硕士, 现攻读博士学位

方法进行了比较。Pastor 等^[3]在萃取海洋沉积物中的烃类和农药时发现, 超声波萃取 20 min 的回收率在 92% 至 98% 之间, 微波萃取则只需 6 min 就完全萃取了 15 种烃类, 19 种多环芳烃, 4 种 DDT 和 6 种 PCB(多氯联苯), 回收率在 98.5% 至 107% 之间。Dean 等^[4]分别用 Soxhlet 萃取、超临界萃取和微波萃取对高度污染土壤中的多环芳烃进行了研究, 结果发现, 3 种方法对 16 种多环芳烃的萃取总量分别为 297.4 mg/kg(Soxhlet 萃取, 6 h)、458 mg/kg(超临界萃取, 1 h)、422.9 mg/kg(微波萃取, 20 min), 相对标准偏差分别为 4.9% ~ 27.4% ($n=5$)、2.2% ~ 30% ($n=7$) 和 2.4% ~ 5.4% ($n=6$)。Enders 等^[5]萃取土壤和污泥中的多氯联苯时, 将 Soxhlet 萃取结果与超临界萃取和微波萃取的结果进行了比较, 发现超临界萃取的效果与 Soxhlet 萃取相当, 但都不如微波萃取效果好。Pare 等^[6]在分析水中的挥发有机物时, 将微波法与传统的静态顶空气相萃取法进行了对比, 结果发现, 前者比后者萃取效率提高 35% 以上, 萃取时间从 30 min 减少到 1 min 以内, 在 10^{-10} ~ 5×10^{-9} 含量范围内线性关系良好 ($r > 0.9999$, $RSD = 1.4\%$)。陈翠莲等^[7]在萃取预混合饲料中的维生素 A、D 和 E 时, 比较了磁力搅拌萃取、超声波萃取和微波萃取 3 种萃取方法, 结果表明, 虽然回收率均在 90% ~ 110% 之间, 但微波萃取的回收率最好(100% ~ 104%), 萃取时间最短, 仅需 5 min, 而磁力搅拌萃取需 150 min, 超声波萃取需 60 min。

由比较可知, 传统的 Soxhlet 萃取、搅拌萃取和超声波萃取等方法费时、费试剂、效率低、重现性差, 而且所用试剂通常有毒, 易对环境和操作人员造成危害; 超临界萃取虽然具有节省试剂、无污染等优点, 但是回收率较差, 为了获得超临界条件, 设备的一次性投资较大, 运行成本高, 而且难于萃取强极性和大分子质量的物质^[8]。微波萃取则克服了上述方法的缺点, 具有设备简单、适用范围广、萃取效率高、重现性好、节省时间、节省试剂、污染小等特点。

1.3 微波萃取的参数和设备

微波萃取时, 萃取参数的最佳化包括萃取溶剂、萃取功率和萃取时间的选择。其中, 萃取溶剂的选择对萃取结果的影响至关重要。微波萃取中首先要求溶剂必须有一定的极性以吸收微波能进行内部加热; 其次所选溶剂对目标萃取物必须具有较强的溶解能力; 此外, 溶剂的沸点及其对后续测定的干扰也是必须考虑的因素^[9]。已报道的用于微波萃取的溶剂有: 甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸、甲苯、二氯甲烷、四氯甲烷、己烷、异辛烷、2, 2, 4-三甲基戊烷、四甲基铵等有机溶剂和硝酸、盐酸、氢氟酸、磷酸等无机试剂, 以及己烷-丙酮、二氯甲烷-甲醇、水-甲苯等一些混合溶剂。Barnabas 等^[10]在萃取严重污染的土壤中的 16 种多环芳烃时, 比较了二氯甲烷、丙酮和己烷-丙酮混合溶剂, 发现丙酮作为萃取剂效果最好; Ganzler 等^[11]从鼠粪中提取生物活性物质时, 比较了甲醇、甲醇-水-乙酸、甲醇-水-氨水 3 种萃取溶剂, 结果发现甲醇-水-乙酸混合溶剂效果最佳; Tseng^[12]等萃取沉积物参考样品中的甲基汞时用 HNO_3 作萃取剂, 而 Vazquez 等^[13]在萃取海洋沉积物的甲基汞时则发现用盐酸-甲苯作为萃取剂效果更好。尤其值得注意的是, Dompert 等^[14]在萃取并测定土壤样品中的酚和甲基酚异构体时, 在己烷中加入乙酸酐和吡啶作为萃取剂, 在微波萃取的同时实现了酚类化合物的催化乙酰化, 大大简化了操作步骤, 缩短了样品处理时间, 为溶剂选择打开了新思路。

