

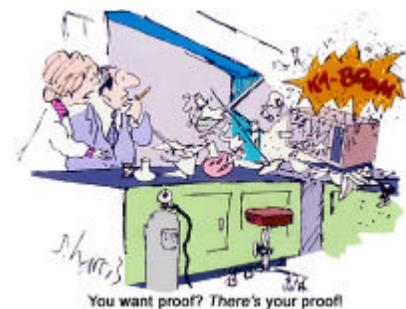
全自动聚焦微波消解系统的崛起

【前言】实验室微波样品处理系统具有能几十至几百倍地加快化学反应速度的神奇效果，逐步受到越来越多的重视，而成为现在最重要的实验室设备。根据工作方式，微波样品处理系统可以分为密闭系统和聚焦微波系统，密闭系统是指反应容器在中压或高压条件下工作，聚焦微波技术是指在常压条件下进行样品处理。聚焦微波消解系统是在密闭系统应用的基础上发展而来，应用性能各有利弊。长期以来世界上研究专业全自动聚焦微波消解系统技术的公司只有两家：美国 CEM 公司和法国 PROLAB 公司（2000 年被 CEM 公司收购）。专业厂家采用多通道自动工作系统提供的聚焦微波消解系统和密闭式机型设计是完全不同的。以下介绍专业聚焦微波技术的发展。

一、背景介绍

在进行微量或痕量元素分析样品前处理时，为了消解难溶样品且防止元素损失而采用的密闭式方法，主要设计是用特殊盖帽装置使整个样品在反应处理全过程中处于严格高压密闭状态，密闭消解的根本宗旨就是通过高压提高体系沸点，在密闭状态下防止元素损失，其优点是在高温高压下反应非常迅速且无元素损失。缺点是一般样品处理量较小，有机量只在 0.5 克左右，由于密闭条件下引起的高温会使许多元素和化合物处于气态，此时如果密封效果差极易引起严重的元素损失，影响样品消解的一致性。

1998 年 6 月在德国发生了一件引起微波化学界轰动的大事，年轻的化学博士 32 岁的 Mr. Brandt 因不当操作高压仪器（~~Italian~~）被炸伤至死。此事实使人们反思，实验室效率的提高绝不能以牺牲安全为代价，安全性和元素回收率是提高效率的前提。另外人们也对是否一定都必要对样品进行高压前处理反应提出了疑问，高压虽然会大大提高效率，也必然带来危险。而在高压风险下为了安全目的又不得不采取高压防爆膜泄气和自动压力弹片排气功能，又引起待测元素的损失，不能保证元素回收率和样品完整性，这样的情况下样品是否应该作废？个别厂家采用压力罐自动边消解边泄气机制，其辩称压力罐排气但元素不损失是自相矛盾的。应该认清密闭式和泄气是相互矛盾的概念，不能混淆，带泄气功能不能叫密闭式消解，在安全泄气和元素完整性之间人们还找不到折中出路。因此客观地讲密闭式消解的缺点是样品量小和潜在风险高。为了解决密闭式样品消解中所出现的高效率和高压安全之间的矛盾。结果是越来越高的压力和由此带来的严格和复杂的控制系统和防爆设计。总之，密闭式消解的安全问题随着人们对样品前处理更高效率的追求越来越明显和突出了。



二、聚焦微波样品前处理的技术发展

在加强高压仪器的安全设计和安全标准管理的一片呼声中，许多专家提出重新审视聚焦微波仪器的优越性，重视了对聚焦微波系列的开发和研究。聚焦微波系统的优点是对安全没有后顾之忧，所以在常压条件下处理较大样品量，如：消解有机样品达 10 克以上/罐，样品萃取达 50 克/罐，但要成为专业的聚焦微波消解系统，技术上必须从根本上解决 1) 保证待测元素不损失、不被干扰。即此机制能保证元素回收率；2) 加强处理难消解样品的能力；3) 提高操作的自动化水平。根据上述所列全自动聚焦微波的设计取得以下突破：

1、回收率：专业聚焦微波消解设计是通过回流系统解决挥发性元素损失的问题，使每一通道的回流冷凝器接口与自动添加试剂的入口合二为一，附着在冷凝回流系统和后续通道上的挥发性元素在添加试剂流入时被冲刷回流进反应罐。高效长颈冷凝回流系统成防止在反应过程中挥元素的流失，改善回收率达 99.9%。

