

谈谈进口微波样品处理仪器

吉林大学 化学系 金钦汉 教授

前言：国际上先进的分析实验室都极为重视样品前处理工作，采样和样品前处理投入约占全部分析和数据处理投入的 **67%**。样品前处理设备应该是独立的工作系统，而非分析仪器的一个附件。因为分析仪器如 ICP 光谱仪的性能好坏，主要影响到分析结果。而样品前处理的情况则不仅会影响分析结果，还会影响到工作效率和操作的安全性。因此选用时应该非常慎重。鉴于目前市场上微波样品处理仪器品种繁多，鱼龙混杂，为便于一般用户选购相应仪器时做到心中有数，本文仅对进口的微波样品处理仪器作一些必要的研讨。

1. 高效率、元素回收率、安全性是评估微波样品处理仪器的三项主要原则

微波样品处理仪器现已可进行消解/萃取/干燥/浓缩/凯氏定氮/蛋白水解/合成等工作。但一般主要用于有机/无机分析样品的消解和萃取处理。基本工作方式则分密闭式，开放式和连续式。微波化学仪器的出现和推广应用是由于其能够大大加快化学反应速率，因而可大大提高样品前处理的工作效率。微波样品前处理设备是非常重要的实验设备，它能几十或几百倍的提高样品前处理的工作效率。不仅如此，它还影响着最终分析结果的准确性，和至关重要的实验室操作安全管理。从安全的角度看，密闭式采用高压消解虽然可大大提高效率，但是高压也必然带来潜在的危险。必须明确，效率的提高不能以牺牲安全和精确度为代价。实验室安全性和样品元素回收率是提高效率的前提条件。因此，我们的目标应是既保证安全又保证元素回收率，在此基础上改善操作效率。有的厂家为了安全的目的而采用密闭罐自动过程边消解边泄气机制，这样做虽可避免发生爆炸等安全事故，但高温高压下泄气又会产生严重的元素损失，影响样品消解的一致性和元素的回收率。安全方面用户应严格审核仪器是否符合美国、加拿大、欧共体及我国相关工业电器安全辐射和防爆标准。总之，应该根据高效率、元素回收率和实验室安全性这三个要素来综合评估仪器的整体性能，不能顾此失彼。

1) 高效率：是指微波处理方法相对于传统样品前处理方法在操作和反应时间上所能提高的整体效率程度。

2) 元素回收率：是指消解过程机制能否保证待测元素不损失而被完全保留下来的能力。

3) 安全性: 是指微波处理仪器在操作和反应过程中, 可能出现的辐射危害和高压引起的意外事故的防范能力。

微波样品处理设备市场目前比较混乱, 用户难以分辨各种品牌仪器之间技术含量的差别, 常常发现花重金所买回的仪器, 可能其技术非常简陋。因此用户在采购仪器时不仅应把精力放在 ICP/AAS 等分析仪器上, 也应增加对样品前处理仪器的重视。分析仪器厂家则应该鼓励用户根据应用需要自由选择最安全的样品前处理仪器, 例如有时可能自动化放开式消解系统就比高压密闭消解系统更适合大样品量的实验室应用, 而且更安全。帮助市场树立自主的负责的科学态度, 让用户根据选用微波化学样品前处理仪器的高效率、元素回收率、安全性这三个原则进行客观、慎重的综合评估。通过提高样品前处理水平, 从总体上提高实际分析化学水平。

2. 微波样品前处理仪器的基本功能和方式

专业微波化学用产品有二三十种, 主要分连续流动样品处理系列, 高温样品处理系列, 开放式样品处理系列和密闭式样品处理系列。如美国环保总署用的大型 Spectroprep 连续流动样品处理系统每小时可处理 180 个样, 每天可处理几千样品, 机械手自动操作从帖标/进样/搅拌/试剂添加/消解/萃取/过滤/冷却/定容等全过程, 但是单价高达 10 万美金。以下仅介绍开放式和密闭式的一些功能:

