

# 微波辅助萃取装置的研究进展

汪军霞 李攻科\*

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

**摘要** 微波辅助萃取作为一种高效省时的样品前处理技术, 在分析化学领域有着广泛的应用。微波作为一种热源可以用不同方式辅助萃取过程, 从而产生了各种不同的微波辅助萃取装置。本文综述了各种微波辅助萃取装置及其特点和应用, 介绍了微波辅助萃取技术与其它样品前处理技术、各种分析检测技术的联用。

**关键词** 微波辅助萃取 装置

## Advances on the System of Microwave-assisted Extraction

Wang Junxia, Li Gongke\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** In recent years, microwave-assisted extraction (MAE) has attracted growing interest as a sample preparation technique, which allows high extraction yields of analytes from solid matrices in shorter time comparable to conventional techniques. There are a lot of ways of assisting the extraction by using microwave, which leads to many kinds of MAE systems. In this paper, various systems of MAE technique, their advantages and applications were reviewed in detail. The combination of MAE with other sample preparation and analytical techniques was also introduced.

**Key words** Microwave-assisted extraction, System

从第二次世界大战开始, 随着雷达技术的发展, 微波逐渐为人们所利用, 并出现了商业化的家用微波炉。1975年 Samra 等<sup>[1]</sup>将微波能作为一种加热手段用于酸消解过程, 这是微波能在分析实验室的最早应用。1986年 Ganzler 等<sup>[2]</sup>报道了微波辅助萃取技术(Microwave-assisted Extraction, MAE)。MAE 利用微波加热均匀、高效、选择性好的特点对目标物进行萃取分离。与传统方法相比, 该技术快速、高效、操作简便、节省溶剂, 广泛应用于环境、食品、化工、中药提取等分析科学领域。微波可以不同方式辅助萃取过程, 由此产生了各种不同的微波辅助萃取装置。同时由于产生微波需要的条件很简单, 所以微波辅助萃取技术易与其它的样品处理技术或检测技术联用。本文综述了微波辅助萃取技术的各种装置及其进展, 微波辅助萃取技术与其它样品处理和检测技术的联用, 以及各种微波辅助萃取装置的应用。

### 1 微波辅助萃取的各种装置

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。微波辅助萃取装置根据萃取罐的类型可分为两大类: 密闭式微波辅助萃取装置和开罐式辅助萃取装置。

#### 1.1 密闭式微波辅助萃取装置

1.1.1 商品化密闭式微波辅助萃取装置 这类微波萃取装置是由一个磁控管、一个炉腔、监视压力和

汪军霞 女, 23岁, 博士生, 现从事色谱分析。\*联系人, E-mail: cesgkl@zsu.edu.cn  
国家自然科学基金(20375050)及国家重点基础研究发展规划(G2000026302)资助项目  
2005-12-06 收稿, 2006-02-15 接受

温度的监视装置及一些电子器件所组成。图1显示了密闭式微波辅助萃取装置的示意图。其中在炉腔中有最多可容放12个密闭萃取罐(PTFE材料)的旋转盘。该装置备有自动调节温度、压力的装置,可实现温-压可控萃取。当压力增大时,溶剂的沸点也相应增高,这样有利于将待分析成分从基体中萃取出来,且待分析成分不易损失。在密闭罐装置中,最大压力可达到600~1000kPa<sup>[3-5]</sup>。

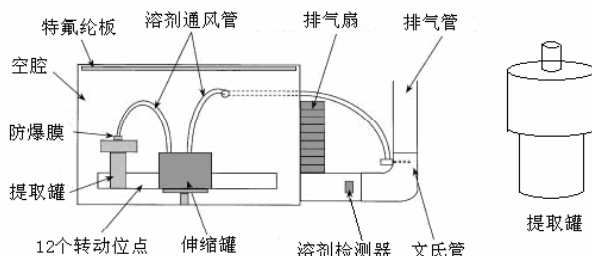


图1 密闭式微波辅助萃取装置和萃取罐<sup>[6]</sup>

Fig.1 The system and extraction vessel of closed-vessel MAE<sup>[6]</sup>

国外的商品化密闭式微波辅助萃取仪器主要有美国 CEM 公司的 MARS 系列、MDS 系列、MES-1000。国内商品化密闭式微波辅助萃取仪器有上海新仪公司的 MDS 系列、北京美诚公司的 WR 系列和北京雷明公司的 MSP-100D。经改装的家用微波炉应用也比较多,尤其在国内外文献报道中。但是改装后的仪器一般只能控制微波功率和萃取时间,不能控制萃取温度,一次处理的样品数不能太多,难以满足分析实验的要求。近几年来国内的微波萃取仪器发展迅速,不但在仪器参数(如温度、压力)控制精度和安全设计上满足分析实验的要求,价格与国外同类型仪器相比也较低。这些仪器可以调节微波功率、萃取温度和压力,同时萃取多个样品,并且操作简便。但国内这些仪器近两年才发展起来,文献报道的并不多。