2、高效率：在难消解样品的处理能力上由于可自由选择高沸点酸来提高体系温度、加快反应速度，另外可中途进

行自动试剂添加，在反应后续阶段添加双氧水强化消解反应，提高消解效率。

3、安全性：与密闭式相比不仅元素的完整性得到了保证，且安全性更高。专业型聚焦微波样品处理系统的特征是自动化和灵活多样的能力，具备多通道自动试剂添加系统，无需人工添加试剂和样品转移，可一次性完成消解、萃取、蒸发浓缩和定容等全过程。特别是聚焦微波辐射自动功率控制样品反应的温度变化，保证了实验的重复性和再现性。

由于聚焦微波样品前处理技术强大的处理能力和高安全性，比密闭式消解更加具有应用的广泛性。一推出就被 USEPA 批准认可用于微波样品消解、萃取、有机合成、凯氏定氮等，编入 1997 年 6 月的聚焦微波 USEPA 样品处理标准 SW846/3050B。聚焦微波样品前处理技术满足了实验化学和分析化学的要求，得到了业内专家的高度评价，1997 年美国分析化学把 R&D100 技术进步奖授予了 CEM 的全自动聚焦微波系统 STAR 系列。因此目前出现了聚焦微波消解技术方兴未艾的局面。作为实验室常规工具，总体市场增长的趋势越来越快，在部分先进国家的市场占有率已接近和超过于密闭式消解。

三、聚焦微波消解技术与密闭消解的比较

高效率、元素回收率、安全性是评估密闭式和聚焦微波化学仪器的三个基本原则。虽然聚焦微波消解系统发展的时间不如密闭消解技术时间长，但是由于它突出的优点代表了发展的趋势，满足了不同的用户的要求。从应用上比较，聚焦微波消解系统相对于密闭式微波消解系统的优点如下：

1、安全性能：聚焦微波消解系统在整个操作过程中都不涉及密闭消解中的压力问题，因此避免了由于压力造成的许多安全隐患。可使用大样品量保证检测线和降低分析误差，其处理量达几十克或几十毫升的样品，大大高于密闭消解规定的样品量。

2、非脉冲聚焦微波：各反应腔通过闭环阀门式控制微波输出，避免了密闭式中为解决微波场不均匀采用的各种措施。其特征是无论功率变化微波输出均为持续输出，无脉冲刺激。实验结果表明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。

3、自动化操作：密闭式须手工操作添加试剂，当处理不同样品时，因同一批次中只能采用一种方法，会造成样品条件的不一致。而聚焦微波技术实行自动化操作，自动试剂添加，同时实现多达六个样品四种试剂的自动计量添加。自动冷凝回收，自动蒸发浓缩。一机同时多种样品独立程序控制，可同时使用六个不同的程序，处理六个不同的样品。

4、石英材料反应容器：密闭式中由于采用有温度限制的聚合物材料容器，对不同的溶剂有不同的限制温度，一般不能高于 300 。而聚焦微波系统采用无高温限制的石英材料反应容器，温度可达 450 。所以用户可根据传统方法选用各种试剂。

5、时间：密闭式的消化时间略短于聚焦微波系统，但考虑到人工添加试剂等操作因素，加上密闭消解的冷却时间，整个的工作效率聚焦微波系统并不亚于密闭式。另外，聚焦微波系统还有能够随时观察反应情况，冷却快等一系列优点。

聚焦微波消解系统完全自动化的操作，免去了反应前的试剂添加和反应后的蒸发，浓缩，定容步骤。从整体上提高了反应效率，降低了劳动量。聚焦微波消解系统在使用上更安全、灵活，具有广泛的应用前景。今后的发展方向是作为实验室提高效率的常规必备的样品处理仪器，而受到越来越多的重视。当然密闭式由于其消解最难消化的样品的能力如：石化重有机物，在消解极难溶物质上密闭式比聚焦微波系统更胜一筹，其作用是不可能完全被聚焦微波系统所取代的。



四、聚焦微波应用介绍

1、酸消解：应用于 AA，ICP 有机大样品量处理。适用于 0-10 克大处理量有机样品，最大操作温度提高到 0-450 。在反应过程中自动进行加酸工作，冷凝回流系统防止元素损失，简化痕量分析制样手续。



