

微波萃取技術之應用

Applications of Microwave Extraction

陳崇宇、李茂榮

Chung-Yu Chen, Maw-Rong Lee

樣品前處理是儀器分析上相當重要的步驟，而樣品處理方式則建立在樣品介質、分析物性質和儀器分析方法上。微波萃取技術於複雜基質中微量分析佔有重要角色。微波萃取最大的優點即在容器內產生高溫和高壓，致其快速反應而縮短其萃取時間。本文簡單地介紹微波萃取技術的原理、影響微波萃取之因素及實際應用等，以作為樣品分析前處理之參考。

Sample preparation is very important in instrumental analysis. Many of the problems related to sample preparation are specific to individual sample matrices, analytes, and instrument methods. Recent advances of sample preparation techniques based on microwave technology, indicate that it is essential for trace analysis in complex matrices. The advantages of microwave extraction include faster reaction rates that result from the high temperatures and pressures attained inside the sealed containers. This paper is intended for all researchers who desire a through understanding of the theory and application of this technology.

一、前言

分離與鑑定是分析化學中兩大重要步驟，樣品的前處理技術對此兩步驟的成敗具有關鍵性的影響。由於環境樣品型態多樣化、組成複雜且待測物含量低，因此必須經過前處理才能進行儀器分析。尤其當前分析需求所面臨的問題，多為含有複雜基質的樣品，所待測分析物的濃度往往低於一般分析儀器的偵測極限，因此需要進行濃縮以達到分析鑑定的目的。雖然現代儀器的發展促使其偵測靈敏度提升，且所需樣品量減少，使得樣品處理技術更為重要。一個好的樣品前處理技術不但要有效地將待測物由基質中萃取出來，且能使用少量之溶劑致減

少廢棄溶液的產生，更要能符合減少人力和時間的需求。

雖然現在分析儀器的發展日新月異，但是除了少數儀器可直接分析樣品外，大部分的分析樣品必須經過適當的前處理。由於目前分析儀器分析時間短，且大部分儀器取樣裝置皆已自動化，所以一般樣品的前處理步驟變成目前分析化學工作之瓶頸。

一般的前處理步驟包含了萃取、濃縮、淨化等步驟，將待測物從複雜基質樣品中分離去除干擾物後，溶於適當溶劑，再進入分析儀器進行偵測。前處理技術會因為樣品基質性質不同而具有不同的效果，尤其是固態樣品，如底泥、土壤、食品等。一般對於固態樣品的前處理方法包括最為常規檢測

表 1. 各種萃取法之比較⁽¹⁾。

	索氏萃取法	超音波萃取法	超臨界流體萃取法	加速溶劑萃取法	微波輔助萃取法
樣品量 (克)	10-30	2-30	1-10	10-30	1-25
萃取時間 (小時)	4-24	0.5-1	0.5-2	0.2-0.4	0.1-0.4
萃取劑量 (毫升)	200-500	10-300	8-50	15-40	10-50
參考方法	NIEA R113.00C	NIEA R114.00C	USEPA 3560,3561	USEPA 3545	USEPA 3546

所用的索氏萃取法 (Soxhlet extraction)、超音波萃取法 (sonication) 與機械攪拌法等，以及近來所發展的超臨界流體萃取法 (supercritical fluid extraction)、加速溶劑萃取法 (accelerated solvent extraction) 與微波輔助萃取法 (microwave assisted extraction)，表 1 為不同固態樣品前處理技術之比較。由表 1 之比較結果顯示，微波輔助萃取技術所需的樣品量少、萃取時間較短且所需之萃取劑量也較少，因此利用微波輔助萃取法來萃取複雜基質樣品 (特別是固體樣品) 中之分析物已是一種逐漸廣被採用的前處理技術。本文將對於微波萃取技術原理、操作與應用做簡單的介紹。

二、微波輔助萃取法

1. 微波原理與理論

微波是一種以電磁波形式存在的能量，為非游

離性的輻射，它可引發離子的遷移及偶極矩的轉動，而使分子產生運動。由於微波的能量小，因此並無法破壞分子的結構。微波能量介於紅外光與無線電波間，頻率範圍約在 300 至 300,000 MHz 之間，如圖 1 所示，為一般電磁波範圍。但由於電磁波也大量的被使用於通訊功能，為了避免因為使用微波造成通訊的干擾，美國聯邦傳輸委員會 (Federal Communications Commission) 提供了 915、2450、5800 及 22,125 MHz 四種頻率給一般在工業與科學上微波加熱或乾燥用途使用⁽²⁾，一般較廣為大家使用的頻率為 2450 MHz，例如一般家庭所使用微波爐即是使用此頻率之微波。