在一般的敞开体系中, 溶剂的沸点受大气压力影响; 而微波萃取一般在密闭的聚四氟乙烯罐中进行, 溶剂吸收微波能后所允许达到的最高温度主要受材料耐压性的限制, 因此, 在微波萃取中必须通过控制密闭罐内的压力来控制溶剂温度。在选定萃取溶剂和萃取压力的前提下, 控制萃取功率和萃取时间的主要目的是为了选择最佳萃取温度, 使目标成分既能保持原来的形态, 又能获得最大萃取产率。

最早用于微波萃取的装置是普通家用微波炉, 现在已有专门用于微波试样制备的商品化设备如 MDS-2000^[15]、MES-1000^[10] 等系统问世。这些系统一般都有功率选择和控温、控压、控时装置。一般由 PTFE 材料制成专用密闭容器作为萃取罐, 萃取罐能允许微波能自由透过、耐高温高压且不与溶剂反应。由于每个系统可容纳 9~12 个萃取罐, 因此试样的批量处理量大大提高。

2 微波萃取法的应用

微波萃取法自问世以来就因其具有众多优点而受到美国、加拿大等国家环保研究部门的重视。尽管最初

它是作为固体样品的萃取方法提出的,但是研究表明,该法同样适用于液体样品的萃取。目前,除主要用于环境样品预处理外,还用于生化、食品、工业分析和天然产物提取等领域。

2.1 微波萃取法在环境分析中的应用

微波萃取用于环境样品预处理的研究最多,主要集中在土壤、沉积物和水各种污染物的萃取分离上。萃取对象包括土壤、沉积物样品及其参考样品中的多环芳烃^[31]、有机氯农药^[16,17]、多氯联苯^[18,19]、除草剂^[20]、邻苯二甲酸酯^[21]、酚类化合物^[22]、总石油烃^[23]、有机锡化合物^[24]、砷化合物^[25]、甲基汞^[13]和一些金属化合物^[26,27],也有萃取各种水样中农药、杀虫剂、除草剂^[28,29]、油和油脂^[10]、酚类化合物^[30]及苯、取代苯^[6]等物质的报道。

2.2 微波萃取法在生化分析中的应用

Zhou 等^[31]萃取了苹果叶中的痕量金属 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn 和 Ni,回收率 96%~103%,除 Ni 以外 RSD 均低于 3.8%; Coteau 等^[32]萃取并测定了猪肝、猪肾和猪肉中的 3-硝基-4-羟基-苯甲酸; Hummert 等^[33]萃取并测定了海洋哺乳动物脂肪组织中的有机锡化合物。也有利用微波萃取的选择性进行形态分析的报道。Rodriguez 等^[34]对从海洋生物组织中萃取的丁基锡和三苯基锡化合物进行了形态分析,并研究了同时萃取和乙基化的可能性。

2.3 微波萃取法在食品分析中的应用

微波萃取法也用于食品样品的预处理过程中。Wieteska 等^[35]萃取了蔬菜样品中的痕量金属; Akhtar 等^[36]萃取了熟肉中的盐霉素; Wang 等^[37]萃取了咖啡、饮料、口香糖和薯条中的调味剂; Greenway 等^[38]萃取并测定了牛奶和谷类样品中的核黄素和黄素单核苷酸。

