

文章编号: 0254-5357(2007)02-0153-05

一种新型功率连续可调微波消解装置的研制

江林¹, 裴晓华², 陈志新², 那星²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京吉天仪器有限公司, 北京 100016)

摘要: 研制的微波消解装置采用了两片嵌入式单片机进行系统控制, 实现了峰值功率连续可调、双磁控管并联波导传递微波源、罐内红外测温、水压传递测压等多项新技术的应用, 并且可通过异步通信方式与 PC 机连接进行操作功能的图形化设置及测控, 为不同类型样品的消解机理提供了更广阔的研究余地。

关键词: 微波消解装置; 红外测温; 水压传递; 连续可调功率

中图分类号: O652.9 **文献标识码:** A

Development of a New Microwave Digestion Device with Continuous Power-tunable

JIANG Lin¹, PEI Xiao-hua², CHEN Zhi-xin², NA Xing²

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Beijing Titan Instruments Co., Ltd., Beijing 100016, China)

Abstract: A new microwave digestion device is introduced in this paper. Two embed single-chip computers are used to control the system. The peak power can be continuously tuned. Microwave energy is transferred through double parallel magnetrons. IR temperature measurement, water pressure transferring and other new technologies are applied in this microwave digestion oven. The asynchronous communicating with PC realizes graphic setup on operation and measurement-control. The large room is offered to the study on the digestion mechanism for different type of samples.

Key words: microwave digestion device; infrared temperature measurement; water pressure transferring; continuously power-tunable

自 Hesek 等^[1]在样品处理工作中首次应用微波加热技术、Matthes 等^[2]提出密闭容器微波消解方案以来,微波消解溶样技术以其消解能力强、试剂用量少、低污染、高效率等特点受到了分析工作者的极大关注,在理论和实践上都得到了快速发展,相关装置的研发也在不断地进行^[3-8]。1986年,Kingston 和 Jassie 设计了计算机实时监测消解过程中温度和压力的微波装置^[9],随后,压力和温度反馈控制技术也先后被引入其中,实现了装置的商品化。目前,微波消解制样技术作为样品前处理的主要手段,已在分析测试工作中被广泛应用。

国内微波消解制样技术最早的应用报道见于岩矿分析工作,随后在环保、商检、生物、农业等领域得到迅速推广,通用型微波消解装置的生产也具备了一定的规模^[10]。

近年来,随着样品的多样化以及对消解条件研究工作的深入,对装置的性能如较大的功率储备并且功率连续可调、罐内温度和压力的精密测控、炉腔内微波场的均匀性能等都提出了新的要求,为此,国家地质实验测试中心与吉天仪器公司共同研制了一种新型微波消解装置以满足需求。

收稿日期: 2006-06-20; 修订日期: 2006-08-14

基金项目: “十五”国家科技攻关重大项目《科学仪器研制与开发》专项资助项目(2001BA210A06)

作者简介: 江林(1954-),男,黑龙江绥滨人,教授级高工,分析化学专业。E-mail: jianglin08@263.net。

1 整体结构

本装置由自动连续可调微波源、温度和压力测控及报警系统、消解罐及旋转装置系统、计算机系统、排气系统、安全保护装置、炉体结构等部分组成。考虑到与普通微波消解装置的区别,本文重点介绍该装置中所应用的部分新技术。

1.1 200 ~ 1200 W 的自动连续可调微波源

在装置中,磁控管的功率控制是通过其高压自动连续可调来实现的。来自测温系统的信号电平,经计算机处理后,给智能晶闸管交流模块输出一个控制信号,使其对所输入的 ~ 220 V、50 Hz 电压实现自动相移调压,通过对高压变压器初级电压的控制来实现高压的连续可调,从而实现了磁控管输出功率的自动连续可调。其原理如图 1 所示。

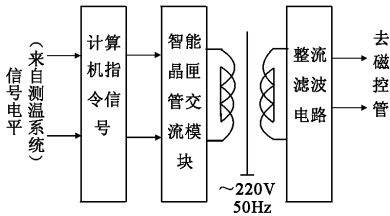


图 1 自动连续可调高压直流电源框图

Fig. 1 Schematic diagram of auto continuously tunable high voltage DC power supply

