

Introduction to Microwave-assisted Sample Preparation

微波辅助样品制备介绍

奥地利安东帕（中国）有限公司

王春华

Sample Preparation Product History

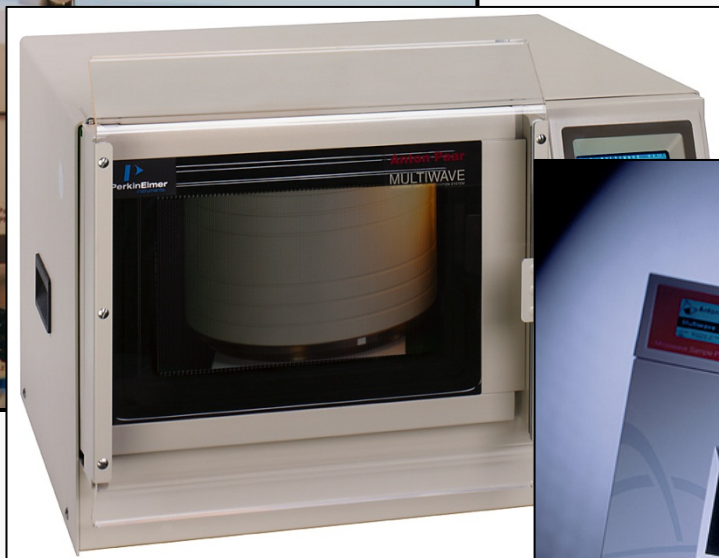
1970' s: Wet digestion, combustion, plasma ashing instruments