當微波作用於分子時，會促進分子之轉動運動，此時分子內能增加而達到激發態 (excited state)，當分子從激發狀態回到基態 (ground state) 時，其能量便以熱或其他種能量形式釋放出來。樣品藉由微波能量加熱主要是與被加熱物質的消散係

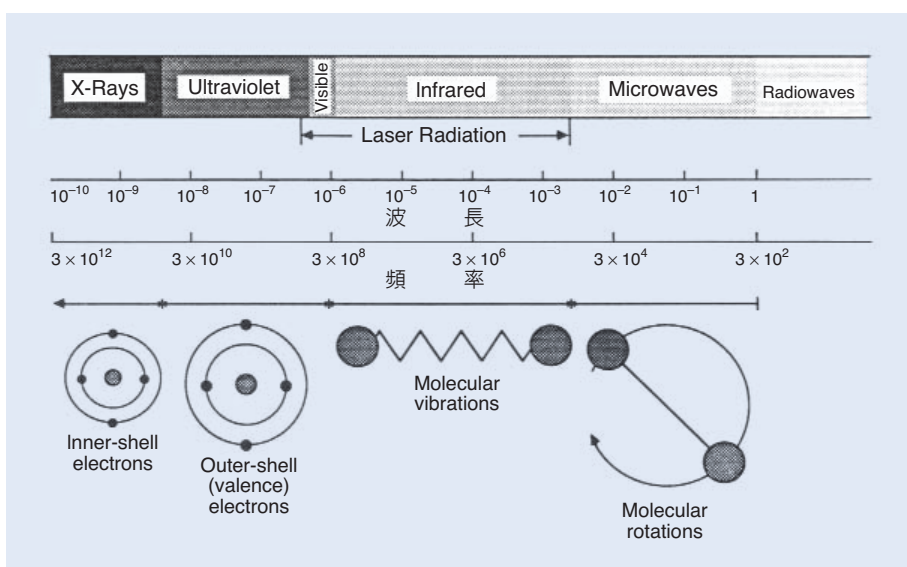


圖 1. 電磁波能譜圖⁽²⁾。

表 2.

3 GHz 和 25 °C 下各種物質之介電常數、介電損失因子與消散係數⁽²⁾。

物質 Material	介電常數 ϵ'	介電損失因子 ϵ''	消散係數 $\tan\delta \times 10^4$
Ice	3.2	0.00288	9
Water T = 25 °C	76.7	12.0419	1570
Aqueous NaCl 0.1mol/L	75.5	18.12	2400
Aqueous NaCl 0.5 mol/L	67.0	41.875	6250
Methanol	23.9	15.296	6400
Ethanol	6.5	1.625	2500
n-Propanol	3.7	2.479	6700
Ethylene Glycol	12.0	12	10000
CCl ₄	2.2	0.00088	4
Heptane	1.9	0.00019	1
Monochlorobiphenyl	2.75	0.28325	1030
Trichlorobiphenyl	2.72	0.1088	400
Pentachlorobiphenyl	2.70	0.01188	44
Calcium titanate	163.0	0.3749	23
Selenium (polycrystalline)	10.4	1.6016	1540
Ivory soap	2.9	0.51185	1765

數 (dissipation factor, 以 $\tan\delta$ 表示) 有關。消散係數定義為介電損失因子 (dielectric loss factor, ϵ'') 與介電常數 (dielectric constant, ϵ') 之比值, 即 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ 。由此可知, 消散係數和介電損失因子的變化成正比。介電常數可視為一物質阻礙微波通過的能力, 一般數值越小阻力越大。而介電損失因子則可用來表示物質在一溫度下吸收某一頻率微波的能力, 亦即微波穿透物質時所「損失」能量的比率, 「損失」一詞, 係指微波能在樣品中轉換成熱能時所失去的能量。表 2 所示為各種物質之介電常數、介電損失因子和消散係數。

但並非每種物質皆會吸收微波能量進而使分子

加熱。對真空而言, 因其被穿透的距離是無限且完全不損失能量, 故可視為對微波是透明的 (transparent) 材質, 此類物質對微波而言亦稱為絕緣體 (insulator); 對金屬物質而言, 微波完全無法穿透且不被吸收, 故可視為是反射性 (reflective) 材質, 又稱為導體 (conductor); 對於可以吸收微波的物質 (如水、酸液及極性化學物質等), 微波的穿透距離有限且會損失能量, 因此被視為吸收性 (absorptive) 材質, 即所謂的介電物質 (dielectric), 如圖 2 所示。