密闭式微波辅助萃取装置已广泛应用于环境分析、食品分析、中药有效成分萃取等领域。已报道的分析对象有多环芳烃<sup>[7-13]</sup>、多氯联苯<sup>[14-17]</sup>、二噁英<sup>[18]</sup>、除草剂<sup>[19-21]</sup>、杀虫剂<sup>[22-30]</sup>、酚类<sup>[23,31]</sup>、有机金属化合物<sup>[32,33]</sup>、添加剂<sup>[34]</sup>,以及中药中生物碱<sup>[35]</sup>、萜类<sup>[36]</sup>、芪类<sup>[37]</sup>、酸类<sup>[38-40]</sup>、苷类<sup>[41,42]</sup>、黄酮<sup>[43,44]</sup>、多糖<sup>[45,46]</sup>等。与加热回流、索式提取等方法相比,MAE 高效快速,节省溶剂。

1.1.2 实验室用密闭式微波辅助萃取装置 Ericsson 等<sup>[47]</sup>采用动态微波辅助萃取(Dynamic Microwave-assisted Extraction, DMAE)作为分析土壤中的多环芳烃的前处理方法。此装置可不断地让溶剂进入萃取罐,萃取物通过 HPLC 进行实时监测,如图2所示。Ericsson 等<sup>[47]</sup>用此装置分析沉积物样品中的多环芳烃,并研究了影响萃取回收率的因素。其中萃取温度和时间影响最大,溶剂流速没有明显影响,但与其它因素的相互作用比较明显。与索式萃取相比,DMAE 能在更短的时间内得到相当的回收率。孟庆华等<sup>[48]</sup>将实验室普通微波炉和蠕动泵等设备,与 PROG-110 可编程微控制器联用,研制出循环微波萃取装置。萃取过程中溶剂的自动循环使萃取的精密度较好。该装置已用于银杏叶中的总黄酮萃取及其高效液相色谱指纹图谱研究<sup>[48]</sup>。DMAE 对规范样品前处理、提高指纹图谱的重复性具有一定的实用价值,适用于实验室分析样品的制备。

Masahiko 等<sup>[49]</sup>将 MAE 与水蒸气蒸馏结合起来,提出了微波辅助水蒸气蒸馏萃取(Microwave-assisted Steam Distillation extraction, MASDE)技术。如图3所示,微波辐射产生的水蒸气加速被分析物从固体样品中解析出来。样品与溶剂没有直接接触,用少量溶剂可得到较纯的萃取物,直接用 GC-MS 检测。Masahiko 等<sup>[49]</sup>用此技术分析了两种海洋沉积物样品中的六种多氯联苯和两种有机氯杀虫剂,并与水蒸气蒸馏、MAE、索式萃取进行了比较。结果显示,多数物质微波辅助水蒸气蒸馏的萃取率比其它方法高。虽然 MASDE 的回收率比较低,但用同位素标记内标物可得到

与其它方法相当的回收率。

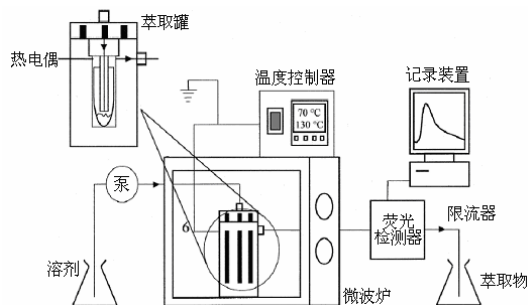


图2 动态微波辅助萃取装置<sup>[47]</sup>  
Fig.2 Scheme of DMAE system<sup>[47]</sup>

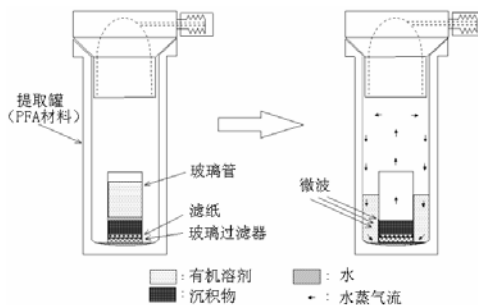


图3 微波辅助水蒸气蒸馏装置<sup>[49]</sup>  
Fig.3 Scheme of MASDE system<sup>[49]</sup>

李攻科等<sup>[50]</sup>采用微波皂化萃取气相色谱法测定生物样品中的多氯联苯。用微波碱解法将土壤样品中的有机氯农药碱解，能完全消除六六六、双对氯苯基三氯乙烷、二氯二苯二氯乙烷的干扰，二氯二苯二氯乙烯、艾氏剂、狄氏剂的干扰也减少，浓硫酸处理后狄氏剂的干扰完全消除<sup>[51]</sup>。李攻科等<sup>[52]</sup>用微波辅助皂化-气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定血清中胆固醇，以 KOH-甲醇溶液为皂化液，在 600W 微波功率下辐射皂化血清样品 30s，再用正庚烷萃取。与水浴皂化法、酶学分光光度法相比，该法快速、省溶剂、准确、重现性好，检出限为 0.011mg，适用于生物、食品等大量样品中胆固醇的测定。MAE 与碱解、皂化等样品前处理方法的结合消除了基体中杂质对分析组分的干扰，直接在萃取过程中将一些不易挥发的化合物衍生化然后进行分析，缩短了样品的处理时间。