1989: PMD Microwave system

1995: HPA-S system

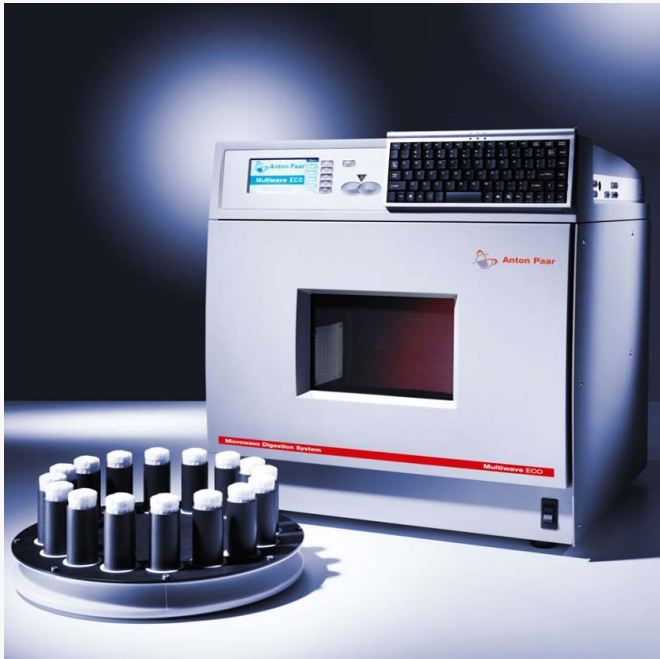
1996: MULTIWAVE system

2002: MULTIWAVE 3000



2012全新开端。。。