考虑到大功率磁控管的货源和成本问题,为了能达到 1200 W 的微波功率,采用两个普通磁控管并联工作的方式,利用波导技术将微波引入炉腔,同时通过特殊的搅拌装置既保证了微波场强的均匀化,又可防止微波反射对微波器件的损耗,保证了设备的正常使用。

该方案的优点是:① 消解罐的温度可自动调控,稳定性好,可靠性高,寿命长;② 控制电路模块化,体积小;③ 电路简单,元件少,从而降低制造成本。

1.2 温度、压力测控和报警系统

由于该装置炉腔内的微波功率实测最大值可达 1400 W,容易引起金属导线及其相应接插件的高频打火,故通常的热电偶温度测控方式在此处应用有一定的安全隐患,所以,装置在研制时采用了非接触式红外温度测控系统。

压力测控系统采用 1105 - C 型压力传感器 (CS - PT),其测量范围为 0 ~ 6 MPa,精度为 0.25%。其工作原理是:控制罐中的压力经专门设计的压力引出系统(水及导管)引至炉腔外,通过压力形变装置和压力传感器输出一个信号电压,经

计算机处理后进行压力显示及压力超限报警,并控制微波源的输出功率,以满足所设置的加热程序。

整个测控系统以嵌入式单片机为主的 NET - S 多通道智能测控仪表模块为核心,通过红外温度传感器、压力传感器、高灵敏拾音传感器、数字模拟电压变换器、数码管显示器、键盘等组成一个完整的控制显示系统。

本系统采用模块化设计方法,便于维修、操作,可靠性高,同时使用了 RS 485 作为现场通讯总线,采用简洁可靠的通讯协议方便地与上位微机传递数据,通过相应的软件编程,在上位计算机上实现可视化的仪表操作功能。

整个系统组成的原理框图如图 2 所示。

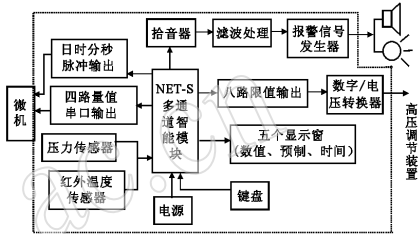


图 2 控制系统原理框图

Fig. 2 Schematic diagram of control system

1.3 消解罐系统及旋转装置

消解罐系统的内衬杯及支架等采用聚四氟乙烯(PFA)材料,外罐的材料采用聚砜(PSU),通过机加工的手段来实现。

由于采用了非接触式的温度监测方法及特殊的测压装置,可方便地使消解罐在炉腔内作 360° 的连续运转,从而使得炉腔内消解罐的温度更加一致。

1.4 计算机系统

计算机系统实现微波消解系统中温度、压力和功率的测量、显示、报警和控制等多种功能。

1.4.1 硬件结构

系统采用上、下位微机结合的工作方式,其中下位机是装置中的两台嵌入式单片机;上位机为 PC 机,在 Windows 操作系统下,通过异步串行通信完成与两台下位机的测量数据和控制指令的交换。

为方便装置的实际应用,系统采用了两种工作模式:

(1) 标准模式:由嵌入式单片机(下位机)和系统机(上位机)组成。嵌入式单片机实现温度、压力的采集、报警和控制;系统机则通过通信与嵌入式单片机相连,实现温度、压力的计算机图形化方式显示

(如曲线或直方图形式)和工作方式的选择。

(2) 简易模式:仅由装置内的两台嵌入式单片机(下位机)进行温度和压力信号的采集,单独实现温度和压力的测量、显示、报警和控制等功能。其中,温度和压力的显示以数码管方式显示。

