

密闭微波化学仪器技术级别和分类

摘自《现代科学仪器》

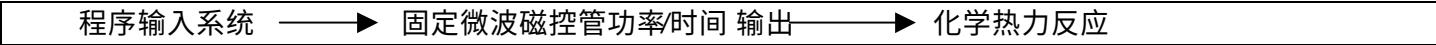
前言：大多数定量分析技术需要样品以液体状态进行。取样和前处理所耗时间及费用已占实验室分析全过程投资的67%之多。人们在通风橱中用浓酸在电热板上分解样品。不仅时间长、劳动强度大而且对实验室人员有潜在的危害，长期接触有机溶剂和酸性物质会严重损伤嗅觉神经甚至脑神经系统。因此对微波密闭溶样技术有巨大的和由衷的渴求，促成了微波化学制造业的迅猛发展。

一. 家用微波改装产品和专业厂家产品的技术差别

被其商业利润和市场机会的吸引,从开始只有一家公司从事专业微波化学设备研究和生产,发展到现在近乎于十几家公司争相生产此类设备。但用户购买产品后,常发现花重金购买的设备其技术非常简陋,根本无法用好。之所以很多没有科研实力和专业基础的厂家进入此行业,是由于存在基于家用微波炉进行改造的便利条件。因此,微波化学设备从生产工艺上可简单的划分为两类:家用微波炉改装型和专业厂家型

改装型产品国外也大量存在,它们的共同特点除了外表和家用微波炉相似以外,是技术含量极低。对反应的热力参数进行监测和控制能力低,只有简单的功率/时间的设定。市场上改制组装或者委托其他厂家加工组装进行低价竞争,在专业设计和产品质量管理上与专业厂家产品存在本质的区别,保障安全的控制水平差。用户也难以分辨微波产品之间技术含量的巨大差别.为了科学的对现有的微波产品进行技术水平分类,从控制水平上对现有的微波产品进行分类陈述大致可分为初级中级高级型三类产品。

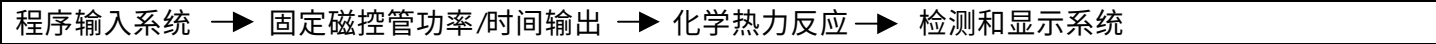
1 初级型产品	性能特点	——	无可靠的温度/压力的传感技术 无实时温度和压力的监测和显示 无自动微波功率控制
	程序设定	——	简单的固定功率和时间模式 原始的开环线性控制运行模式



其微波发生装置与家用微波炉的磁控管一样,属简单固定功率方式,其微波的辐射只能按照设定的固定功率/时间进行反应辅助,由于其基础是开环模式,没有控制反馈过程,不能把握反应的情形,反应始终是在盲目的条件下进行的,操作人员只能通过反应结果对其方法进行评估,使得操作方法的改善非常困难,所有的安全保护只能全部依赖压力罐的自动超压释放机制上,对操作人员的安全有非常大的隐患。目前在国外市场几乎已经淘汰。

系统评价:技术上除了改变外观、通风和防腐处理以外,与家用微波炉并没有本质的提高。改装型产品大致都属于这种控制模式。其程序控制键盘和显示往往与主机分开,操作时只有简单的功率/时间设定,因为不能彻底屏蔽,一般都不装监测系统。国内有改造家用微波炉进行实验室的样品辅助,由于经济性,是可以理解的一种方案。但某些国外厂商也用家用微波改造产品在国内销售,甚至用笔记本电脑进行简单功率/时间关系的程序输入,哗众取宠愚弄用户是高技术产品,极具误导性。根本不适合实验室工作环境。通过高压罐的盖帽设计自动排气功能,以保证其超压反应的安全性。优点是工艺简单、无程序操作、无须更换防爆膜。缺点是高压罐安装操作复杂,且挥发性元素易于丢失。且把整个安全保障全都压在释放机制上令人担忧。此类产品的市场价格一般为一万美金以下不等。

2 升级型中级产品	性能特点	——	无可靠的温度/压力的传感技术。 有简单的温度和压力的监测和显示。 无温压反馈自动微波功率控制。
	程序设定	——	人工设定功率/时间模式和压力限定等 改进的开环线性控制运行模式