■ Multiwave ECO



■ Multiwave PRO



样品分析综述

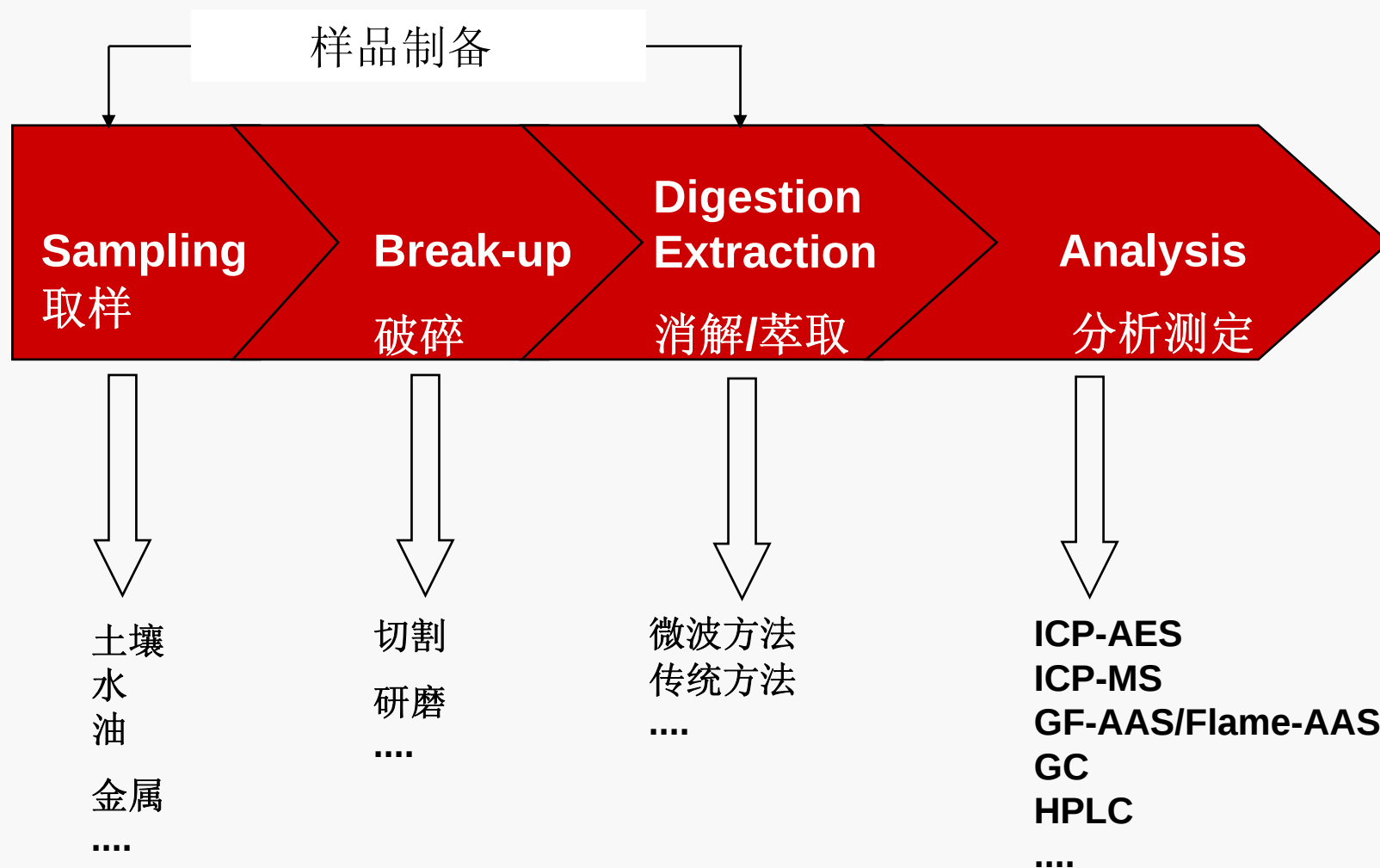
微波基础

安全因素

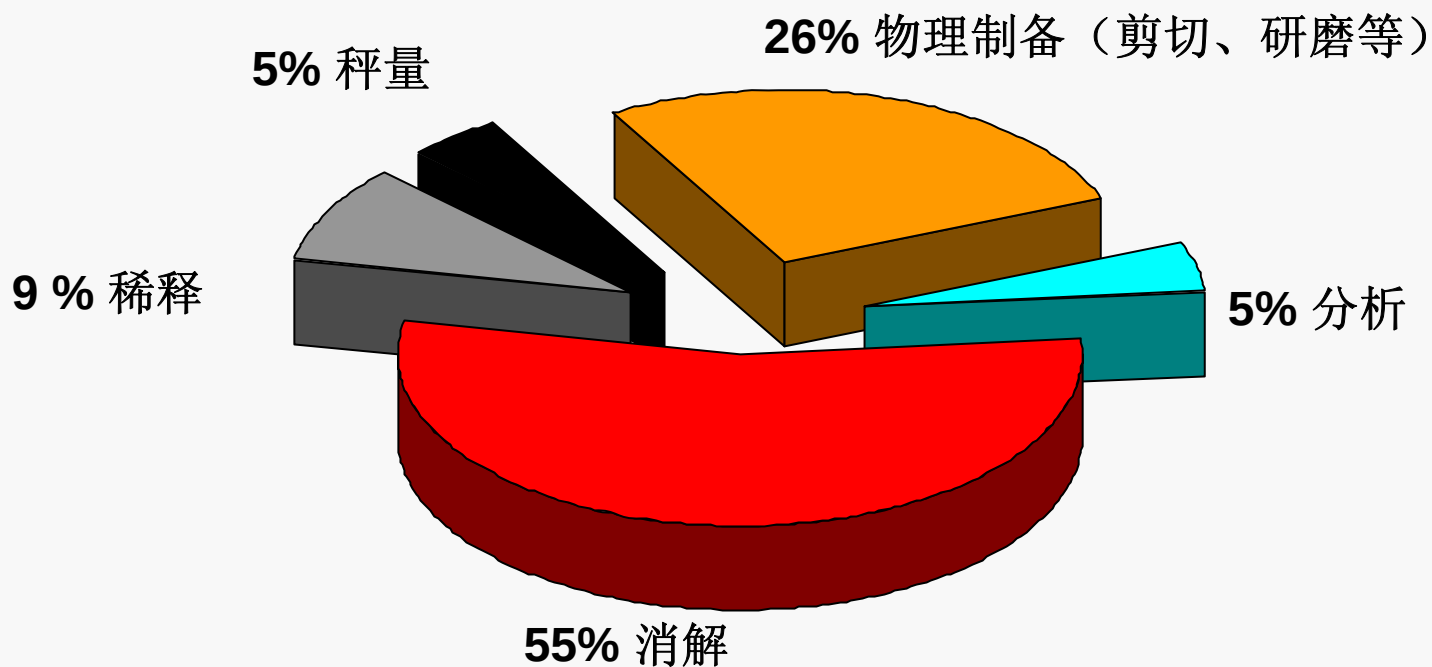
仪器介绍

应用

从样品到溶液(和结果分析)