计算机硬件系统框图如图 3 所示。

1.4.2 系统软件

嵌入式单片机主程序与中断服务程序流程如图 4、图 5 所示。

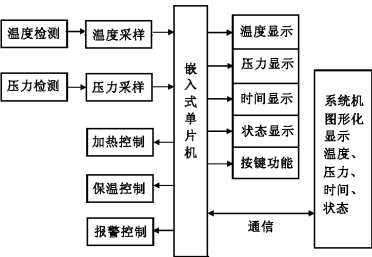


图 3 计算机硬件系统框图

Fig. 3 Schematic diagram of hardware system in computer

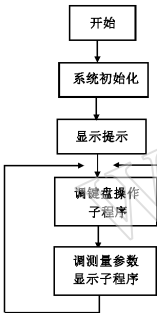


图 4 嵌入式单片机程序主程序流程图

Fig. 4 Flow chart of main program in embed single-chip computer

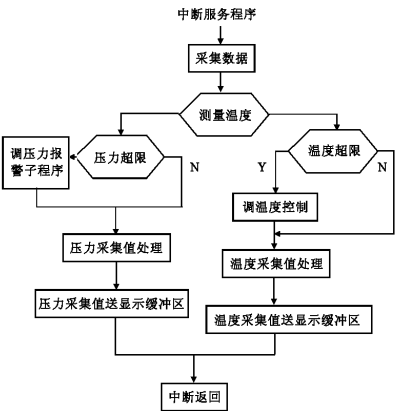


图 5 中断服务程序流程

Fig. 5 Flow chart of intermitting service program

上位机采用 Windows 操作系统,采用自动分时处理机制,允许计算机同时处理多个进程。

在系统的程序编制上采用了线程挂起、线程激活以及信息流的管理设计,组成相应的互不干涉的多个进程,可以完成多任务的实时处理。

系统软件生成类似于虚拟仪器面板的图形化操作界面,便于操作手设置温度曲线,观察温度、压力、功率测量值和相应的运行趋势图;在实际应用中,系统可根据分析条件要求设置相应的温度控制曲线,并自动调节微波输出功率,进而使消解罐内温度和压力逼近设置的温度曲线。

软件界面如图 6 所示。

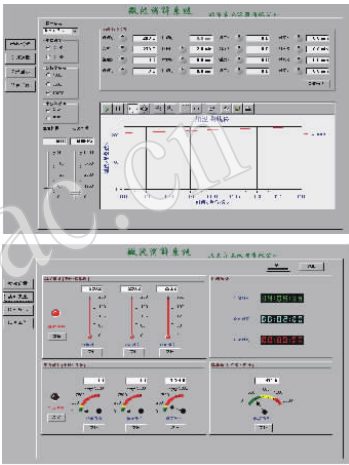


图 6 图形化操作界面

Fig. 6 The software interface of graphic operation

1.5 总体原理框图

装置的总体原理框图如图 7 所示。

框图以微波炉腔为核心说明装置中各系统之间的关系。

(1) 自动连续可调微波源。包括可调直流高压电源、灯丝电源、磁控管、微波导管、冷却风机等。它以两路并联的形式至于炉腔两侧,受计算机测控信号电平控制;

(2) 数据采集及计算机控制系统。包括温度和压力传感器、声控开关控制电路和报警装置、显示操作面板等,具有温度和压力测控及报警、各类控制信号电平输出等功能;

(3) 消解罐防爆保护及旋转装置系统。包括防爆膜、集液罐等,与温度和压力测控系统联动;

(4) 辅助系统。包括公共低压直流电源、排风系统、门开关等。

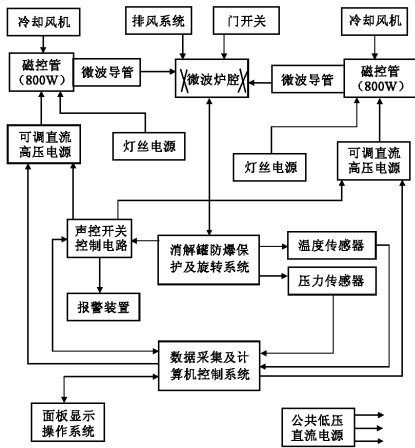


图 7 总体原理框图

Fig. 7 Schematic diagram of general principle

2 重点解决的技术问题

为防止在高微波功率条件下炉腔内金属接插件的高频打火现象,本装置在设计中放弃了常用的将温度传感器直接插入控制罐测温的方法,而是采用非接触式的红外测温控制方式。但在实际研制过程中,由于内、外罐材料导热性差,导致红外测温的显示时间严重滞后于杯内的实际温度。