衡量微波穿透物質的方法之一就是能量減半深度 (half power depth), 它的定義是由物質表面算

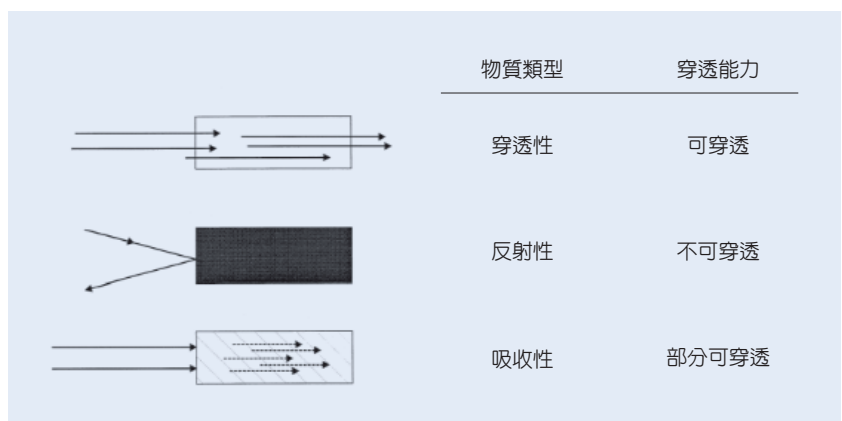


圖 2. 不同材質與微波的關係⁽³⁾。

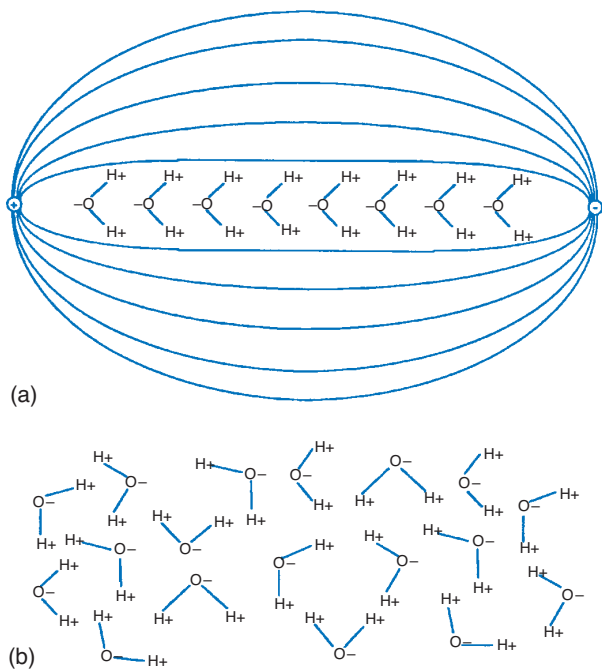


圖 3. (a) 極性分子在電場之排列方式，(b) 電場消失極性分子因熱引導 (thermal conduction) 作用呈現之混亂現象⁽²⁾。

起，必須使微波能量減半的距離。通常微波能損耗於物質上的方式有二種：偶極轉動 (dipolar rotation) 及離子傳導 (ionic conduction)。

(1) 偶極轉動

分子在微波場作用下，分子的永久 (permanent) 或誘發 (induced) 偶極矩 (dipole moment) 因受感應而造成整個分子轉動的現象稱為偶極轉動。如圖 3 所示，當微波場作用時，極性分子的偶極矩會依極性而進行規則性的排列，當微波場消失時，分子則會趨向最大亂度的排列。隨著微波場的反覆變化，極性分子會因為轉動摩擦而產生熱能，使得溶液的溫度也隨之提高。在頻率 2450 MHz 的微波場作用下，微波場每秒變更正負訊號 4.9×10^9 次，分子在此快速摩擦下而產生熱能，因此使得溶液迅速加熱。

(2) 離子傳導

離子傳導是由於離子移動 (ionic migration) 所產生的電流效應，水合離子 (solvated ions) 在遷移

的過程中，會與鄰近分子互相發生撞擊，提高溶液的動能，進而升高溶液的溫度。

溶液可同時以上述兩種方式進行加熱，但其個別作用的比率與液體中離子的濃度及遷移率有關。當離子的濃度與遷移率低時，一般會以偶極轉動為主要的加熱方式。對一個離子性的樣品溶液而言，剛開始加熱時，加熱方式一般以偶極轉動為主，當溫度逐漸上升後，則會轉而以離子導電為主要的加熱方式。