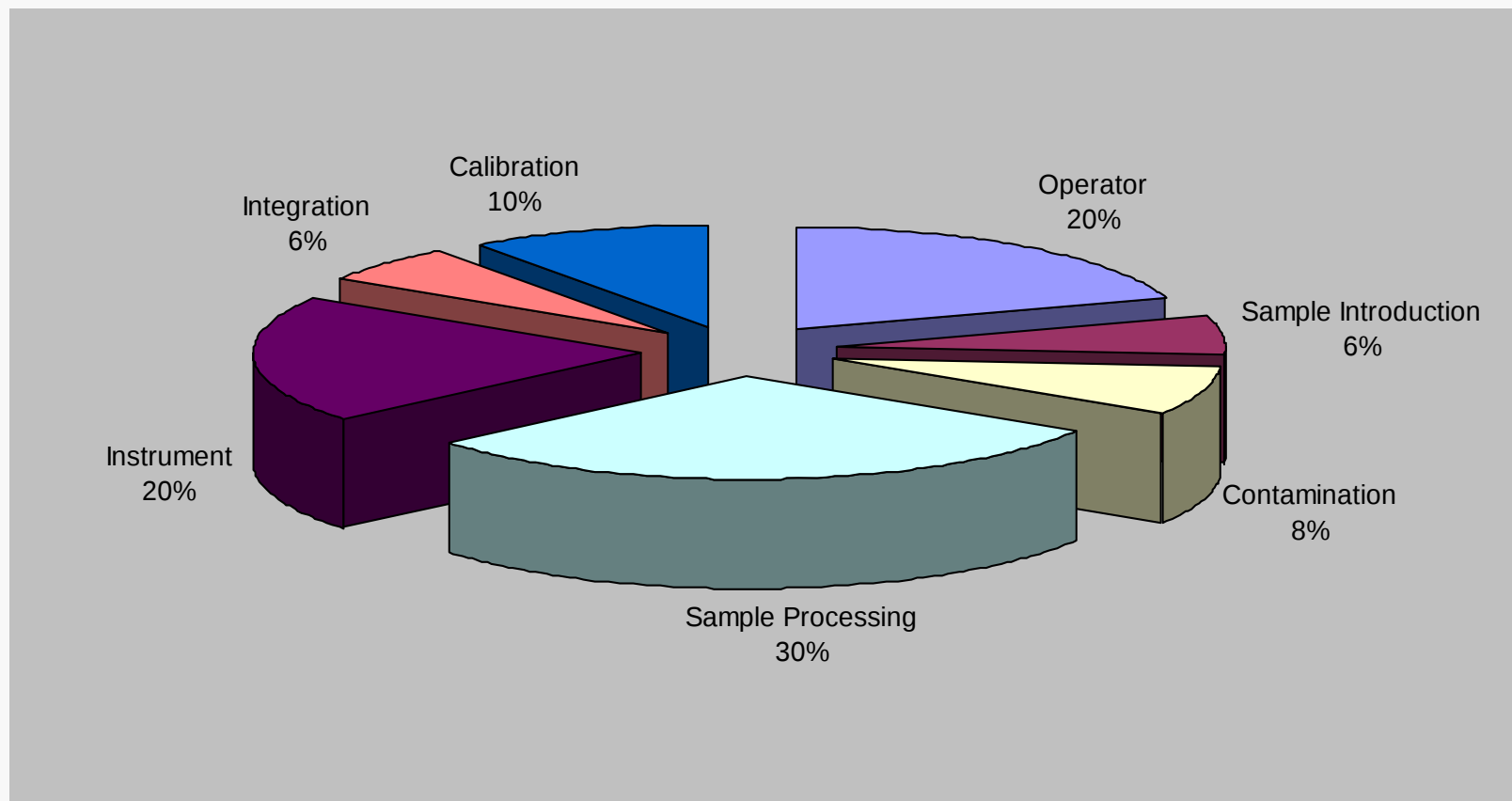


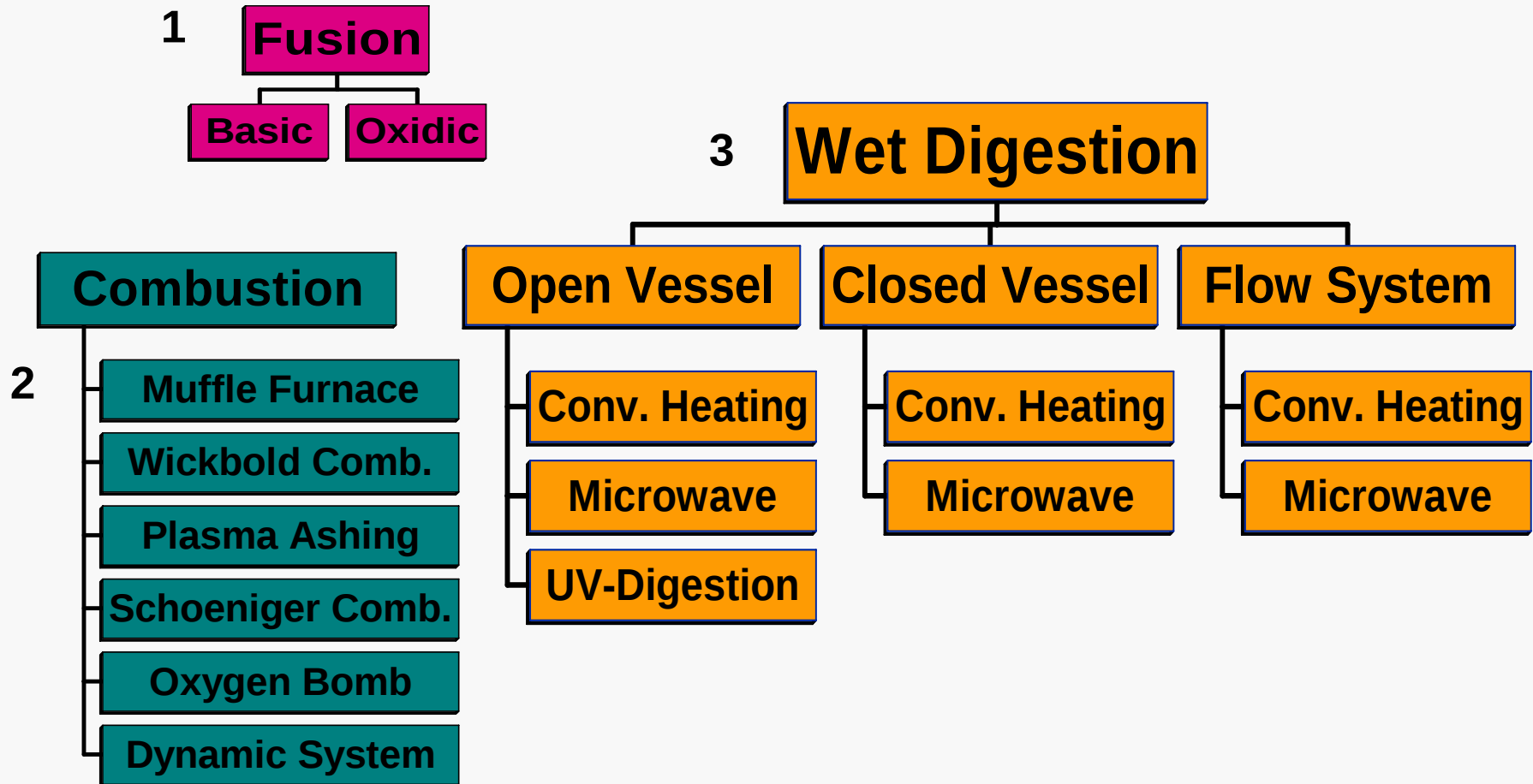
- **Pros**（为什么要样品制备）：
 - 将固态样品转变为液态
 - 破坏基体
 - 去除干扰物质
 - 保证分析样品和标准的一致性
 - 均一化
 - 对某些物质进行预浓缩