针对出现的问题,经反复实验研究,对消解罐的加工工艺作了改进,将内衬杯的杯底厚度减少至约 0.5 mm,用厚度为 1.5 mm 的红外光学石英玻璃片紧紧地压在内衬杯的底壁中间,然后再紧紧地压入一片厚度为 4 mm、中间有直径为 8 mm 圆孔的聚四氟乙烯片。这样既解决了耐压问题,又增加了其透光度,大大缩短了红外测温的滞后时间。该消解罐的结构设计已申请了专利保护,并在实际产品中得到了应用。

消解罐改进前后的测温曲线见图 8。

3 主要性能测试

3.1 微波输出最大功率的测试

在测试炉腔内微波的最大输出功率时,考虑到微波的辐射及对许多电子器件的干扰因素,采用了比热容的方法进行验证。

根据比热容的定义,一定质量的水吸收固定的能量后增长固定的温度。纯水的比热容为 4.2 J/(g·℃),由于微波对水有一定的穿透作用,在实际测试中采用直径大于 12 cm 的石英玻璃烧杯以减少微波穿透反射,降低误差。功率的计算公式如下:

$$P = \frac{K \cdot c \cdot m}{t} \Delta \theta$$

式中, P 为功率(W); K 为热化学卡换算成瓦的系数; c 为水的比热容 [J/(g·℃)]; m 为水的质量(g); t 为加热时间(s); $\Delta \theta$ 为加热前后测量的纯水的温度差(℃)。

在实际测量过程中,将石英玻璃比热容和烧杯质量等因素考虑进去,所测的功率值见表 1。

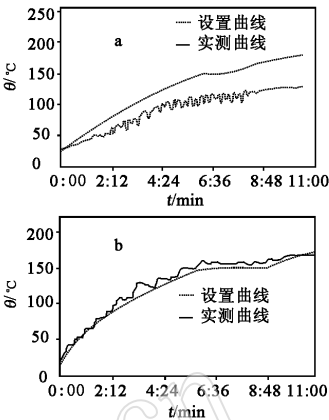


图 8 内衬杯改进前后测试温度曲线

Fig. 8 Temperature testing curves of lining cup before and after improvement

a—普通内衬杯; b—改进后的内衬杯。

表 1 最大功率测试实验数据

Table 1 Experimental data of maximum power testing								
序号	$m_{\text{纯水}}/\text{g}$	温度 $\theta/^\circ\text{C}$			测量时间 t/s	微波功率 P/W	散热 误差/%	
		初温	终温	降温				
1	1000	15.9	35.9	0.3	60	1483	1.50	
2	750	14.8	37.4	0.4	50	1536	1.77	
3	1000	16.0	28.9	0.2	39	1475	1.55	

为了验证试验的可行性,用已知最大输出功率为 1200 W 的加拿大 QUESTRON 技术公司的微波消解仪进行了平行测试,将 1000 g 纯水从 21.2℃ 加热至 36.6℃,加热时间为 60 s,计算得出输出功率为 1141 W,符合其技术指标。

3.2 温度控制测试

温控测试框图如图 9 所示。

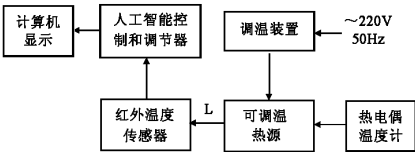


图 9 温度控制试验框图

Fig. 9 Scheme of temperature control test

将装有测试样品的消解罐敞口放入消解系统中,由计算机软件控制进行加热,用标准水银温度计测量样品的温度,并将该温度实测值与红外检测的显示温度进行比较。表 2 结果表明,显示温度与实测温度值的相对误差(RE)的平均值为 - 3. 5% 。