2. 影響微波萃取的因素

由上述可以得知微波主要是利用偶極轉動及離子傳導對物質進行加熱，因此影響微波萃取，以影響偶極轉動及離子傳導的因素為主。以下將針對會影響微波萃取的各種因素進行討論。

(1) 黏度對偶極轉動的影響

物質的黏度 (viscosity) 會影響其對微波能的吸收能力，因為它影響到分子的轉動。例如冰對於微波的吸收能力很低，因為水分子已被冰中的結晶格固定住，無法對電磁場做重排，故而介電損失因子對冰而言很低，也就是冰在微波中加熱太慢。

(2) 溫度對介電損失因數的影響

對水而言，溫度上升，介電損失因子隨著降低。對許多有機溶劑而言則其表現的程度不一，有些隨著溫度上升時 $\tan \delta$ 亦隨之增加。有許多固體在室溫時 $\tan \delta$ 很低，但隨著溫度的上升，其電磁能吸收的能力卻迅速增加。對這種物質只能暫停照射，或用低能來穩定其溫度。表 3 為水在不同溫度時之消散係數。

(3) 離子濃度對介電損失因子的影響

由於離子移動是由離子大小、所帶電荷、離子的傳導度、離子間相互作用，以及溶劑分子間的作用所決定。釋出離子的濃度越高，其介電損失因子也越大。表 4 為不同濃度下的氯化鈉水溶液之消散係數。此外離子的遷移率 (mobility) 及溶液的溫度也是會影響離子導電的因素。

表 3. 水於不同溫度之消散係數⁽²⁾。

溫度 (°C)	消散係數 $\tan\delta \times 10^4$
1.5	3100
5.0	2750
15.0	2050
25.0	1570
35.0	1270
45.0	1060
55.0	890
65.0	765
75.0	660
85.0	547
95.0	470

* 於 3000 MHz 的量測結果

(4) 樣品量的影響

當物質的消散係數越大，微波能量越不容易穿透到物質內部。若樣品為消散係數大且樣品量多時，微波能量只會作用於樣品表面或接近樣品表面之處，如此會造成樣品表面的溫度比內部的溫度高。但是若樣品量太少時，微波能並無法完全被樣品吸收。圖 4 表示不同體積之水樣對於微波能的吸收能力，由圖 4 可以看出微波能吸收的多少，與樣品量之多寡有關。當微波能無法完全被樣品吸收時，多餘的微波能會反射而造成微波裝置的損壞。由於分析上的樣品量通常很少，因此會在系統中加裝阻斷循環器來避免多餘之微波能反射而造成的損壞。阻斷循環器的功用將於後文中介紹。

(5) 樣品形狀的影響

樣品形狀所會造成的影響為，微波可能集中加熱在某一點，造成局部過熱。因此對非均勻相樣品的加熱，常使微波能的分布更為複雜。

3. 微波加熱與一般傳統加熱之比較

微波加熱法與一般傳統加熱法的最大不同處，在於其能量的傳遞方式。如圖 5，傳統加熱法的熱能是利用傳導的方式經容器傳遞到溶液中，再藉由對流的作用讓熱均勻分布，使溶液溫度升高。而微

表 4. 氯化鈉水溶液於不同濃度下之消散係數⁽²⁾。

莫耳濃度	消散係數 ($\tan\delta \times 10^4$)
0.0	1570
0.1	2400
0.3	4350
0.5	6250

波加熱法之微波能是以輻射的方式傳遞，故可直接對溶液進行加熱，而不需經由容器傳遞熱能。此種作用方式可提升加熱的效率，降低熱能傳導過程中的能量損失。其加熱效率的比較如圖 6。由圖 6 可得知要達到相同的溫度，傳統加熱方式需要 20 分鐘，微波加熱只需 5 分鐘，加熱時間減少很多。

4. 微波萃取機制⁽¹⁾

分析物在樣品中與基質的某些成分形成各種形式的複合體。在微波的照射下，與微波共振的物質被提升到激發狀態，改變了它跟鄰近物質的相互作用 (interaction) 關係，當其復原到基態時，被共振物質可能會重新選擇與其有更穩定狀態的成分產生作用。若此時分析物選擇了溶劑，即達到了微波萃取的目的。下列簡略描述微波萃取的機制。

