

微波萃取在分析化学中的应用及其研究进展

马春宏,尹艳芬

(吉林师范大学 化学学院,吉林 四平 136000)

摘要:微波萃取技术作为一种新型高效的萃取技术是近年来研究的热门课题.文中阐述了微波萃取技术的原理和特点,并介绍了微波萃取技术在环境分析、化工分析、食品分析、生化分析及天然产物提取等方面的应用.

关键词:微波萃取;原理;特点

中图分类号:TQ028 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-7974(2007)12-0032-03

收稿日期:2007-08-11

作者简介:马春宏(1976-),女,吉林东辽人,吉林师范大学化学学院讲师,硕士,主要研究方向:离子液体制备、萃取及浮选.

微波萃取英文为 Microwave Extraction (ME) 或 Microwave Aided Extraction (MAE), 此技术始于匈牙利学者 Ganzler K., 他在 1986 年报导了应用微波能可以加速提取食品中的某些有机成分, 为有机分析特别是环境有机分析试样预处理开辟了一条新路子. 不久, Ganzler K. 又将微波萃取技术应用于提取植物细胞中的天然产物. Pare 将此技术细化, 完善, 并申请了专利.

1 基本原理及特点

1.1 基本原理

微波是指波长在 1mm 至 1m 之间、频率在 300MHz 至 300 000MHz 之内的电磁波, 它介于红外线和无线电波之间. 在微波场的作用下, 离子定向流动形成离子电流, 并在流动过程中与周围的分子和离子发生高速摩擦和碰撞, 使微波能转变为热能^[1]. 微波萃取的基本原理是微波直接与被分离物作用, 微波的激活作用导致样品基体内不同成分的反应差异使被萃取物与基体快速分离, 并达到较高产率. 溶剂的极性对萃取效率有很大的影响. 不同的基体, 所使用的溶剂也完全不同. 从植物物料中萃取精油或其它有用物质, 一般选用非极性溶剂. 这是因为非极性溶剂介电常数小, 对微波透明或部分透明, 这样微波射线自由透过对微波透明的溶剂, 到达植物物料的内部维管束和腺细胞内, 细胞内温度突然升高, 而且物料内的水分大部分是在维管束和腺细胞内, 因此细胞内温度升高更快, 而溶剂对微波是透明(或半透明)的, 受微波的影响小, 温度较低. 连续的高温使其内部压力超过细胞壁膨胀的能力, 从而导致细胞破裂, 细胞内的物质自由流出, 传递转移至溶剂周围被溶解^[2]. 而对于其它的固体或半固体试样, 一般

选用极性溶剂. 这主要是因为极性溶剂能更好的吸收微波能, 从而提高溶剂的活性, 有利于使固体或半固体试样中的某些有机物成分或有机污染物与基体物质有效地分离. 微波萃取与微波消解 (Microwave Digestion) 不同, 微波萃取不是要将试样消化分解, 而是要保持分析对象的原本化合物状态.

实验室微波萃取设备的实验证明微波萃取具有的高效性也取决于密闭容器的应用. 密闭容器中微波能内部均匀加热, 使体系温度升高, 压力升高, 热效率高, 故而萃取效率也大大提高. 当然要对时间、温度、压力加以控制, 以保证萃取过程中有机物不发生分解.

1.2 主要特点

与传统的索氏抽提, 超声萃取相比, 微波萃取的主要特点是快速、节能、重现性好、节省试剂、污染小; 微波加热具有选择性, 可实行多份试样同时处理; 热效率高, 升温快速均匀, 有利于萃取热不稳定的物质, 可以避免长时间的高温引起样品的分解, 有助于被萃取物质从样品基体上解吸, 特别适合于处理大量样品. 索氏抽提法处理试样一般要耗时几小时甚至数十小时, 而微波萃取法仅需十几分钟或几十分钟即可, 且所耗有机溶剂不到前者的 50%. 与超临界流体萃取 (SFE) 相比, 微波萃取仪器设备比较简单、廉价; 而且应用范围广, 较少受被萃取物极性的限制(超临界流体萃取尚难以应用于极性较强的物质).