表 2 温度控制测试数据^①

Table 2 The data of temperature control							
序号	样品温度 θ/℃		RE/%	序号	样品温度 θ/℃		RE/%
	系统显示值	实测值			系统显示值	实测值	
1	100.9	114	-11.5	8	200.6	204	-1.7
2	128.8	132	-2.4	9	199.6	208	-4.0
3	130.7	136	-3.9	10	210.2	220	-4.5
4	150.5	158	-4.7	11	218.5	226	-3.3
5	170.6	171	-0.2	12	228.2	232	-1.6
6	180.1	185	-2.6	13	231.8	239	-3.0
7	190.3	194	-1.9				

① 测试中以 30 mL 浓 H₂SO₄ 为样品(温度修正系数为 1.3);
相对误差 = $\frac{\text{显示温度} - \text{实测温度}}{\text{实测温度}} \times 100\%$ 。

3.3 微波均匀性测试

在炉腔内放置 12 个装 40 mL 纯水的消解罐,加功率旋转 5 min 后,用热电偶温度计测量的各罐温度如图 10 所示。由于热电偶的滞后和测量次序的差异,测量值略有误差。

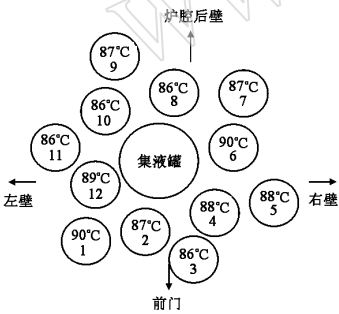


图 10 微波功率均匀性试验

Fig. 10 Scheme of uniformity test of microwave power distribution

结果表明,该组 12 个不同位置消解罐中的水在加热后平均值为 87. 5 ℃ 时,温差的最大值为 4 ℃,相对偏差 < 5%,能满足普通样品消解工作中对加热均匀度的要求。

目前,以上述技术为基础的系列微波消解装置

已投入了批量生产,并在实际分析工作中取得了满意的使用效果。

4 结语

当前,随着新一轮多目标地质调查工作的展开,与环境地球化学有关的样品类型有了很大的变化,岩石、土壤、植物、底泥、生物等各类样品基体的复杂性以及新的分析手段和方法的建立,对被分析样品的前处理工作提出了更高的要求。本装置中所采用的峰值功率连续可调技术、双管并联波导传递及搅拌均匀化微波源技术、罐内红外测温、水压传递测压等多项新技术,使该装置的整体设计水平达到一个新的高度,为不同类型样品的消解机理提供了更广阔的研究余地,同时,也为微波消解和微波萃取技术的进一步发展并在样品前处理工作中的应用打下了坚实的基础。

5 参考文献

[1] James A Heseke, Robet C Wilson. Practical Analysis of High-purity Chemicals. X. Use of a Microwave Oven in In-process Control[J]. *Anal Chem*, 1974, 46(8): 1160 - 1161.

[2] Matthes S A, Farrell R F, Mackie A J. A Microwave System for the Acid Dissolution of Metal and Mineral Samples[R]. USA Bureau of Mines, 1983 : 120.

[3] Kuss H M, Hoffmann Peter. Applications of Microwave Digestion Technique for Elemental Analyses[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1992, 343: 788 - 793.

[4] 朗春燕,汪模辉,罗方若. 分析测试中的微波溶样技术[J]. *理化检验: 化学分册*, 1989, 25(5): 315 - 317.

[5] 但德忠. 微波溶样技术[J]. *化学通报*, 1989, (10): 46 - 49.

[6] 金钦汉,张寒琦,王大宁,等. 微波技术在分析样品预处理中的应用[J]. *岩矿测试*, 1992, 11(1/2): 87 - 94.

[7] 刘伟. 现代微波化学技术及设备综述[J]. *现代科学仪器*, 1999(4): 19 - 23.

[8] 张丽华,肖国平,宋游,等. 微波技术在生物样品预处理中的应用[J]. *现代科学仪器*, 2004(5): 37 - 40.

[9] Kingston H M, Jassie L B. Microwave Enegy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures using Biological and Botanical Samples[J]. *Anal Chem*, 1986, 58(12): 2534 - 2541.

[10] 但德忠. 分析测试中的现代微波制样技术[M]. 成都: 四川大学出版社, 2003: 4 - 9.