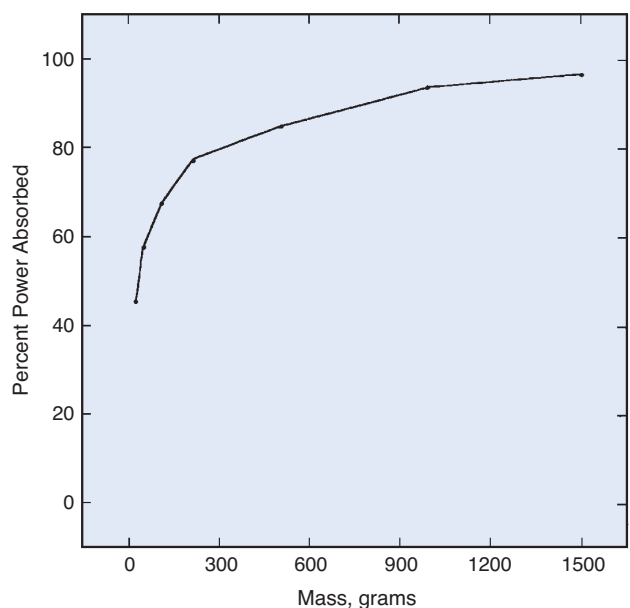


圖 4. 水之重量對微波功率吸收百分比圖⁽²⁾。

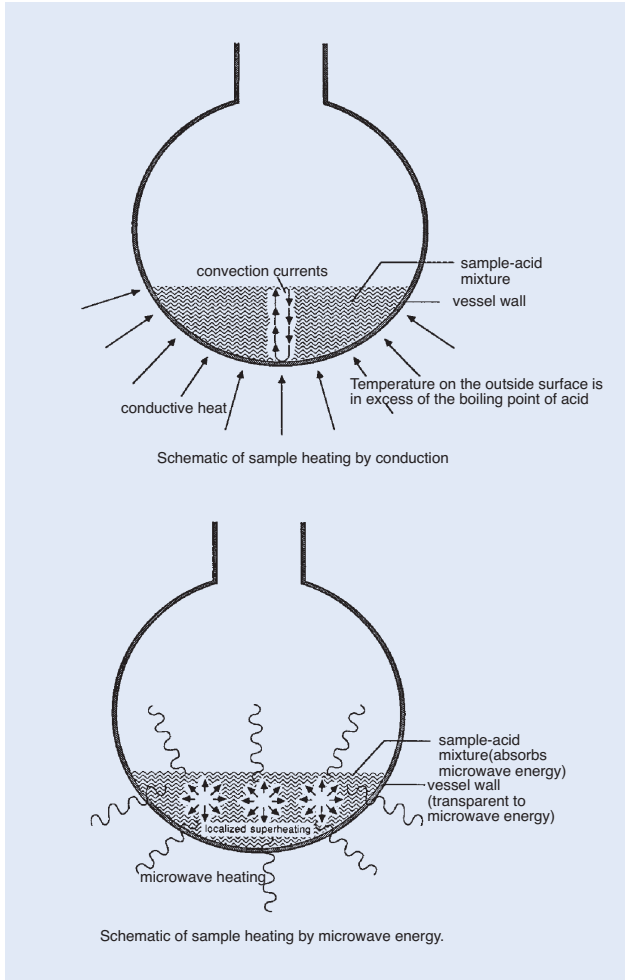


圖 5. 上圖：一般利用熱傳導進行樣品加熱方式，
下圖：利用微波進行樣品加熱方式⁽²⁾。

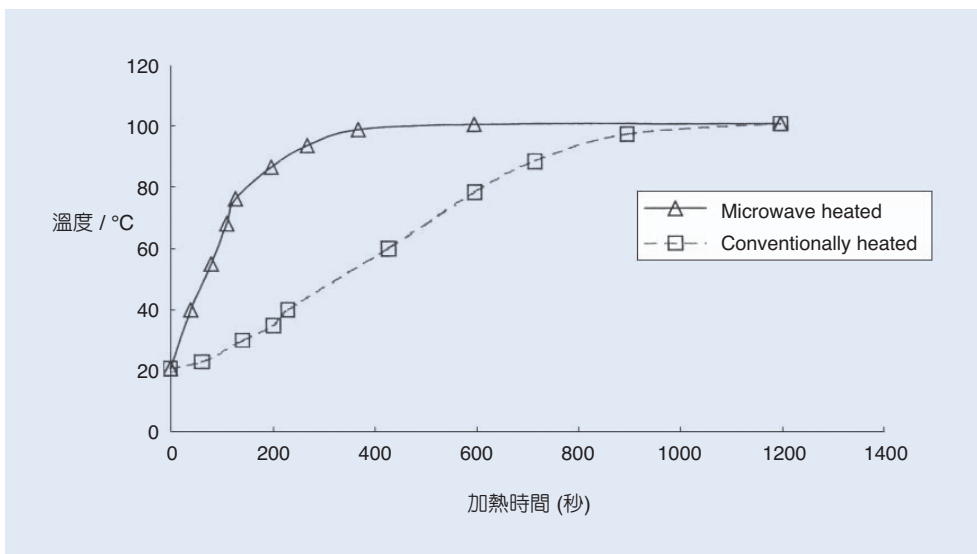


圖 6.
傳統加熱與密閉式微波
加熱之比較⁽¹⁾。

利用微波萃取時，將溶劑添加入含有分析物的樣品中，由於分析物與溶劑之間作用較強，微波加入時將促進分析物從樣品基質移轉至溶劑中，達到萃取目的。

5. 微波裝置介紹

一般典型的微波裝置如圖 7 所示，其主要包含下列五個部分：微波產生器（又名磁控管，magnetron）、導波管（wave guide）、微波腔（microwave cavity）、攪波器（stirrer）及阻斷循環器（terminal circular）。微波自磁控管產生後，經導波管引入微波腔中，藉由攪波器將微波分散至各處，使能量被均勻散布至微波腔中。但所產生的微波並不完全被物質所吸收，部分微波會反射回磁控管中，使磁控管產生過熱現象，此現象會縮短磁控管之壽命。為了保護磁控管，一般會在導波管中安裝一阻斷循環器，如此即可將反射回磁控管的微波導向假體（dummy load）中，使其轉換成熱能而散逸。圖 8 為上述作用方式之表示圖。