由于微波快速加热产生的瞬间高温，可能会导致某些热敏性物质在萃取过程中降解<sup>[53,54]</sup>。因此张宏峰等<sup>[55]</sup>提出了真空微波辅助萃取(Vacuum Microwave-assisted Extraction, VMAE)装置(如图 4 所示)。萃取前用真空泵将萃取罐内抽至真空状态，然后放入微波炉中，按照设定的条件进行真空微波辅助萃取。由于罐内空气已被大部分抽出，防止了被萃取物的氧化和降解，并有利于提高萃取率。张宏峰等用此装置提取虎帐中白藜芦醇，发现与微波辅助萃取和传统加热回流法相比，此装置有明显的优势。

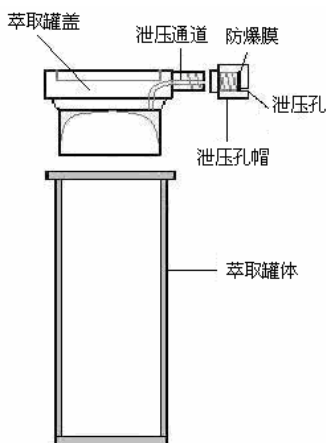


图4 MARS-X型微波炉萃取内罐<sup>[55]</sup>  
Fig.4 Extraction vessel of MARS-X microwave extractor<sup>[55]</sup>

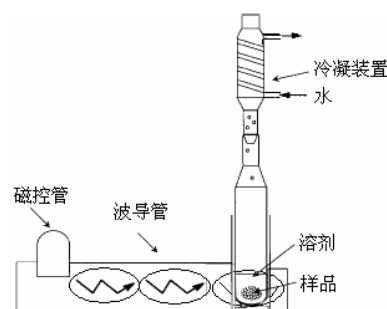


图5 开罐聚焦式微波辅助萃取装置的示意图<sup>[6]</sup>  
Fig.5 Scheme of FMAE system<sup>[6]</sup>

### 1.2 开罐式聚焦微波辅助萃取装置

1.2.1 商品化开罐式聚焦微波辅助萃取装置 该装置(图 5)与密闭微波辅助萃取装置基本相似，只是微波通过波导管聚焦在萃取系统(样品)上，又称为聚焦式微波辅助萃取(Focused Microwave-assisted

Extraction, FMAE)装置。萃取罐与大气连通,只能实现温度控制。与密闭式微波辅助萃取装置相比,该装置有以下优点:常压下,尤其使用有机溶剂时操作安全;萃取罐可使用硼化玻璃,石英玻璃,PTFE等多种材料;聚焦方式提高了微波能利用的有效性,节省能源。但FMAE装置一次不能萃取多个样品。表1列出了开罐式聚焦微波辅助萃取装置在环境、食品等领域的应用情况。

表1 开罐聚焦式微波辅助萃取装置在环境、食品等领域的应用

Tab.1 Selected application of FMAE to environmental and food analysis

被分析物	基质	仪器	萃取条件	回收率/%	文献
苯系物	沉积物	Soxwave100(Prolabo, 法国)	二氯甲烷, 30W, 10min	88~144	[56]
苯系物	土壤	A301(Prolabo, 法国)	乙腈, 60W, 4~5min	98.0~100.7	[57]
酚类	沉积物	Soxwave100(Prolabo, 法国)	甲醇-水(体积比 4/1), 2%三乙胺, 75~90W, 30~40 min	—	[58]
多氯联苯	淤泥	Soxwave100(Prolabo, 法国)	正己烷-丙酮(体积比 1/1), 30W, 10min	与索式提取(6h)相比, 高效省时	[59]
甘油三酸酯、甘油二酸酯、脂肪酸、氧化甘油三酸酯单体	植物种子	A301(Prolabo, 法国)	正己烷, 25~90W, 30~90min	—	[60]
脂肪酸甲酯、聚合物、非极性甘油酯	牛奶	A301(Prolabo, 法国)	正己烷, 200W, 50min	—	[61]
草茶胺等杀虫剂	草莓	Soxwave Map (Prolabo, 法国)	水, 30W, 7min	—	[62]
多环芳烃	大气颗粒物	Soxwave 100 (Prolabo, 法国)	丙酮-甲苯(体积比 1/19), 150 W, 20 min	77~116	[63]
黄酮	甘草	WP800 家用微波炉 (格兰仕, 广东)	38%乙醇, 288W, 1min	提取率是水提法的 2 倍多	[64]
印楝素	印楝种仁	改装的家用微波炉 (松下, 日本)	甲醇, 280 W, 100s	与索式提取、室温浸提相比, 快速高效	[65]
黄酮	山楂	NN-K580MFS 家用微波炉 (松下, 日本)	乙醇, 800W, 10min	提取率是索氏提取的 1.5 倍, 是回流提取的 1.8 倍	[66]
肉桂醛、肉桂酸	肉桂	961(VIC, 澳大利亚)	乙醇、水, <7min	—	[67]