此模式是对上一模式的改进,其微波发生装置与家用微波炉的磁控管一样属简单固定功率方式。微波的辐射依然是按照设定的固定功率/时间进行反应辅助,如果检测系统可靠,可阶段性非连续的显示反应的温度和压力情况,通过“开关”磁控管进行反应控制。但其基础依然是开环模式,没有实时的过程控制。操作人员只能有限的把握反应的情形,其安全性依然过分依赖于机器的硬件。如容器和坚固的外壳。

系统评价：此类产品为屏蔽信号传输，其主机一般和电脑系统分开，不能连续进行温压参数显示。如果配置齐全系统，可显示设定固定功率/时间，温度/压力限值。其最大检测范围往往非常低，压力不超过350 psi，温度不超过200°C。只能检测温度和压力的数据，不对产生的温度和压力进行控制。所以厂家很少介绍其检测方法和技术可靠性。操作人员只通过观察监测数据知道在固定功率/时间模式下，大致的化学反应温度/压力的剧烈程度，由于不具备控制功能，安全性依然使人担忧，但不太诚实生产厂家在宣传上都号称具备温控压控功能，其实是通过混淆监测数据和控制数据的概念区别，来吸引用户。号称一机多能，但没有控制的化学操作在本质上是落后的。用户在选择产品时必须小心辨别性能。此类产品的市场价格一般在\$15000至\$25000之间。

3. 智能型高级产品 性能特点 —— 采用专业型变频磁控管自动改变发射功率
有温压反馈的智能微波变频功率控制
有可靠的温度/压力的传感技术
有温度和压力的监测和显示。
有自动温压控制方式转换

程序设定 —— 自动调整精确的温/压和 Ramp 多步模式

高频闭环反馈运行模式：是目前所设计出来最合理和成功的控制方案。其原理是基于改变微波对密闭反应的辐射强度，调整和控制其反应的剧烈程度，以期达到理想的过程控制设定效果。它通过高精密的温度和压力传感器把密闭系统中反应的热力学数据，以 1/200 秒的采集速度实时检测出来，数据传输到 CPU 进行处理，CPU 对采集的实时数据与设定的程序进行比较以后，发出调整指令，通过变频调节磁控管，改变微波发射功率，对反应程度进行矫正。其变频响应速率高达 1/120 秒，如此高的响应速度使得密闭微波化学系统的反应始终按照程序，控制保持在设定的轨道上进行。

系统评价：最新的系统其微波发射磁控管---温/压传感控制装置----内置计算机系统，能三者一体高屏蔽在强磁场下不受干扰完美的协同工作。不仅可以监视且可对反应的热力学条件进行过程控制，其程序设定的显著的特点就是直接设定时间/温度以及时间/压力的线性关系，微波发射功率根据所热力学反馈数据，自动进行变频输出调整，并同时显示变化功率、压力、温度等参数和控制反应的动态曲线。由于系统的极高的响应频率，对化学反应热力学参数的控制的能力和效果令人惊讶。使人真正的体会到精确微波能量传输的在化学反应控制上的成就。此级别仪器只有最专业的厂家才能进行生产。其产品技术设计和生产的质量管理是严格按照ISO-9000 标准在自己工厂进行，此类产品市场价格在三万至五万美金之间。另外在此基础上更高一级的具备微波发射频率控制性能的产品，一般价格在二十万美金以上，且其销售和采购审批必须严格受美国法律的制约。

二.硬件及软件综述

1. 硬件技术的发展

前初中级产品，微波的辐射依然是按照设定的固定功率/时间进行反应辅助，都没有调频微波发射功率控制技术，无法进行热力学温度和压力控制。且监测技术也极不成熟，一般都回避介绍传感方式。其检测数据的可靠性一直困扰此类厂家。这些厂家不希望也不推荐用户购买其温度压力检测装置，而只列为选件范围，但在宣传上也号称具备此类技术。因采用的家用磁控管单一功率输出，且发射时基只有 10-30 秒，过大脉冲易刺激临界连锁反应，因此改装型产品不可能实现安全反应的温/压控制。