1) 开放式微波样品前处理仪器

目前常压开放式消解技术正方兴未艾。开放式是指在常压条件下对样品进行处理 [1], 其优点是可处理较大样品, 如: 消解有机样品达 10 克以上/罐, 样品萃取达 50 克/罐, 但也有可能通过选用高沸点酸来加快速度。与密闭式相比安全性也更高, 缺点是处理难消解样品的能力较密闭式略差。在密闭腔中进行不正规的临时开放式操作会污染和腐蚀整个操作系统, 短时间内使用仪器就会报废, 因此是不可取的。先进的专业型开放式微波样品处理系统的特征是自动化和灵活性, 具有多通道自动添加各种试剂的系统, 无需人工添加试剂和转移样品, 可一次性完成消解、萃取、蒸发浓缩和定容等全过程。该仪器采用多通道聚焦非脉冲微波辐射主机, 并能自动功率控制其温度变化, 其冷凝回流系统则可使元素的回收率达到 99.5%, 这类仪器目前只有法国 PROLAB 公司和美国 CEM 公司生产 (PROLAB 已被 CEM 收购)。由于开放式样品前处理技术具有灵活多样的处理能力, 因此作为实验室的常规工具, 总体市场趋势呈增长态势, 在部分先

进国家的市场占有率已接近和超过密闭消解式仪器。

2) 密闭式微波样品前处理仪器

密闭消解的目的是进行微量或痕量元素分析时，用以消解难溶样品并防止任何元素损失。而密闭消解的优点是无元素损失且在高压下反应非常迅速。专业开放式消解仪是通过回流系统解决元素回收问题，而密闭消解顾名思义是用高压密闭方法解决这一问题。因此要求整个反应处理过程样品都要处于严格密闭状态。正因为这样，其缺点是一般仪器的样品处理量都较小，有机物的处理量只能在 0.5 克左右，且有高压风险。因此要求有非常严格和复杂的控制能力和防爆设计。由于高压消解反应引起的高温会使许多元素和化合物处于气态，此时如果密封差就极易引起元素损失。有的厂家为了防止爆炸而让消解缸带有高压时泄气的功能，这实际上不能叫密闭消解，且在进行痕量元素分析样品的处理时更不适合采用这种带泄气功能的仪器。因此所谓的自动排气功能在设计密闭罐时应力求避免，以保证待测元素的回收率和完整性，否则就难以保证分析结果（特别是易挥发痕量元素）的可靠性。

3. 密闭微波样品处理仪器的压力等级和最新安全设计思想

密闭反应容器可分成三种类型：低压型(15-30bar)、中压型(40-60bar)和高压型(70-100bar)。一般压力越高消解能力越强。在选用密闭反应容器时，首先要慎重考虑自己的应用需求，切记对高压的偏爱不能误入歧途，然后要对各厂家的信誉和仪器的安全性能进行详细了解，特别是要注意是否符合安全标准。有些非专业厂家把中压定义成高压，请用户一定要以数据为准。由于家用微波炉是按厨房烹饪设计，其结构薄弱不能承受高压消解时可能泄漏的酸气腐蚀和机械强度之要求，只能采用中低压操作。当然，普通有机样和无机样一般用中压就可以解决。加压和安全是两个既矛盾又相辅相成的重要概念。使用时应该尽量不要过分使用高压。对经常在实验室运行的高压设备，操作和管理人员都应该对安全予以足够的重视。一般意外都是由于实验人员对所购仪器性能了解不够，对化学反应没有充分的认识，操作不慎引起的。

要注意高压仪器使用不当会引起严重后果，如 1998 年 6 月德国化学博士 32 岁的 Mr. Brandt 因操作 Milestone 高压仪器而被炸伤致死引起了轰动[2]。这促使人们重新审视使用高压反应的必要性和开放式微波仪器的优越性，从而加强了对开放式微波系列的开发和研究。密闭式仪器的最新安全设计理论，则已从如何防止发生爆炸，变成如何降

低爆炸引起的损失，即假设爆炸肯定是将会发生的，这又叫被动安全思想。据报道，98年美国 CEM 推出了智能化功率输出的 MARS-5 机型，被动安全设计仪器可承受各种爆炸考验，其设计目的是保证即使操作不当，几乎都不会出现整个仪器被炸坏的可能，更不会炸伤操作人员，应该说被动安全设计体现了高压微波化学仪器发展的新方向[3]。其安全机制大致如下：

1) 主动安全系统： ①通过主控罐内压力和温度自动控制手段，提高预防异常情况的主动能力，②安置在腔底的 IR 红外扫描监控，确认各罐与主控罐的温差和压差，及时提示和停机以防意外。③内腔压力震动监测系统，可测试罐内逼近临界点时的意外超压并停止仪器的功率发射操作。控制闭环系统的响应频率为 120 次 / 秒。根据监视反应罐内的温/压反馈信号而控制磁控管的功率输出。从而降低发生爆炸的几率。