目前国外商品化的 FMAE 仪器主要有美国 CEM 公司的 STAR 系列以及意大利 Milestone 公司的 Ethos MOD 系列。国内有代表性的仪器有上海新仪公司的 MAS- I、上海屹尧公司的 WF-4000C 和南京三乐公司的 WCD 系列等。上海新仪公司的 MAS- I 型常压微波辅助萃取仪腔体内部装有视频摄像装置,通过外部显示器可实时观察萃取过程,有利于监控萃取过程和优化萃取条件。但是国内商品化仪器近几年才发展得比较成熟,其应用还较少,所以中文文献报道的多是家用微波炉改装而成的 FMAE 装置。

开罐式聚焦微波辅助萃取装置可与索氏抽提结合起来形成聚焦微波辅助索式萃取(Focused Microwave-assisted Soxhlet Extraction, FMASE),结合了微波加热和索氏抽提的优点,免去了过滤或离心等步骤。现已发展出三种聚焦微波辅助索式萃取装置<sup>[68]</sup>。

第一种是由法国的 Prolabo 公司提出的,如图 6 所示。此装置缩短了索式萃取的时间,避免了因聚焦微波辐射而引起被分析物的键断裂。75%~85%的溶剂可重复使用,节省溶剂。溶剂蒸馏使用电加热方式,不依赖萃取剂的极性,避免了商业化 FMAE 仪器的主要缺点。但玻璃仪器的长度有限,不能使用水或高沸点溶剂而只能用低沸点的有机溶剂。可用流动注射装置将 FMASE 装置与其他的检测装置连接起来<sup>[69]</sup>,实现整个分析过程的自动化。

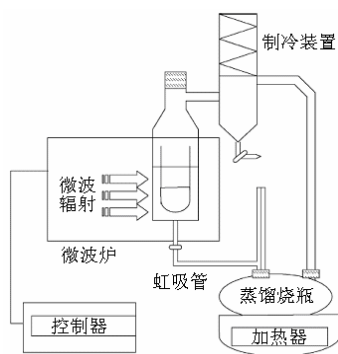


图6 第一种 FMASE 装置的示意图<sup>[68]</sup>  
 Fig.6 Scheme of the first FMASE system<sup>[68]</sup>

第二种是墨西哥 SEV 公司提出的 MIC II FMASE 仪器。它对图 6 的的蒸馏装置进行了简化，直接在索式萃取器的上面连接冷凝装置使溶剂回流，用控制阀代替虹吸管。此装置的最大优点是可以使用水或高沸点溶剂作萃取剂。萃取物的流出由阀门控制，辐射后样品与溶剂混合接触并流出到烧瓶之前的时间即延迟时间也会影响萃取率，需要优化<sup>[70]</sup>。

然后 SEV 公司研制了第三种 FMASE 仪器即 MIC V，此仪器可同时进行两个样品的全自动化萃取。每个萃取单元的构造和第一种装置相似，但在虹吸管上固定有光学传感器。溶剂达到预设的温度或压力后，光学传感器就控制磁控管开始辐射样品。辐射后，虹吸管底部的电磁阀就会打开，使萃取液流出。由光学传感器的高度控制萃取剂的体积和电磁阀停留在放空(uploading)位置的时间。若在蒸馏烧瓶中加入一根聚四氟乙烯管，可用流动注射接口与其它分析仪器连接起来。

FMASE 主要应用于环境和食品分析。表 2 列出了 FMASE 在这两个方面应用的一些例子。

1.2.2 实验室用开罐式聚焦微波辅助萃取装置 Lucchesi 等<sup>[82]</sup>提出了一种无溶剂微波萃取(Solvent Free Microwave Extraction, SFME)装置(图 7)，用于萃取各种香料中的香精油。此方法是在常压下将微波加热与干蒸馏法结合起来，不需使用任何溶剂。微波照射后，物料内水分使植物细胞壁膨胀并破裂，使香精油释放出来。冷凝装置可收集香精油，同时将多余的水分回流到物料中以保持物料内水分。SFME 萃取 30min 可得到与干蒸馏法(4.5h)质量相当的香精油。