2、微波加速溶剂萃取：聚焦微波保持待测萃取物分子形态，国际上许多科学小组已进行了大量的研究工作。程序控制系统自动添加试剂，电磁或电动搅拌提高样品与试剂的接触从而提高萃取效率，独特的内部设计可使样品在过滤后无须转移过滤和浓缩提纯。

3、Kjeldahl 凯氏定氮样品处理：微波方法采用双氧水自动添加技术取代危险的催化剂添加，降低了试剂消耗和时间，避免直接操作接触有害化学物质如硒和汞催化剂。提高大样品量蛋白质消解的凯氏定氮样品制备效率和安全。易于与任何标准蒸馏系统方便安全相接，能进行精确氮元素测定。过去花 3-4 个小时方完成的实验现在只需 20 分钟。

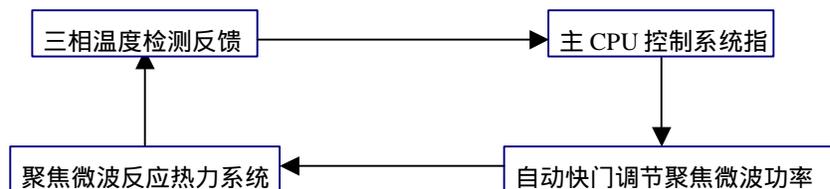
4、有机合成：聚焦微波用于降低化学反应的活化能，改变反应路线，降低反应所需温度，可提高反应速率，缩短反应时间 10-1000 倍。

5、超痕量分析样品的蒸发和浓缩前处理：适用于超纯物质样品的 PPT 级分析样品蒸发和浓缩前处理。为样品浓缩处理提供小型超净室环境。具备各自的真空管路，用于烟雾和其副产物的抽空排出，以及 HEPA 滤后净化气和纯氮的输入，以用净化空气或氮气保护样品环境，防止交叉污染。浓缩、蒸发时间由几小时缩短到十几分钟取代传统的旋转蒸发、电热板、加热架方法。广泛应用于半导体、超纯化学、微电子、环境等领域。

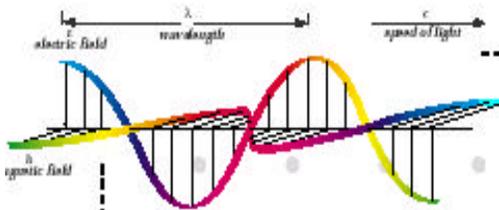
五、动聚焦微波技术设计介绍

1. 聚焦非脉冲微波辐射和功率调整 此技术通过非金属晶体单向波导，微波引进分列的各小腔槽进行聚焦，微波按反应的需要直接瞄准样品进行高效聚焦辐射。由于采用分腔波导聚焦+阀门调节控制导入微波当量，实现了两个突破 a) 摆脱了传统的开关磁控管功率调整方式，实现非脉冲连续微波功率调整；b). 根据温度变化的阀门调节技术，用单一磁控管发射同时为整个系统（六个腔槽）提供各反应腔所需要的精确微波当量。

2. 免接触式温控反馈系统（CEM 专利技术）三相温度反馈互标定监控保证了可靠性：1）由聚焦镜安装在反应罐下的 IR 红外温度辐射传感器。2）热电偶温度传感器进行温度推升参比进行自动温度补偿技术，RTD 铂电阻式传感技术测试周边温度，进行起点温度标定。因此新一代免接触式温度检测技术精度达 ± 1 。范围 0-500 。远远高于上一代 ± 5 精度。



3. 自动试剂添加系统 无须接触试剂可精确设计化学反应程序，试剂系统蠕动泵按程序设定从不同的试剂源分别为各个反应通道定时、分批、定量加入不同试剂。避免反应过程中烦琐的人工试剂添加，间断反应进程，辅助完成人工难以完成的精确工作。系统软件可跟踪检测试剂供应状况以防止样品处理时缺少试剂。



4. 试剂分离和废蒸汽采集处理装置 是指装有真空泵的废蒸汽采集装置，以洗涤和吸收样品处理产生的废气，气体排放符合 ISO14000 环保标准。透明高聚物洗气瓶，耐腐蚀并可方便观察的溶解情况以更换溶剂。利用此机制可简单进行精确温控的混合物分离样品处理。