2) 被动安全系统： 基于控制失效的假设，在出现高压失控或爆炸时系统所具备的保护响应有：①压力罐双重安全泄压保障；②自动试剂和酸雾感应系统；③基于三维定向防爆理论的垂直爆破高压罐设计。经过大量模拟实验考验，万一发生爆炸时，通过外壳复合纤维材料，可限定冲击波只沿垂直方向释放，从而保证横向安全；④防爆门系统是最后一道被动安全防护，在危险出现时该门能自动平行弹出提前释放横向冲击压力。

3) 操作安全： 反应过程中和结束时，指示和警告操作人员容器内温压安全状态以及自动冷却数值，防止意外操作。

4.微波功率控制方式，脉冲微波和非脉冲微波的概念

化学反应过程一旦超越某一临界点，可能会迅速释放出大量气体以致超过消解各罐的压力上限（110bar）而难以驾驭。因此需随时谨慎监视反应过程，并及时改变微波功率输出加以调控。一般根据控制能力可分低、中、高三档，控制能力不同，程序输入也不一样。

1)开关式脉冲控制：传统的办法是采用固定功率输出，但间歇关闭微波以改变输出功率总量的方式，其特征是开关式脉冲微波。如：在 10 秒钟内关闭微波 5 次间隔 1 秒，功率为 50%。开关式控制是第一代控制技术。研究人员发现这种控制方式不仅不易控制，还可能会直接影响到反应结果，且意外都是发生在开关方式下。根据功率发射方式把微波定义为脉冲和非脉冲，即间断发射为脉冲微波，而不间断发射为非脉冲微波。研究表明，脉冲微波在开关瞬间会产生高阈值电磁脉冲，对消解含有机脂类和醇类的样品，

其与硝酸的反应产物可能会刺激发生临界爆炸，其反应机理与炸药引爆相似。在萃取反应中也宜采用非脉冲技术，因为高阈值脉冲微波也极易破坏所萃取的有机分子形态，不能保证分子有机形态的完整，从而影响结果的一致性和可靠性。

2)自动功率变频控制和非脉冲技术：这是第二代控制技术，特征是功率自动变化，输出均为非脉冲微波。特点是无须关闭微波发射，在连续微波发射条件下，根据温压反馈信号，自动线性改变微波功率输出，调整反应状态。不仅提高了反应速率，而且非常安全。由于闭环响应是基于精确可靠的在线罐内温压传感装置，从而提高了整机技术，当然成本也相应提高。非脉冲微波是在连续微波发射的条件下，自动线性调整微波的功率输出，其特征是无论功率如何变化，微波仍能持续输出，无脉冲刺激。实验结果表明，这种方式更易于控制微波辅助反应，提高消解反应的稳定性和安全性。且有机萃取反应回收率和稳定性也得到改善。大功率微波仪器最好采用非脉冲，因为其阈值太高，有潜在的危险。因此，非脉冲微波化学仪器的发展对反应动力学的研究十分有利，它实际上代表了微波技术发展的一个新方向。[4]

5.微波仪器的温压检测和温压控制的区别

温压控制技术 = 温压数据监测 + 功率反馈机制，是评估控制系统的基本公式，具备温/压控制性能的特征是有数字显示和自动功率反馈机制。由于监测技术极不成熟，一般非专业厂家都回避介绍传感方式。受其检测数据可靠性的困扰，他们不希望用户购买其温度压力检测装置，只列为非标准选件。所有的厂家包括非专业型厂家在宣传上都号称具备温控压控功能，其实这当中存在着一些不实之处。因为他们故意混淆了监测和控制的概念区别。有检测不等于就有控制，控制是基于检测数据的功率反馈机制。另外，如果一台机器需要人工进行功率/时间的设定就证明其机器不能自动改变功率，不具备闭环控制系统又何来过程控制？因此用户在选购此类仪器时要格外注意弄清其实际情况。

有的厂家把腔内震动安全系统说成是压控系统，有压控系统并没有实时压控的数值显示，用户是很难验证其压力控制系统的可靠性的。温度控制也存在有温度设定功能却没有温度显示功能的问题。另外，还应注意传感方式，严格的讲所有会产生感应电弧的传感器，如热电偶是不适合在微波场中使用的，因为电弧和放热可能会引起潜在的危害