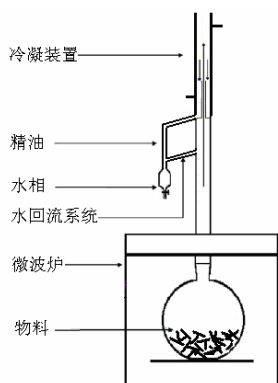


图7 SFME 装置<sup>[79]</sup>  
 Fig.7 Scheme of SFME system<sup>[79]</sup>

Pino 等<sup>[83]</sup>报道了微波辅助微团萃取(Microwave-assisted Micellar Extraction, MAME)，即以表面活性剂溶液作萃取剂进行 MAE，可萃取固体样品中不同的有机化合物。其过程与 MAE 一样。常用的表面活性剂有聚氧乙烯月桂醚(POLE)和月桂醇聚氧乙烯醚 X-080(Genapol X-080)。在 MAME 过程中，影响因素有表面活性剂的性质与体积、萃取时间、温度及微波功率。目前 MAME 已用于环境

样品中多环芳烃<sup>[84,85]</sup>、多氯联苯<sup>[84,86]</sup>、二噁英<sup>[84,87,88]</sup>、有机磷<sup>[89]</sup>等的分析。

表2 FMASE 在环境和食品分析中的应用实例  
Tab.2 Selected application of FMASE to environmental and food analysis

样品	分析物	仪器	萃取条件	回收率/%	文献
土壤	<i>N</i> -甲基氨基甲酸盐	Prolabo	乙腈, 100W, 2.5h	与 EPA 方法相比, 省时、省溶剂	[71]
土壤	多环芳烃	Prolabo	乙腈, 60W, 30~60min	99.5~100	[69]
土壤	烷烃、PAHs、除草剂	Prolabo	二氯甲烷, 100W, 50~60min	88.5~136.0	[72]
橄榄种子	脂肪含量	Prolabo	正己烷, 90W, 20~25min	与索式提取相比, 省时、省溶剂、操作简便	[73]
奶酪	脂肪含量	Prolabo	正己烷, 180W, 40min	与索式提取相比, 省时、省溶剂、得率高	[74]
牛奶	脂类	Prolabo	正己烷, 50min	—	[75]
油炸食物	脂肪含量	Prolabo	正己烷, 120W, 55min	与索式提取相比, 省时、省溶剂、不需调节样品湿度	[76]
腊肠	脂类	Prolabo	正己烷, 100mL, 160W, 45min	与索式提取(8h)相比, 省时、省溶剂、不需调节样品湿度	[77]
面包	脂肪含量	Prolabo	正己烷, 30~55min	—	[78]
土壤	酸性除草剂	MIC II	水, 48min	97.5~106.1	[70]
沉积物	直链烷基苯磺酸盐	MIC II	水, 48min	与索式提取相比, 省时、省溶剂、得率高	[79]
土壤	多氯联苯	MIC V	正己烷-丙酮(体积比 25/75), 70min	与索式提取(24h)相比, 省时、省溶剂	[80]
向日葵种子	农残	MIC V	二氯甲烷, 45min	与索式提取(6h)相比, 省时、不需调节样品湿度	[81]

表面活性剂具有双亲结构, 能降低表面张力, 能增强溶剂对物料的润湿性和渗透性, 而且对天然产物有效成分具有增溶作用, 能提高浸出效能和萃取率。张金专等<sup>[90]</sup>在 20%的乙醇中加 1%的吐温 80 表面活性剂为溶剂萃取取蝴蝶花叶有效降糖组分, 并对溶剂类型、一次微波萃取时间、微波处理次数、溶剂用量等因素进行了优化。龚盛昭等<sup>[91]</sup>研究了表面活性剂对微波萃取黄芩苷的影响, 筛选出对微波萃取黄芩苷具有明显协同作用的表面活性剂—单烷基磷酸酯钾盐(MAPK)。

## 2 微波辅助萃取技术与其它方法的联用

微波辅助萃取不仅可以与色谱、光谱等检测技术联用, 还可以与其它样品处理技术联用, 如固相微萃取, 固相萃取, 液相微萃取等。其中尤以微波辅助萃取-顶空固相微萃取(MAE-HS-SPME)联用技术应用最为广泛。

Jen 等用 MAE-HS-SPME-GC 联用技术分析蔬菜中杀虫剂<sup>[92]</sup>和土壤中氯酚<sup>[93]</sup>(图 8), 在优化的