最新的智能高级产品系统采用新型磁控管，通过闭环控制输出调频时基，提高了发射时基响应，极高响应频率可对反应压力和温度推升的变化过程进行 1/60 秒的精确控制，据温/压反馈斜率信号调整连续功率输出 0-100% 精确控制反应，使其完全符合设定的反应条件曲线和斜率。自动功率输出调整比其他简单的设定固定功率输出的产品有根本的技术进步。其主要特点如下：

- 1) 提高了系统发射控制响应能力调频时基达到 60Hz。
- 2) 可根据信号反馈调整功率连续输出 0-100%精确控制反应，消除脉冲影响稳定反应。
- 3) 建立了保持反应推升斜率和程序设定斜率一致性的控制关系。
- 4) 应急响应控制能力强，避免化学反应临界连锁反应适合强反应性样品消化。

2. 软件技术的发展

前初中级产品需要花时间摸索不同样品消解的应用方法，如遇特殊反应的样品操作风险较大。有较大的由人为操作所引起的事故可能性，需要有有经验的应用专家进行指导。造成用户不敢贸然操作的局面，影响微波化学的

声誉。专业型产品基于其强大的过程控制能力，被称为智能化系统的另一个因素，即是它实现多功能的丰富的应用专家系统，再不需要操作人员花费时间和精力自己摸索反应条件，而是由机器根据反应剧烈程度自身调频改变发射功率过程控制反应的进程。其一体化的内置计算机存储了上百种标准和非标准的应用软件，辅助进行快速分解和合成反应如：消解、有机萃取、有机合成、裂化反应的热力学指标控制、提供了精确量化的应用方法。功率控制系统根据专家系统软件自动调节以达到反应的各个阶段的条件控制。操作人员可方便的进入专家系统，调出程序即可帮助其进行工作，大大提高了工作能力。

加上丰富的专家软件可进行智能化控制：如剧烈反应时的温压控制转换，反应临界点的测试，反应峰值测试等。微波化学首次为研究化学反应的动态和机理提供了精确的手段，例如：测试反应临界点的热力学参数，反应的峰值与产出率的关系，催化剂的性能及反应特征，为加深化学反应动力学机理的研究，改善和优化反应工艺参数奠定了精确的量化手段，因此微波化学已不仅用于分析化学样品前处理，且在石化、农业、医药、及分解、合成新材料、物质提取的应用科研也开辟了广阔的前景。

三. 参数的定义和最新检测方法探讨

1. 控制技术的描述及参数的定义 鉴于微波电磁给控制技术带来困难，为了商业目的，避开一些产品技术上的缺陷，有些国外厂家采用一些误导中国用户的说法，比如由于其不具备压力或者温度的显示和控制技术，就声称微波消解时无需压力或温度的显示和控制。此类仪器因操作的盲目性，其方法探索极为困难，有巨大的潜在危险。因为对可能带来潜在危险的密闭罐中的高压数据进行显示或控制，是保障实验室操作安全的常识，有些欧美国家对高压容器的压力指示甚至有法律上的规定，操作员有权也应该知道在身边正在变化的压力容器的数据，有利于避开可能的危险，这是最基本的安全范畴。或者许多国外厂家有意混淆一些功能和数据的定义比如：**把温压监测宣传成温压控制**。能够监测温压数据并不意味着能控制。

温压控制技术 = 温压数据监测 + 反馈机制方可实现。

反馈机制级别：1) 开关反馈，达到设定点时关掉发射电源，实现点控制。

2) 变频功率控制反馈，实现全过程控制。

在宣传材料上附上温/压曲线监测图，误导用户成精确的反应控制。其目的都是为了混淆低档仪器和高档仪器的区别，坑蒙用户从中牟利，一台不带任何控制技术无异于家用微波炉的产品竟买两万美金以上。其实可以很简单的对其进行区别即 **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？**对热力学控制性能进行正确的描述，还应该注意区分三种压力和温度参数概念。