現行商業化的微波裝置大致可分為兩類：一為密閉式微波系統（close-vessel microwave system），一為開放式微波系統（open-vessel microwave system），一般常見的裝置多為密閉式系統。

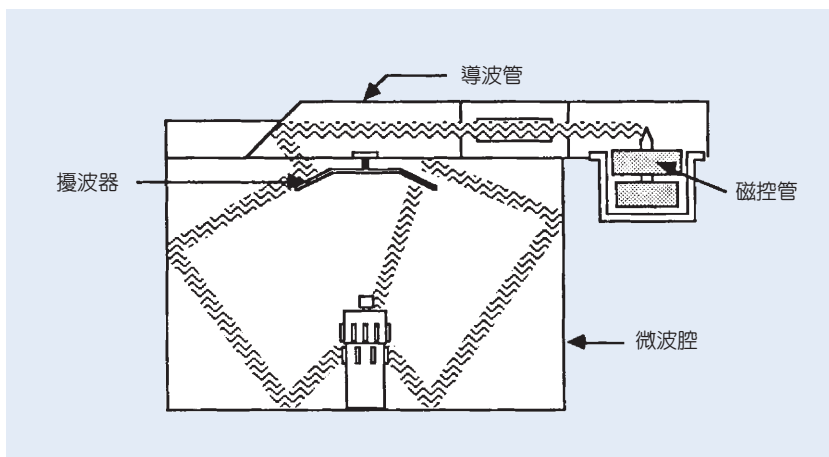


圖 7.
典型之密閉式微波裝置⁽²⁾。

(1) 密閉式微波系統

密閉式微波系統是指在密閉的容器中對樣品進行加熱。在密閉式微波系統中，樣品受微波加熱後會在密閉的容器中累積壓力並提高溫度，使反應速率加快並縮短反應的時間。樣品在密閉的容器中進行微波加熱除了上述的優點外，還有下列優點：

- ① 無樣品揮發漏失問題。
- ② 溶劑不易揮發損失，可減少溶劑的使用量。
- ③ 可降低或去除來自大氣微粒造成的污染。

若以密閉式系統進行有機樣品加熱時則須注意安全問題，因為有機物受熱分解會產生大量的氣體，造成密閉容器內壓力的快速上升而導致危險，故使

用密閉式微波系統必須對樣品使用量嚴格限制。

(2) 開放式微波系統

開放式微波系統是在常壓下進行樣品的加熱，在開放式系統中微波對樣品的加熱是以聚焦 (focused) 的方式集中於某一區域加熱，如此可提高加熱的效率。此外，因在常壓下進行加熱，所以反應中產生的氣體可直接擴散至大氣中而不會有壓力累積的問題，故樣品使用量可比密閉式系統大幅的提升。但使用開放式微波系統會有高揮發性分析物漏失的缺點，因此在使用時多在萃取裝置上方加裝一迴流冷凝裝置，以減少漏失問題。