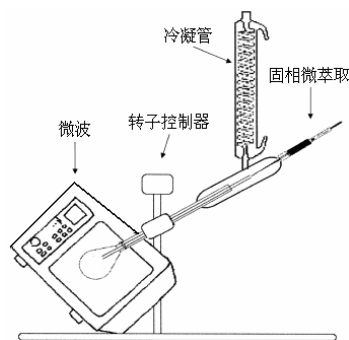


图8 MAE-HS-SPME 装置图<sup>[102]</sup>

Fig.8 Scheme of MAE-HS-SPME system<sup>[102]</sup>

条件下得到较好的回收率。结果表明该方法简单, 快速, 省溶剂。有报道将微波辅助萃取-顶空固相

微萃取用于水样中的多氯联苯<sup>[94]</sup>、酚类<sup>[95]</sup>，茶叶中的有机氯杀虫剂<sup>[96]</sup>，土壤中的扑草净<sup>[97]</sup>、水胺硫磷<sup>[98]</sup>、三嗪类除草剂<sup>[99]</sup>、多环芳烃<sup>[100]</sup>、纸中的酚类物质<sup>[101]</sup>、以及桉树叶的挥发性有机污染物<sup>[102]</sup>的分析检测。Ericsson 等<sup>[103]</sup>用动态微波辅助萃取与在线固相微萃取-大体积进样气相色谱检测 (Microwave-assisted Extraction Coupled On-Line with Solid-Phase Extraction and Large-Volume Injection Gas Chromatography, DMAE-SPE-LVI-GC) 联用分析空气中的有机磷酸酯，有机磷酸酯的回收率为 97%~104%，RSD 为 4.2%~8.0%，线性范围 61~186.2pg/m<sup>3</sup>。从采样到分析，整个过程不到 90min。

Ericsson 等<sup>[104]</sup>将动态微波辅助萃取装置与固相萃取在线联用，结合 HPLC 用于沉积物和土壤中多环芳烃的实时分析检测。该方法快速，可监测萃取过程，只需要少量的样品和溶剂就可以进行定量分析，并且全过程自动化。

Basheer 等<sup>[105]</sup>将微波辅助萃取与液相微萃取联用分析海洋沉积物中的持久性有机污染物，包括 12 种有机氯杀虫剂和 8 种多氯联苯类化合物。先用 MAE 从 1g 样品中将分析物萃取出来，再用中空纤维膜液相微萃取将萃取物纯化并富集，最后用气相色谱-质谱检测。有机氯杀虫剂和多氯联苯类化合物的回收率分别是 73~111%，86~110%，RSD 均低于 20%，比多次索式萃取和固相萃取联用法的回收率好。

### 3 结语

MAE 作为一种快速、高效、操作简便、节省溶剂的样品前处理技术，已广泛应用于环境分析、食品分析、生化分析、化工、中药萃取等领域。商品化 MAE 仪器的发展为微波辅助萃取技术的发展提供了有利条件。国内商品化 MAE 仪器虽然起步较晚，但近年来发展十分迅速，仪器的研发制造水平大大提高。不但在仪器参数(如温度、压力等)控制精度和安全设计上可以满足分析实验的要求，而且价格与国外同类型仪器相比也较低。同时国内外的分析化学实验室也发展出了各种不同的微波辅助萃取装置，包括动态微波辅助萃取(DMAE)，微波辅助微团萃取(MAME)，无溶剂微波萃取(SFME)，微波辅助水蒸气蒸馏萃取(MASDE)，真空微波辅助萃取(VMAE)，并且大部分装置已向自动化分析发展。动态 MAE 既节省时间和溶剂，又有较好的回收率和精密度。这些装置的发展极大地扩展了微波辅助萃取的应用范围。微波辅助萃取与检测技术的在线联用更缩短了分析时间，与固相微萃取、固相萃取、液相微萃取等样品处理技术的联用则解决了部分样品需要纯化的问题，同时提高了方法的灵敏度和精密度。因此，微波辅助萃取技术有十分广阔的发展前景。

### 参考文献

- [1] A A Samra, J S Morris, S R Koirtyohann. *Anal. Chem.*, 1975, 47: 1475~1477.
- [2] K Ganzler, A Salgo, K Valko. *Chromatogr.*, 1986, 37 (1): 299~306.
- [3] J R J Pare. *EPP*. 90250286.3, 1990.
- [4] J R J Pare. *USP*. 5002784, 1991.
- [5] J C Young. *J. Agric. Food. Chem.*, 1995, 43: 2904~2910.
- [6] B Kaufmann, P Christen. *Phytochem. Anal.*, 2002, 13: 105~113.
- [7] V L Avila, R Young, W F Beckert. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 1097~1106.
- [8] K K Chee, M K Wong, H K Lee. *J. Chromatogr. A*, 1996, 723: 259~271.
- [9] T B Hsu, Y S Chen. *Organohalogen Comp.*, 1996, 27: 450~459.
- [10] 李核, 李攻科, 陈洪伟 等. *分析化学*, 2002, 30(9): 1058~1062.
- [11] M Tomaniova, J Hajslova, J Pavelka et al. *J. Chromatogr. A*, 1998, 827: 21~29.
- [12] K K Chee, M K Wong, H K Lee. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 330: 217~227.
- [13] L Pensado, C Casais, C Mejuto. *J. Chromatogr. A*, 2000, 869: 505~513.
- [14] L Bartolome, E Cortazar, J C Raposo. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1068: 229~236.
- [15] K Hummert, W Vetter, B Luckas. *Chromatographia*, 1996, 42: 300~311.
- [16] F I Onuska, K A Terry, J H Resolut. *Chromatogr.*, 1995, 18: 417~426.