假设： 微波消解后进行3倍稀释步骤、用 ICP-OES 进行三个重复样品的多元素分析

■ 样品分析过程





1. 熔融法

- 就是固态样品与氢氧化碱、碳酸盐、硼酸盐发生热反应
 - 典型样品: 岩石, 矿石, 熔渣, 矿物, 陶瓷, 耐火材料, 氧化物
 - 典型试剂
 - 碱: LiOH , NaOH , KOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3
 - 酸: NH_4HSO_4 , NaHSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$
 - 氧化剂: NaNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 - 四硼酸锂、或偏硼酸锂: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2

2. 干法灰化-马弗炉



“干法灰化”

- 样品放入惰性坩埚内(e.g. Pt)
- 坩埚放入炉体
- 灰化温度:
450 – 550° C

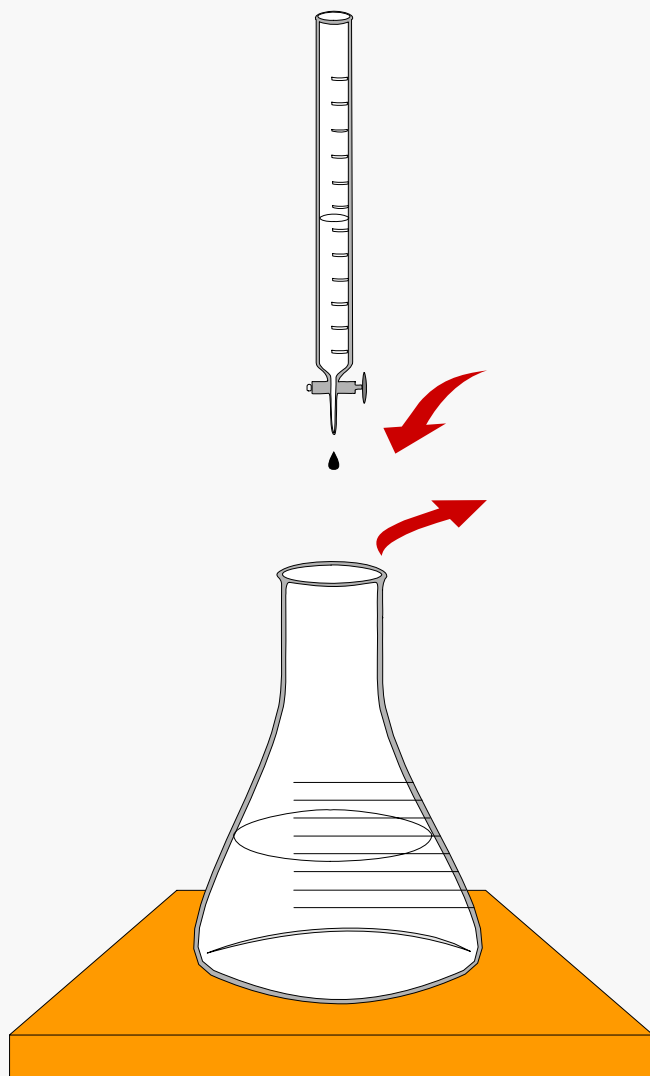
3. 湿法消解

- 敞口系统
 - 电热板, 加热块

- 密闭系统 ("bombs")
 - 传统加热 (**blocks, ovens**, 高温高压湿法消解仪)
 - 微波加热

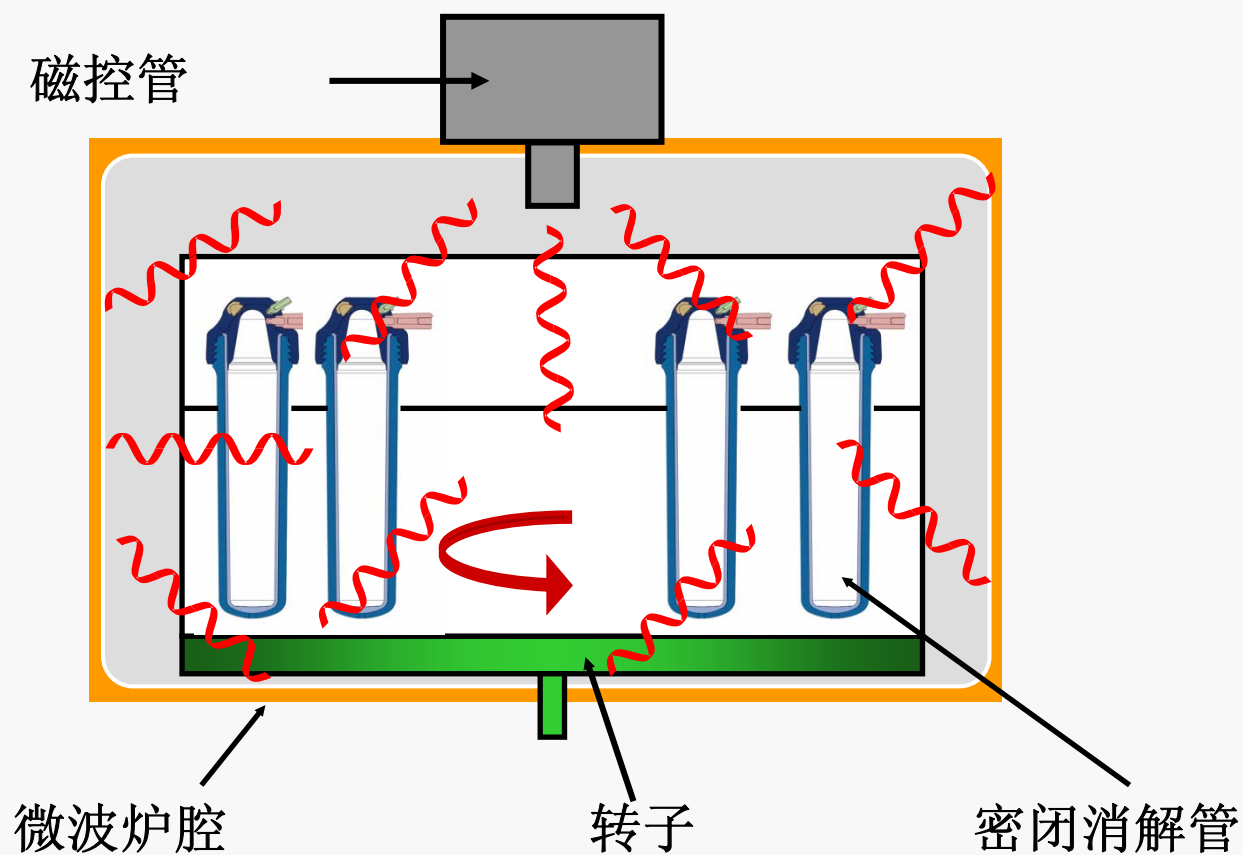
- Nitric acid (HNO_3)
- Hydrochloric acid (HCl)
- Hydrofluoric acid (HF)
- Hydrogen Peroxide (H_2O_2)
- Perchloric acid (HClO_4)
- Sulfuric acid (H_2SO_4)