2 微波萃取技术的应用

2.1 应用于环境分析

农药残留的微波萃取. 微波萃取法需要的萃取溶剂较少, 对于分析农药残留低的样品非常有利, 多

用于环境样品预处理的研究,主要集中在土壤、沉积物 and 水中各种污染物的萃取分离上。相当于提高了方法的灵敏度。与常规方法不同,微波萃取不同基体中的农药残留,应选择合适的萃取溶剂。微波萃取法可用于土壤、沉积物中农药残留的分析^[3],还可分析生物样品农药残留量。MAE 用于有机氯农药残留组分的测定研究,分析对象主要有植物土壤^[4]等。使用的萃取剂主要有水、正己烷、丙酮和甲醇等。其中用有机溶剂萃取基体中除草剂的研究最多,而以水为萃取剂的研究较少,熊国华等^[5]采用水为萃取剂萃取土壤中的莠去津,回收率为 73.4%。以水作为一种萃取剂,对水溶性大的化合物的萃取效果好,而对水溶性不大的化合物的萃取效率并不高。但其最大的优点是一种价廉、安全、无污染的溶剂。若能通过加入某些物质来提高萃取效果,则它将势必引起萃取方法的巨大变革。

重金属、有毒元素及其化合物的微波萃取。土壤、沉积物、生物样品中存在重金属元素及有毒元素(锡、汞、铅、砷等),利用微波萃取法分离、富集上述元素及其化合物^[6],具有制样速度快、试剂消耗少、灵敏度高的优点。

有机污染物的微波萃取。土壤、沉积物、灰尘及水中的有机污染物包括高聚物、多环芳烃^[7]、氯化物、苯、润滑油、酚类等,用微波萃取法能快速并使用较少溶剂萃取分离有机污染物。其中多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于环境中的有机污染物,由于 PAHs 具有致癌和诱变性,对人类危害较大,所以 PAHs 的分析测定引起了人们的高度重视。Vazquez 等^[8]对微波萃取海洋沉积物中 PAHs 的条件进行了优化,采用丙酮/正己烷(1:1)为萃取剂,在微波功率 500W 的条件下,萃取 6min,PAHs 的回收率为 92%~96%。Pino 等^[9]通过二水平因素设计实验对海洋沉积物中 PAHs 的萃取进行了优化,然后用高效液相色谱/紫外检测器进行检测,对于三环以上的 PAHs,其平均回收率为 85.7%~97%。

2.2 应用于化工分析

在石油化工中,微波萃取可用于聚合物及其添加剂进行过程监控和质量控制。微波萃取可用于萃取 PET 薄膜中的低聚物和聚烯烃添加剂等过程中,还可用于从聚烯烃产品中分离稳定剂。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^[10]萃取了聚对苯二甲酸-乙二醇(PET)薄膜中的低聚物;Neilson 等^[11]萃取并测定了聚烯烃添加剂。微波萃取法产生于分析化学的研究中,用于化工分析的更多方面是其发展的重要方向。

2.3 应用于食品分析

用微波萃取法处理食品样品,可用于天然食品中微量组分的分析。Wieteska 等^[12]萃取了蔬菜样品中的痕量金属;Akhtar 等^[13]萃取了熟肉中的盐霉素;Wang 等实现了对咖啡、饮料、口香糖和薯条中的调味剂的萃取^[14];Greenway 等对牛奶和谷类样品中的核黄素和黄素单核苷酸进行了测定和萃取^[15]。

2.4 应用于生化分析

在生化分析方面,Zhou 等^[16]萃取了苹果叶中的痕量金属 Ca、Cu、Fe、K、Mg、Mn 和 Ni,回收率 96%~98%,除 Ni 以外 RSD 均低于 3.8%;Croteau 等^[17]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^[18]萃取并测定了海洋哺乳动物脂肪组织中的有机氯化物。也有利用微波萃取的选择性进行形态分析的报道。Rodriguez 等^[19]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。

2.5 应用于天然产物提取

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。文献^[20]最早利用微波萃取法从羽扇豆中提取了鹰爪豆生物碱,在最佳实验条件下,鹰爪豆碱的微波提取率从传统方法的 52.3% 提高到 80.3%。从鼠粪中提取了 14C 标记的 N-杂多环抗凝血剂 RGH2981;Bureau 等(1996 年)利用微波萃取法对葡萄及葡萄汁中糖基化风味前体物质进行了萃取。萃取条件为 2450MHz、1250W,连续两次萃取,葡萄每次 1min、葡萄汁每次萃取 45s;结果发现 97% 的风味物质被萃取,萃取率为 85%。

3 展望

微波萃取技术具有短时、快速等特性,从而在活性物质成分的萃取中可有效的保护功能成分和风味物质,并能保护有效物质的充分溶出。但微波萃取技术应用也受到微波萃取设备不能有效地防止微波泄露的限制,若能解决上述的技术问题,将推动微波技术在工业上的极大发展。

另外,虽然 Pare 等^[21]提出了从植物组织中提取天然产物时微波的作用机理,但是鉴于不同的基体物质和萃取体系的特性不同,许多提取过程的参数如物理形状及尺寸,自由水或结合水的含量等对提取率的影响等方面还有待进一步深入研究。

微波萃取与分析检测仪器的在线联用、自动化将是微波萃取技术在分析化学中的又一发展方向。已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^[22]。相信微波萃取技术作为一种高效、节能的新

工艺、新方法,其发展应用前景将十分广阔.