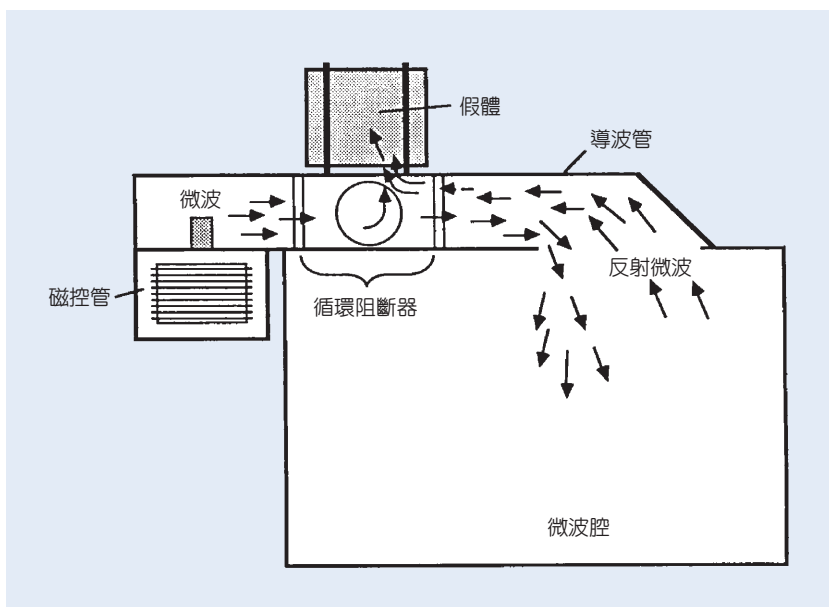


圖 8.
微波阻斷循環器作用圖⁽²⁾。

三、微波萃取法之應用

微波萃取技術應用於分析的最早文獻於 1986 年發表⁽⁴⁾。而近年來微波萃取法已漸被應用於環境污染物、有機金屬化合物、高分子塑膠及天然物方面之分析。以下針對一般常見之微波萃取於分析環境污染物做簡單的介紹。

土壤或底泥常受到有害物質的污染，例如：多氯聯苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs)、有機氯農藥 (chlorinated pesticide)、多環芳香烴碳氫化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 及含氮或磷之化合物。在有機氯農藥方面，雖然有機氯農藥已經禁止使用，但是一般有機氯農藥不易在自然環境中降解 (degradation)，因此即使有機氯農藥被嚴禁使用，但是環境中仍然殘留不少的有機氯農藥。Fish 和 Revesz 等人⁽⁵⁾ 以添加分析物於空白土壤後利用微波萃取所添加的十一種有機氯農藥。其利用丙酮與己烷以比例 1：1 的混合溶液 30 毫升，在微波功率 100% 及溫度 120 °C 的條件下萃取 15 分

鐘，可以得到 95% 的回收率。同時發現若將萃取溫度從 80 °C 升到 120 °C 時，回收率會明顯的增加。若將萃取溶劑比例改變為丙酮與己烷以 3：2 的比例混合，回收率有提高的現象。1993 年 Onuska 和 Terry 等人⁽⁶⁾ 以異辛烷和乙腈 1：1 混溶之萃取溶劑，每次以微波照射 30 秒並重複此照射步驟五次，萃取土壤和底泥中所含之有機氯殺蟲劑阿特靈 (aldrin)、地特靈 (endrin) 與滴滴涕。從受污染的土壤中以微波萃取之回收率都超過 80% (p,p'-DDT 除外)。2003 年 Pereira 與 Lorenzo 等人⁽⁷⁾ 以 15 毫升丙酮與己烷 (1：1) 之混合溶劑作為萃取溶劑，並在不同萃取時間改變不同微波之功率，萃取植物中 21 種的有機氯農藥，同時將微波萃取結果與索氏萃取法做比較，實驗的結果如表 5 所示，由結果可以得知微波萃取法較索氏萃取法有較好的回收率與較佳的精確度。

Barnabas 與 Deam 等人⁽⁸⁾ 於 1995 年以不同溶劑系統分析，並評估受污染土壤中多環芳香烴碳氫化合物之微波萃取效率。其所得結果以百分之百的

殺蟲劑	索氏萃取法		微波輔助萃取法	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
α-HCH	95	6.1	94	6.1
β-HCH	93	5.1	101	3.4
γ-HCH	99	4.1	98	1.3
δ-HCH	116	6.4	108	3.6
Heptachlor	109	1.8	94	3.7
Aldrin	86	3.6	92	2.2
Isodrin	88	5.0	92	5.9
Heptachlor epoxide	82	4.6	92	6.2
γ-Chlordane	76	8.4	90	3.9
α-Chlordane + α-endosulfan	86	3.0	89	6.4
p,p'-DDE	82	4.2	91	5.5
Dieldrin	99	5.9	101	7.2
Endrin	121	4.2	101	6.4
β-Endosulfan	98	5.7	96	6.8
p,p'-DDD	132	5.2	105	7.2
Endrin aldehyde	51	15.5	50	8.4
p,p'-DDT	113	5.1	103	6.0
Endosulfan sulfate	121	9.0	96	4.8
Endrin ketone	115.6	4.0	82	1.8
Methoxychlor	106.0	14.7	99	13.4