2.4 微波萃取法在化工分析中的应用

目前,微波萃取法在石油化工中主要用于对聚合物及其添加剂进行过程监控和质量控制。Costley 等^[39]萃取了聚对苯二甲酸-乙二醇(PET)薄膜中的低聚物; Neilson 等^[40]萃取并测定了聚烯烃添加剂。

2.5 微波萃取法在天然产物提取中的应用

微波萃取法的萃取速度和萃取产物的质量使得该技术成为天然产物提取的有力工具。Ganzler 等^[11]最早利用微波萃取法从羽扇豆中提取了鹰爪豆生物碱,从鼠粪中提取了¹⁴C 标记的 N-杂多环抗凝血剂 RGH2981; Carro 等^[41]萃取了葡萄汁中的单萜烯醇; Paue 等^[42]从植物和鱼组织中提取芳香油和其它油类;从薄荷、海欧芹、雪松叶和大蒜中提取了其它天然产物^[43]; Chen 等^[44]从植物中提取了重要的油成分; Bichi 等^[45]从植物千里光中提取了生物碱。

3 展望

3.1 进一步简化样品预处理的步骤

利用微波加热的特点和微波萃取的优点,把萃取与后续处理结合起来,将简化样品预处理的步骤。Rodriguez 等^[34]研究了海洋生物组织中丁基锡和三苯基锡萃取和乙基化同时进行的可能性; Umpart 等^[14]实现了酚和甲基酚异构体的萃取与同步催化乙酰化; Lalere 等^[46]在测定沉积物中的有机锡时,先用甲醇微波萃取出有机锡化合物,接着在微波能作用下加入四乙基硼化钠使其衍生化,然后再用异辛烷萃取衍生化产物,从而建立了简洁、高效的样品预处理新方法。这方面的研究对于进一步缩短样品预处理的时间,提高分析速度具有重大意义。

3.2 开发微波萃取新技术或与其它技术联用

已有将微波萃取与液体样品顶空萃取结合的报道^[5];也有文献报道了用微波萃取代替固液萃取中的溶剂洗脱的研究,提出了固相萃取-微波萃取联用技术^[30],以及用于固体食物样品中调味剂萃取的固相微波萃取-微波萃取联用技术^[37]。这方面的研究有助于综合利用各种技术的优点,提高处理效果,扩大样品适用范围。

3.3 进一步探讨萃取机理

虽然 Pare 等^[2] 提出了从植物组织中提取天然产物时微波的作用机理, 但是鉴于基体物质和萃取体系的复杂性, 在微波萃取的机理方面还有大量工作要做。

3.4 对原有微波萃取系统进行改进或开发新的微波萃取系统

微波萃取的缺点是不易自动化, 缺乏与其它仪器在线联机的可能性, 如果能在仪器设计方面取得突破, 实现与检测仪器在线联机, 微波萃取法将具有更光明的发展前途。

综上所述, 微波萃取法虽然还年轻, 却为样品预处理方法带来了许多新的思维, 具有很大的发展潜力和应用前景。可以预见, 不久的将来, 微波萃取法将在更多领域内被广泛采用。