参考文献:

- [1] 骆健美, 卢学英, 张敬卿. 微波萃取技术及其应用[J]. 化工进展, 2001(12): 46 - 49.
- [2] 缪宏良. 微波辐照诱导萃取天然香料[J]. 上海轻工业, 1994(1): 29 - 32.
- [3] Silgoner I. Study of microwave extraction technique[J]. J Anal Chem, 1998, 362(1): 120.
- [4] Stout S J, DaCunha A R, Picard G L, Safarpour M M. J. Agric. Food. Chem., 1996, 44(11): 3548 - 3553.
- [5] Xiong G. H., Tang B. Y., et al. Comparison of microwave assisted extraction of triazines from soils using water and organic solvents as the extractants[J]. Talanta, 1999, 48(2): 333 - 339.
- [6] Thomas P, Finnie J K, and Williams J G. Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high - performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spec, 1997, 12(12): 1367 - 1372.
- [7] Pastor A, Vazquez E, Liscar R, et al. Efficiency of the microwave - assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments[J]. Anal Chim Acta, 1997, 344(3): 241 - 249.
- [8] Vazquez B E, Lopez M P, Lopez Mahia P, Muniategui Lorenzo S, Prada Rodriguez D, Fernandez Fernandez E. Fresenius' J. Anal. Chem., 2000, 366(3): 283 - 288.
- [9] Pino V, Ayala J H, Afonso A M, González V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high - performance liquid chromatography after microwave assisted extraction with micellar media[J]. J. Chromatogr. A, 2000, 869(122): 515 - 522.
- [10] Costley C T, Dean J R, Newton I, Carroll J. Analytical Communications, 1997, 34(3): 89.
- [11] Neilson R C. J Liquid Chromatogr, 1991, 14(3): 503.
- [12] Wieteska E, Ziock A, Drzewinska A. Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1996, 330(2 - 3): 251 - 257.
- [13] Akhter M. H., Croteau L. G. Extraction of salinomycin from finished layers ration by microwave solvent extraction followed by LC[J]. Analyst, 1996, 121(6): 1803.
- [14] Wang Y W, Bonilla M, Menain H M. Solid - phase microextraction associated with microwave assisted extraction of food products[J]. J High Resol chromatogr, 1997, 20(4): 213 - 216.
- [15] Greenway G M, Kometa N. On - line sample preparation for the determination of riboflavin and flavin mononucleotides in foodstuffs [J]. Analyst, 1994, 119(5): 929 - 935.
- [16] Zhou C. Y., Wong M. K., Koh L. L. Microwave - assisted dilute acid extraction of trace metals from biological samples for atomic absorption spectrometric determination[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 11(8): 585.
- [17] Croteau L G, Akhtar M H, Belanger J M R, Pare J R J. J Liquid Chromatogr, 1994, 17(13): 2971.
- [18] Hummert K, Vetter W, Luckas B. Chromatographia, 1996, 42(5): 300.
- [19] Rodriguez I, Santamarina M, Bollain M H, et al. Speciation of organotin compounds in marine biomaterials after basic leaching in a non - focused microwave extractor equipped with pressurized vessels. J Chromatogr, 1997, 774(1): 379 - 387.
- [20] Ganzler K, Szinai I, Salgo A. J Chromatogr, 1990, 520(1): 257.
- [21] Para J R, Jocelyn, Sigouin Michel. Microwave - assisted natural products extraction.
- [22] Chee K K, Wong M K, Lee H K. Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid - phase extraction, and in sediment by microwave - assisted solvent extraction with gas chromatography and electron - capture and mass spectrometric detection [J]. J Chromatography A, 1996, 736(12): 211 - 218.

The Application of Microwave Extraction in Analytical Chemistry and Its Research Progress

MA Chun - hong et al

(College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000)

Abstract: As a new kind of high - efficient extraction technique, the microwave extraction technique is the hot subject studied in recent years. This text has expounded the principle and characteristic of the microwave extraction technique, and recommended the application of microwave extraction technique in environmental analysis, chemical analysis, food analysis, biochemical analysis and the natural products extraction, etc.

Key words: microwave extraction; principle; characteristic