(如引爆氧化还原反应所放出的氢气)，但依然被有些非专业的厂家在使用，这是有危险的。

6.如何选择微波样品消解仪器

用户购买何档次仪器取决于实验室的实际工作需要，如样品处理批量要求，消解的难易程度等因素。此类产品性能和价格水平都相差极大。在国际市场上，目前开放式和密闭式份额大致相同，而国内市场主要以密闭式为主。从生产工艺上讲，目前市售的微波化学设备大致可划分为两类：即专业型和家用微波炉改装型。

一般家用微波炉改装厂家的产品机型比较单一，主要集中在密闭消解上做文章。因密闭消解有基于家用微波炉进行改造的便利条件。希望用户即使对国外厂商也应提高警惕。因为非专业厂家在欧美销售较难，往往把注意力放在第三世界仪器市场上。一些厂家习惯于大量的不实宣传，造成用户从宣传材料上很难辨别其控制技术的水平。以下提供四种简单的基本方法可用来衡量它们的产品水平：

1) 看其仪器的图片，非专业产品有明显的家用微波炉改造痕迹[5]。其控制与微波炉为分体连接方式，往往在旁边置一台笔记本电脑，强调屏幕有多大来吸引用户。某厂家竟将主机、程序输入、检测、排风部分一分为四。而专业厂家采用一体化机型，因为分体式仪器置于充满化学试剂的平台上极易被腐蚀，也不方便操作。

2) 看其仪器系列是否齐全，非专业厂家往往全公司只生产一种密闭机型。在同一种机架上变花样，号称所谓的一机多能。而专业厂家倾向于设计和生产高可靠性的专用设备，如全自动开式聚焦微波设备、密闭高压式设备和大型连续流动系统等，专机专用是实验室仪器的发展潮流，所以大厂家品种和机型较多。[6][7]

3) 看其仪器是否通过现行的美国、加拿大和欧共体相关工业电器辐射和防爆安全标准，专业厂家的产品重视安全，具备如智能 BITS 故障自检系统，各种主被动安全防护装置，而低档仪器一般都没有。

4) 看其仪器是否符合现行的一些国际生产质量和管理标准如：ISO9001，ISO9002 等，专业厂家 一般都有质量标准。但国外有的厂商并无基本的质量标准，为了欺骗中国用户，写上所谓软件方法和网上通过 ISO9002，TQM，GLP 的不实说法，蓄意给用户造成有质量标准的假象，用户应仔细查实以防上当。

从一些专业厂家的情况可以看出先进的微波样品前处理仪器的特点应该是：专业化品种齐全，自动化控制能力强，安全性高。在国家加强安全管理重视实验室安全之际，希望

用户努力求证产品的安全性和可靠性，购买符合国际安全标准的仪器，不要冒风险去买无安全标准的仪器。

相关北美和欧共同体安全标准如下：

- 1). Emission and safety Approvals US. And Canada Emissions & Safety US: ETL* approved to UL standard 3101 (Laboratory Equipment).^③ Canada: TEL** approved to standard CAN/CSA C22.2 No.1010.1 (Laboratory Equipment)
- 2). European Community Emissions & Safety- Conforms to ^①EC standard EN55011 (Emissions for industrial, Scientific, and Medical Equipment). ^② Conforms to EC standard EN50082-2 (Electro –magnetic Compatibility –Part 1) ^③ Conforms to EC standard IEC 1010-1 (Safety requirements for electrical equipment of measurement, control, laboratory use-part 1)。HHS standards under 21 CFR, Part 1030. 10, subparts(C) (1), (C) (2) and (C) (3).

主要参考文献

- 1) 邹明强，王大年，谢淑娟，刘丽，张寒琦，金钦汉，痕量分析，1990，（1-2）：82
- 2) SONNABEND, 25JULY 1998 NR. 172
- 1). H.M. kingston, Stephen J. Heswell, Microwave enhanced chemistry. Printed in USA. American Chemical Society, 1997. 502
- 2). R&D 100 Magazine, 1997, 1998
- 3). Quevauvller, P., Imbem, J. Olle M. Evaluation of the use of microwave over systems for the digestion of environmental sample s Mikrochim. Acta 1993, 112, 147~154
- 4). Collins, M.J., Cruse, B. W. Goechius R.J.U.S. Patent 3 909 598, 1975
- 5). Collins, M.J., Cruse, B. W. Goechius R.J.U.S. Patent 4 457 632, 1984