最高耐压和耐温数据：是高压罐密闭罐材料的所能承受最高压力或温度上限

压力或温度最高检测数据：是检测系统所能检测到的最高压力或温度的上限

最高控制压力或温度数据：是控制系统在一范围内能控制压力或温度的上限数值

2. 压力和温度传感技术 温度和压力存在着绝对计量值和相对计量值的区别。如常规方法采用热电偶温控只能测相对温度，对于萃取反应的控制来说如果温度是相对温度，最终产物将面目皆非。反应的控制将没有丝毫意义，因为形态已产生变化。而对于某些重有机物的高压消解来说不精确的温度值，将无法识别或控制其分解临界反应点，会带来严重后果。最新测温方式传感技术必须是微波屏蔽或根本不受微波影响且绝对温度值测试。以下是压力和温度传感器介绍：

1) 传统的水压传感方式简单易行，在微波场下操作的安全性和可靠性都十分理想。缺点是每次都须清理排除一些上次反应的用水，如果操作不甚可能会产生的交叉污染。新型的液压封闭式压力传感系统由于压力传送介质的改变和密封，且物理和电子信号的转换集成化，彻底消除了以上缺陷，性能达到更为理想的效果。

2) 压电晶体传感测量技术符合 NIST 标准，无异于完整精确的电子天平，压力范围高达 0-1500 psi，精度 $\pm 0.001\%$ 。在最困难环境下，连续测量压力罐的运行数据，且测试频率压控反馈 CPU 达 200 次/秒，保证控制反应压力推升符合设定斜率。缺点是价格昂贵。3) 铂金温度传感器利用温度变化影响高纯铂金导体内自由电子数的绝对电导率技术，通阻

抗变化准确测试绝对温度值 0-550°C 精度 $\pm 0.1\%$ 频率提高到 200 次/秒，输出信号强响应。精度极高，符合 NIST 标准。缺点是需由昂贵的非金属结晶体屏蔽免受微波干扰，价值较高。

4) Thermo-Optic 由高纯度熔融二氧化硅制成直接光纤温度测量法，不受微波场影响此方法应用广泛，能在很大温度范围内提供高精度测量。符合 NIST 标准。

5) 电偶温控通过冷热端电势差测相对温度，缺点是易引起天线效应干扰微波场的均匀性。易产生火花放电引爆氢气，且在微波场下有自热效应。既不能测罐内实际温度又不安全，一般不被专业厂家采用。

6) 红外监控 IR 传感器可在一定的距离下扫描和监测温度红外辐射数据，缺点是精确性较差，因此必须通过温度标定系统一起工作以保证其结果的精确性。

四. 最新硬件全面安全的可靠性探讨

鉴于化学反应危险性给实验人员带来的潜在威胁,微波样品前处理硬件有一些基本要求如:多层安全可视窗观察容器状况,大通风量和排酸和冷却系统,防爆门安全,多镀层特氟隆抗试剂腐蚀。除此之外新设计还提出了全面安全概念,包括主动安全、被动安全和人身安全三个方面。基本设计思想是建立在假设基础上,即假设控制装置失效,其主/被动安全保障措施能依次发挥作用,保证系统可靠性,降低意外出现的概率。大致如下:

1. 主动安全措施:主动安全措施即通过以下控制手段主动干预异常情况

1) .**压力和温度控制** 与过去产品的重要技术区别在于,最新的产品必须是机器自动控制温度/压力的行程规律。例如:CEM 推出的 MARS 5 控制闭环的响应频率 200 次/秒,控制温度高达 0-360°C、控制压力高达 1500psi,系统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。在斜率失控时可主动停机避免出现连锁反应,降低爆破概率的可能性。

2) .**IR 全罐监控与安全** 最新的方案是用红外监控全罐运行。其 IR 传感器通过高折射聚光镜片安置在腔底,扫描和监测上方经过的每罐的即时温度红外辐射数据,通过温/压转换模块传给 CPU 进行比较和处理,以确认与主控罐的当时温差和压差,主动提示和停机以防意外。

3) .**内腔震动监测系统** 即使以上措施皆失效,当罐内意外超压逼近临界时通常会产生异常物理震动,置于转盘下部的另一防线震动监测系统,会测试并停止操作,防止事态步恶化。