- [17] M R Criado, I R Pereiro, R C Torrijos. *J. Chromatogr. A*, 2003, 985: 137~145.
- [18] M Schlabach, A Biseth, H Gundersen et al. *Organohalogen Comp.*, 1995, 23: 105~113.
- [19] C Molins, E A Hogendoorn, E Dijkman et al. *J. Chromatogr. A*, 2000, 869: 487~496.
- [20] G H Xiong, J M Liang, S C Zou et al. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 371: 97~103.
- [21] 杨云, 栾伟, 李攻科. *分析实验室*, 2003, 22(4): 75~78.
- [22] H M Pylypiw, T L Arsenaault, C M Thetford et al. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, 45: 3522~3528.
- [23] V L Avila, J Benedicto. *Trends Anal. Chem.*, 1996, 15: 334~356.
- [24] F I Onuska, K A Terry. *Chromatographia*, 1993, 36: 191~202.
- [25] M B Pereira, E C Grana, M J G Castro. *J. Chromatogr. A*, 2003, 1008: 115~122.
- [26] V L Avila, R Young, J Benedicto et al. *Anal. Chem.*, 1995, 67: 2096~2102.
- [27] 杨云, 张卓旻, 李攻科. *色谱*, 2002, 20(5): 390~393.
- [28] C Molins, E A Hogendoorn, H A G Heusinkveld et al. *Chromatographia*, 1998, 48: 450~462.
- [29] Z Vryzas, E P Mourkidou. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50: 5026~5033.
- [30] N Font, F Hernandez, E A Hogendoorn et al. *J. Chromatogr. A*, 1998, 798: 179~186.
- [31] M P Llompard, R A Lorenzo, R Cela et al. *J. Chromatogr. A*, 1997, 774: 243~251.
- [32] I Rodriguez, M Santamarina, M H Bollain et al. *J. Chromatogr. A*, 1997, 774: 379~387.
- [33] M J Vazquez, A M Carro, R A Lorenzo et al. *Anal. Chem.*, 1997, 69: 221~225.
- [34] B Marcato, M Vianello. *J. Chromatogr. A*, 2000, 869: 285~300.
- [35] C Bicchi, F Bellardo, P Rubbiolo. *Laboratorio*, 2000, 1992, 6: 36~38.
- [36] N Carro, C M García, R Cela. *Analyst*, 1997, 122: 325~329.
- [37] 李核, 李攻科, 张展霞. *分析测试学报*, 2004, 23(5): 12~16.
- [38] J L Huang, Z X Zhang. *Anal. Sci.*, 2004, 20: 395~397.
- [39] 黄建林, 张展霞. *化学与生物工程*, 2005, (4): 52~54.
- [40] 王巧娥, 沈金灿, 于文佳 等. *中草药*, 2003, 34(5): 407~409.
- [41] 郭振库, 金钦汉, 范国强 等. *中草药*, 2001, 32(11): 985~987.
- [42] 张晶, 陈全成, 弓晓杰 等. *吉林农业大学学报*, 2003, 25(1): 71~73.
- [43] 黄建林, 张展霞. *分析测试学报*, 2005, 24(2): 15~18.
- [44] 刘忠英, 晏国全, 卜凤泉 等. *分析化学*, 2004, 32(3): 360~363.
- [45] 聂金媛, 吴成岩, 吴世容 等. *中草药*, 2004, 35(12): 1346~1348.
- [46] 邓红霞, 刘青梅, 杨性民 等. *食品工业科技*, 2005, 26(1): 129~130.
- [47] M Ericsson, A Colmsjo. *J. Chromatogr. A*, 2000, 877: 141~151.
- [48] 孟庆华, 郑维法, 刘永锁. *分析实验室*, 2004, 23(1): 79~82.
- [49] M Numata, T Yarita, Y Aoyagi et al. *Anal. Chem.*, 2003, 75: 1450~1457.
- [50] 李攻科, 何小青, 杨云 等. *分析化学*, 2000, 28(9): 1186.
- [51] 何小青, 李攻科, 熊国华 等. *分析化学*, 2000, 28(1): 26~30.
- [52] 李攻科, 何小青, 杨云 等. *分析测试学报*, 1999, 18(1): 15~18.
- [53] F X Donard, B Lalere, F Martin et al. *Anal. Chem.*, 1995, 67: 4250~4254.
- [54] M Gfrerer, E Lankmayr. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1072: 117~125.
- [55] 张宏峰. 中山大学硕士论文. 2005, 广州: 18~21.
- [56] M Letellier, H Budzinski. *Analyst*, 1999, 124: 5~14.
- [57] L E G Ayuso, J L L Garcia, M D L de Castro. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 3627~3634.
- [58] M C Alonso, D Puig, I Silgoner et al. *J. Chromatogr. A*, 1998, 823: 231~239.
- [59] G Dupont, C Delteil, C Valerie et al. *Analyst*, 1999, 124: 453~458.
- [60] L E G Ayuso, J Velasco, M C Dobarganes et al. *Chromatographia*, 2000, 52: 103~108.
- [61] L E G Ayuso, J Velasco, M C Dobarganes et al. *Int. Dairy J.*, 1999, 9: 667~674.
- [62] C F Cao, Z Wang, L Urruty et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49: 5092~5097.
- [63] Y Y Shu, S Y Tey, D K S Wu. *Anal. Chim. Acta.*, 2003, 495: 99~108.
- [64] 张梦军, 金建锋, 李伯玉 等. *中成药*, 2002, 24(5): 334~336.
- [65] 宗乾收, 林军, 张征 等. *农药*, 2004, 43(5): 230~232.
- [66] 郭锦棠, 李伶, 杨俊红 等. *中国药学杂志*, 2005, 40(2): 112~115.
- [67] 黄惠华, 梁汉文. *食品工业科技*, 2005, 26(2): 88~90.
- [68] J L L García, M D L de Castro. *Talanta*, 2004, 64: 571~577.
- [69] L E G Ayuso, J L L Garcia, M D L de Castro. *Anal. Chem.*, 2000, 72: 3627~3634.
- [70] J L L García, M D L de Castro. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 5903~5908.
- [71] R C P Rosales, M C Herrera, J L L García et al. *J. Chromatogr. A*, 2002, 953: 133~140.
- [72] L E G Ayuso, M Sánchez, A F de Alba et al. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 2426~2431.
- [73] L E G Ayuso, M D L de Castro. *Anal. Chim. Acta.*, 1999, 382: 309~316.
- [74] L E G Ayuso, J Velasco, M C Dobarganes et al. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47: 2308~2315.
- [75] L E G Ayuso, J Velasco, M C Dobarganes et al. *Int. Dairy J.*, 1999, 9: 667~674.
- [76] J L L García, J Velasco, M C Dobarganes et al. *Food Chem.*, 2002, 76: 241~248.