参 考 文 献

- 1 Ganzler K, Salgo A, Valko K. *J Chromatogr*, 1986, 371(1): 299
- 2 Pare J R J, Belanger J M R, Stafford S S. *Trends in Anal Chem*, 1994, 13(4): 176
- 3 Pastor A, Vazquez E, Ciscar R, Delaguardia M. *Anal Chim Acta*, 1997, 344(3): 241
- 4 Dean J R, Barnabas I J, Fowles I A. *Analytical Proceedings*, 1995, 32(8): 305
- 5 Enders B, Schwedt G. *Journal Fur Praktische Chemie/Chemiker Zeitung*, 1997, 339(3): 250
- 6 Pare J R J, Belanger J M R, K Li, Stafford S S. *Journal of Microcolumn Separations*, 1995, 7(1): 37
- 7 陈翠莲, 袁东星, 陈 猛. *分析科学学报*, 1999, 15(1): 36
- 8 Reighard T S, Olesik S V. *Critical Review in Anal Chem*, 1996, 26(2-3): 61
- 9 熊国华, 邹世春, 张展霞. *环境科学进展*, 1997, 5(5): 58
- 10 Barnabas I J, Dean J R, Fowles I A, Owen S P. *Analyst*, 1995, 120(7): 1897
- 11 Ganzler K, Szinai I, Salgo A. *J Chromatogr*, 1990, 520(1): 257
- 12 Tseng C M, Dediego A, Martin F M, Donard O F X. *J Anal Atom Spec*, 1997, 12(6): 629
- 13 Vazquez M J, Carro A M, Lorenzo R A, Cela R. *Anal Chem*, 1997, 69(2): 221
- 14 Llompart M P, Lorenzo R A, Cela R, Pare J R J, Belanger J M R, Li K. *J Chromatogr*, 1997, 757(1-2): 153
- 15 Lopez-Avila V, Young R, Bechet W F. *Anal Chem*, 1994, 66(7): 1097
- 16 Chee K K, Wong M K, Lee H K. *J Chromatogr*, 1996, 736(1-2): 211
- 17 Lopez-Avila V, Benedicto J. *Trends in Anal Chem*, 1996, 15(8): 334
- 18 Lopez-Avila V, Benedicto J, Charan C, et al. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2709
- 19 Onuska F L, Terry K A. *J High Resolut Chromatogr*, 1995, 18(7): 417
- 20 Stout S J, Daunha A R, Allardice D G. *Anal Chem*, 1996, 68(4): 653
- 21 Chee K K, Wong M K, Lee H K. *Chromatographia*, 1996, 42(7-8): 378
- 22 Llompart M P, Lorenzo R A, Cela R, Pare J R J. *Analyst*, 1997, 122(2): 133
- 23 Hasty E, Revesz R. *American Laboratory*, 1995, 27(4): 66
- 24 Szptnar J, Ceulmans M, Schmitt V O, Donard O F X. *Trends in Anal Chem*, 1996, 15(4): 181
- 25 Thomas P, Finnie J K, Williams J G. *J Anal Atom Spec*, 1997, 12(12): 1367
- 26 Nieuwenhuizen J, Poleyvos C H, Van Den Akker A H, Van Delft W. *Analyst*, 1991, 116(4): 347
- 27 Gulmini M, Ostacoli G, Zelano V, Torazzo A. *Analyst*, 1994, 119(9): 2075
- 28 Steinheimer T R. *J Agric Food Chem*, 1993, 41(4): 588
- 29 Chee K K, Wong M K, Lee H K. *Anal Chim Acta*, 1996, 330(2-3): 217
- 30 Chee K K, Wong M K, Lee H K. *Microchimica Acta*, 1997, 126(1-2): 97
- 31 Zhou C Y, Wong M K, Koh L L, Wee Y C. *J Anal Atom Spec*, 1996, 11(8): 585
- 32 Croteau L G, Akhtar M H, Belanger J M R, Pare J R J. *J Liquid Chromatogr*, 1994, 17(13): 2971
- 33 Hummert K, Vetter W, Lucas B. *Chromatographia*, 1996, 42(5-6): 300
- 34 Rodriguez I, Santamarina M, Bollain M H, Mejuto M C. *J Chromatogr*, 1997, 774(1-2): 379
- 35 Wieteska E, Ziock A, Drzewinska A. *Anal Chim Acta*, 1996, 330(2-3): 251
- 36 Akhtar M H, Croteau L G. *Analyst*, 1996, 121(6): 1803
- 37 Wang Y W, Bonilla M, Mcnair H M. *J High Resolution Chromatogr*, 1997, 20(4): 213
- 38 Greenway G M, Kometa N. *Analyst*, 1994, 119(5): 929
- 39 Costley C T, Dean J R, Newton I, Carroll J. *Analytical Communications*, 1997, 34(3): 89
- 40 Neilson R C. *J Liquid Chromatogr*, 1991, 14(3): 503
- 41 Carro N, Garcia C M, Cela R. *Analyst*, 1997, 122(4): 97
- 42 Pare J R J. *Pat. Appl. EP485668A1*. 1992-05-20. *Chem Abstr*, 1992, 117(16): 15743y