2. 被动安全措施 建立于控制失效的假设,在出现失控的高压或爆炸时所采取的保护措施

1) .**压力罐双重安全泄压保障** 假设控制失效,当压力接近于设计压力限时,必须能够释放超压,最新的设计同时具备两种机制:1) 安全膜方法 (1500psi 释压, 2) 盖帽泄压方法) 1500psi。这样双重保护提高了可靠性,增加了释压速度。

2) .**自动试剂和酸雾感应系统** 当安全膜爆破后,通过测试泄漏与内置超强排酸系统一起工作,主动关闭微波发射打开排气系统自动清除腐蚀性酸雾,以免发生危险。

3) .**垂直定向防爆** 最新高压罐设计是基于三维定向防爆理论,经过大量模拟实验考验,即使两种释压方法失效万一爆炸时,通过外壳材料,限制冲击波垂直释放,绝对保证横向人员的安全。但是 Ultem 材料需强但高压下易碎,只能选用超强复合纤维编织的宇航材料。

4) .**防爆门系统** 三维定向防爆机制的最后一道被动安全防护手段,炉门除了具备三重独立连锁热电偶微波传感装备严防微波泄漏以外。其超感应冲击波自动防爆门在危险出现时能自动平行弹出提前释放横向冲击压力,多层硬钢门结构提供足够的强度保证横向人身安全。

五. 最新压力容器新材料和设计技术介绍

1. **材料的发展** 由于剧烈的消解或萃取反应都是在高压容器中进行的,高压达 110bar (1500 psi),高温达 350°C,石英内衬高温达 1000°C 以上,因此容器是设备安全性的基础。好的设计如盖帽和泄气系统对安全和可靠性具有重要意义,但关键还是高压容器材料本身的强度,应该说材料强度的水平代表高压罐的水平。在短短的十年时间里材料科技飞速发展,过去采用的材料有:PFA、TFM、Ultem 等。各种级别应用组件广泛应用于处理最难的样品消解/萃取/有机合成/水解,以及其他科研和开发的应用。

新一代产品的重要技术突破是其压力容器的外壳材料,它采用了宇航超强外壳先进复合纤维编织材料(航天、波音飞机 11% 的组成、F-16 外壳,经改进适用于微波辐射,美国 CEM 专利),此材料的高强度、高耐热性能大家可能已经从其他文献上见过介绍,其高强和轻便的结合目前已取代原外壳 Ultem 材料,其缺陷是通过注模成型,高温高压下易碎。密闭高压反应在超强和高抗化学腐蚀外套保护下,能极大的保障操作者安全。其高压罐的物理指标达到极高的水平其他部分的材料是以下两种通用材料:

高压容器内衬:TFM (德国 Hoescht 专利)

高压容器外套保护由复合纤维合成编织 (美国 CEM 技术)

高压容器框架:PFA (美国 Dupont 专利)

2. **结构设计及双重泄压机制的采用** 值得注意的是两种泄压方式:防爆膜和自动压力片排气。双重保险设计使得即使防爆膜通道受堵塞时还有自动压力片启动排气释放高压。另外高压罐的设计还采用了基于模拟爆破实验和三维定向防爆理论的成果,可保证垂直方向爆破,免除横向冲击对人的伤害。通过嵌入压力控制系统和抗微波干扰温控系统直接控制罐中样品反应情形。分体式滑入式安装和自动旋转转盘极易分步安装插入和取出消解压力罐解放劳动。

另外还内置了特殊应用速度可调电磁搅拌装置，有利于异相反应物之间的充分接触提高反应速度。

结束语 新一代的微波反应系统比上一代微波产品有质的技术飞跃。新产品已成了高科技和复合材料的综合。总之，技术先进的机器必须是能进行精确过程控制，多功能智能专家应用系统辅助，具备极高的安全性，真正实现微波化学的三原则，更高效、更精确、更安全。微波仪器已成为用于化学动力学、反应机理研究的重要新兴科研手段。利用控制微波的技术已经能够进行广泛的应用，化学反应的模拟，特殊合成分解反应，制造新材料。希望此文能提高大家对此技术的理解水平。