- [77] E P López, J Velasco, M C Dobarganes et al. *Food Chem.*, 2003, 83: 143~149.
- [78] F P Capote, M D L de Castro. *Talanta*, 2005, 65(1): 81~86.
- [79] S M Muñoz, J L L García, M D L de Castro. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1026: 41~46.
- [80] J L L García, M D L de Castro. *J. Chromatogr. A.*, 2003, 998: 21~29.
- [81] R C P Rosales, J L L García, M D L de Castro. *J. Chromatogr. A*, 2003, 993: 121~129.
- [82] M E Lucchesi, F Chemat, J Smadja. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1043: 323~327.
- [83] V Pino, J H Ayala, A M Afoso et al. *J. Chromatogr. A*, 2000, 869: 515~522.
- [84] Z S Ferrera, C P Sanz, C M Santana et al. *Trends Anal. Chem.*, 2004, 23(7): 479~489.
- [85] A B Prevot, M Gulmini, V Zelano et al. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 3790~3795.
- [86] A E Fernandez, Z S Ferrera, J J S Rodriguez. *Anal. Chim. Acta.*, 2001, 433: 237~244.
- [87] C P Sanz, Z S Ferrera, J J S Rodriguez. *Anal. Lett.*, 2004, 37 (7): 81~86.
- [88] A E Fernandez, Z S Ferrera, J J S Rodriguez. *Chromatographia*, 2001, 53: 375~379.
- [89] C P Sanz, R Halko, Z S Ferrera, J J S Rodriguez. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1078: 13~21.
- [90] 张金专, 罗爱芹, 吴崇明. *中药材*, 2004, 27(1): 47~48.
- [91] 龚盛昭, 程江, 杨卓如. *日用化学工业*, 2005, 35(1): 23~26.
- [92] Y I Chen, Y S Su, J F Jen. *J. Chromatogr. A*, 2002, 976: 349~355.
- [93] M C Wei, J F Jen. *J. Chromatogr. A*, 2003, 1012: 111~118.
- [94] Y Y Shu, S S Wang, M Tardif et al. *J. Chromatogr. A*, 2003, 1008: 1~12.
- [95] Y L Hu, Y X Zheng, G K Li. *Anal. Sci.*, 2004, 20: 667~671.
- [96] L S Cai, J Xing, L Dong et al. *J. Chromatogr. A*, 2003, 1015: 11~21.
- [97] 杨云, 栾伟, 罗学军 等. *分析化学*, 2004, 32(6): 775~778.
- [98] 杨云, 李攻科. *分析测试学报*, 2003, 22(4): 13~16.
- [99] G Shen, H K Lee. *J. Chromatogr. A*, 2003, 985: 167~174.
- [100] A Criado, S Cardenas, M Gallego et al. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1050: 111~118.
- [101] A Latorre, S Lacorte, D Barcelo et al. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1065: 251~256.
- [102] G H Xiong, C Goodridge, L M Wang et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51: 7841~7847.
- [103] M Ericsson, A Colmsjo. *Anal. Chem.*, 2003, 75: 1713~1719.
- [104] M Ericsson, A Colmsjo. *J. Chromatogr. A*, 2002, 964: 11~20.
- [105] C Basheer, J P Obbard, H K Lee. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1068: 221~228.