- 43 Pare J R J, Belanger J M R, Stafford S S, et al. U S Patent, 5002784. 1991- 03- 26
 44 Chen S S, Spiro M. Journal of Microwave and Electromagnetic Energy, 1994, 29(4): 231
 45 Bichi C, Beliarlo F, Rubiolo O. Laboratorio2000, 1992(4): 36
 46 Lalere B, Szpunar J, Budzinski H, Garrigues P, Donard O F X. Analyst, 1995, 120(11): 2665

Research Progress on Microwave Extraction

Chen Meng, Yuan Dongxing, Xu Pengxiang

(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The research and application of microwave extraction in recent years are reviewed. The principle, advantages, parameters of microwave extraction and its applications in environmental analysis, biochemical analysis, food analysis, chemical engineering and natural products extraction are introduced. The prospect of this technique in the field of simplification of sample pretreatment procedures, development of new extraction techniques, exploration of extraction mechanism and improvement of installation is also discussed. 46 references are cited in this paper.

Keywords Microwave extraction, Sample treatment, Review

欢迎订阅 分析测试学报

分析测试学报 是由中国测试协会主办的全国性学术刊物。刊登电子显微学、质谱学、光谱学、色谱学、波谱学及电化学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在医药、化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、大专院校、医学、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

本刊一直列入中国科技期刊统计源; 1987 年以来多次入选美国化学文摘千种表; 被美国科学引文索引(SCI)引证的文献每年 18 篇以上,此外还被英国皇家化学学会 分析文摘(AA)及 质谱公报(MBS)系统摘录。

本刊为双月刊,国内外公开发行。国际标准刊号: ISSN 1004- 4957, 国内刊号: CN 44- 1318/ TH, 国际刊名代码 CODEN: FCEXES, 国内邮发代号: 46- 104 单价: 8 元/册。请在全国各地邮局订阅。

未在邮局订到者可直接向本刊编辑部补订。补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路 100 号 分析测试学报 编辑部(邮编: 510070, 电话: 020- 87775600- 3606), 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期)。

分析测试学报

(双月刊 1982 年创刊)

第 18 卷第 2 期

编辑出版: 分析测试学报 编辑部

(地址: 广州市先烈中路 100 号

中国广州分析测试中心内

510070; 电话: 87759776)

本期责任编辑: 潘伟健 谭永基

主办: 中国分析测试协会

协办: 中国广州分析测试中心

主编: 程志青

副主编: 张展霞 谢培山

编辑部主任: 吴惠勤

总发行处: 广东省报刊发行局

订购处: 全国各地邮局

国外总发行: 中国国际图书贸易

总公司(北京 399 信箱)

国内统一刊号: CN 44- 1318/ TH

广告经营许可证: 粤 010029

FENXI CESHI XUEBAO

Journal of Instrumental Analysis

(Bimonthly, Established in 1982)

Vol. 18 No. 2 Mar. 25 1999

Sponsored by China Association for Instrumental Analysis.

Assisted by Chinese National Analysis Centre, Guangzhou.

Editor_in_chief Cheng Zhiqing.

Edited & Published by Editorial office of FENXI CESHI

XUEBAO (100 Xianglie Zhong Road, Guangzhou,

510070, PRC)

Distributed Abroad by China International Book Trading

Corporation (P. O. Box 399 Beijing, PRC)

出版日期: 1999 年 1 月 25 日 邮发代号: 国内 46- 104 国外 BM 6013 印刷: 广东省精装印务有限公司 定价: 8.00 元