表 5. 以微波萃取與索氏萃取分析植物中有機氯農藥之回收率⁽⁷⁾。

丙酮作為萃取溶劑時，可以得到最好的回收率與較佳的再現性，並與索氏萃取法比較，雖回收率與索氏萃取法相當，但是相對誤差較索氏萃取法小。2003 年 Criado 等人⁽⁹⁾ 以萃取溫度 120 °C、萃取時間 10 分鐘和 30 毫升的甲苯作為萃取溶劑，以微波萃取灰燼中之多氯聯苯，平均所得到的回收率大於 80% 以上。而 Shu 等人⁽¹⁰⁾ 結合微波萃取技術與頂空固相微萃取技術 (headspace solid-phase microextraction, HS-SPME) 分析水溶液中二十種多氯聯苯類化合物。其原理是利用微波將溶劑加熱揮發的同時將所要分析的待測物質帶至上空間，再利用固相微萃取之塗附纖維吸附分析物，最後再進入儀器進行分析。而經實驗結果得到，以 30 瓦的微波功率，並以微波萃取一分鐘後停止三分鐘之循環反覆 15 次為最佳的微波條件，分析物經固相微萃取塗附纖維吸附後以 GC-ECD 分析。由此分析方法分析水溶液中之多氯聯苯類化合物，偵測極限介於 0.27 到 1.34 ng/L 之間，回收率約在 70—170%，相對標準偏差為 8—16%。

四、結論

雖然分析儀器的發展與改進十分快速，但是對於分析複雜基質的樣品，仍無法直接將樣品送入儀器進行分析，也因如此使得前處理技術對於複雜基質之分析變成整個分析方法開發的瓶頸，特別是對於分析固態樣品而言更是如此。就使用微波萃取法萃取固態樣品中的有機物質而言，微波萃取法較傳統萃取法有下列幾個優點：快速、使用萃取溶劑少、應用範圍廣、回收率與精密度較高等。

由於微波萃取是依賴對極性分子的作用而加熱，故有效的微波萃取是依靠基質與溶劑之消散係數不同，而讓分析物由基質轉移至溶劑，因此選擇溶劑為微波萃取重要的因素之一。由於水為良好之微波吸收者，且水不像一般有機溶劑會造成二次污

染，因此在固態樣品中含有水會比不含水有較佳的萃取效果。其他影響微波萃取的因素還有溫度、萃取功率及萃取時間等。近年來以微波萃取結合其他前處理技術，如固相萃取法與固相微萃取法等，更可以提升萃取的效果。

參考文獻

1. 徐永源, 楊慶成, 微波輔助萃取環境樣品中多氯聯苯檢測技術之開發, 財團法人中興工程顧問社, 9 (2000).
2. H. M. Kingston and Lois B. Jassie, *Introduction to Microwave Sample Preparation*, Washington, DC: America Chemical Society, 7-31 (1988).
3. Kazi E. Haque, *Int. J. Miner. Process.*, **57**, 1 (1999).
4. K. Ganzler, A. Salgo, and K. Valko, *J. Chromatogr.*, **371**, 299 (1986).
5. J. R. Fish and R. Revesz, *LC/GC*, **14**, 230 (1996).
6. F. I. Onuska and K. A. Terry, *Chromatographia*, **36**, 191 (1993).
7. M. Barriada-Pereira, E. Concha-Grana, M.J. Gonzalez-Castro, S. Muniategui-Lorenzo, P. Lopez-Mahya, D. Prada-Rodriguez, and E. Fernandez-Fernandez, *Journal of Chromatography A*, **1008**, 115 (2003).
8. I. J. Barnabas, J. R. Deam, I. A. Fowles, and S. P. Owen, *Analyst*, **120**, 189 (1995).
9. M. Ramil Criado, I. Rodriguez Pereiro, and R. Cela Torrijos, *Journal of Chromatography A*, **985**, 137 (2003).
10. Y. Y. Shu, S. S. Wang, M. Tardif, and Y. Huang, *Journal of Chromatography A*, **1008**, 1 (2003).

陳崇宇先生為國立中興大學化學研究所博士班學生。

李茂榮先生為美國佛羅里達大學分析化學碩士，現任國立中興大學化學研究所教授

Chung-Yu Chen is a Ph.D. student in the Department of Chemistry at National Chung Hsing University.

Maw-Rong Lee received his M.S. in analytical chemistry from University of Florida, U.S.A. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Chung Hsing University.