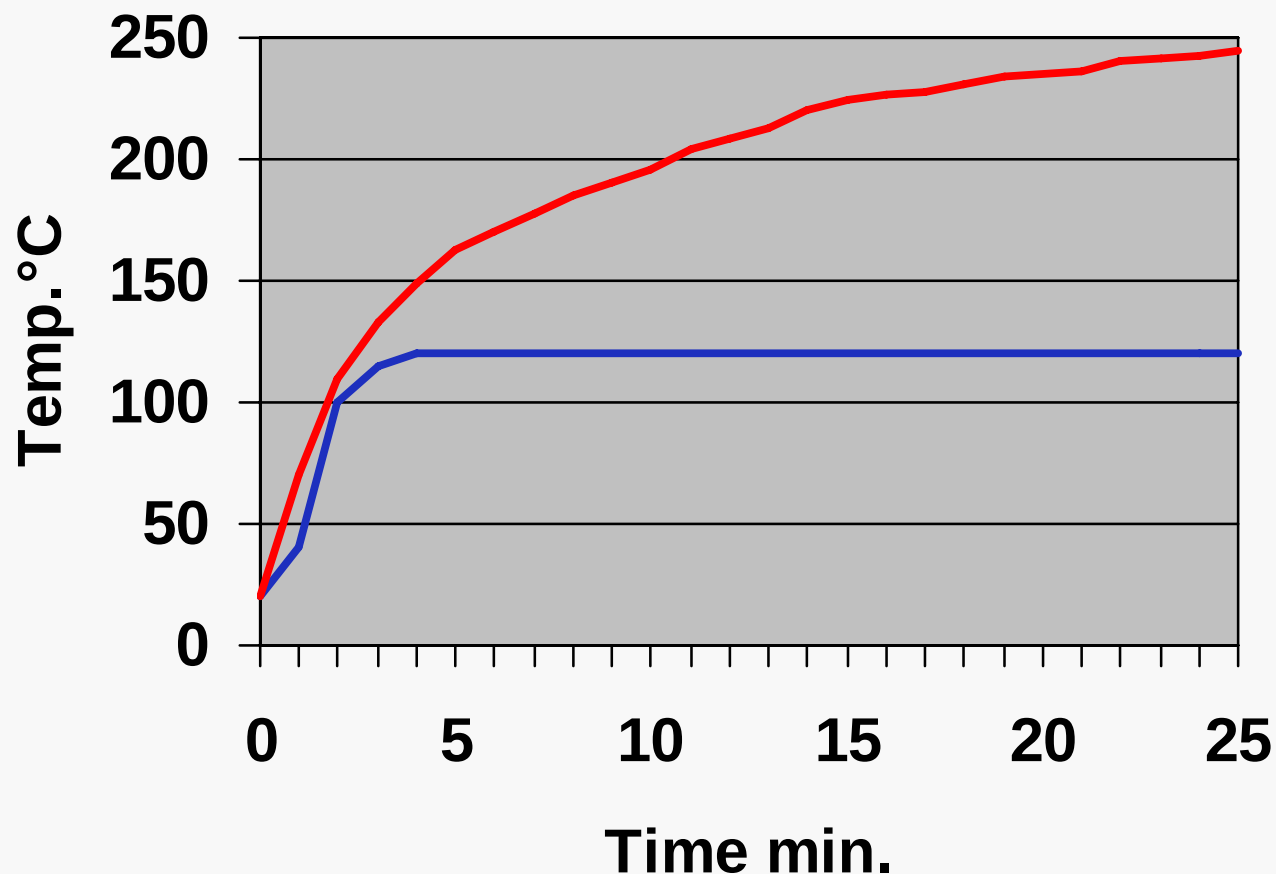


- ✓ 设备简单
- ✓ 可处理许多个样品
- ✓ 样品量较大

- 试剂消耗量大
- 试剂的空白
- 系统性误差
- 要人照看
- 温度不够高
- 消化时间长



敞口vs. 密闭容器反应对比



closed

温度取决于反应罐
类型

open

温度取决于酸液
的沸点

经验规律:

“温度升高10度，反应速度提高1倍”，
温度高，化学键断开容易，离子化程度高。

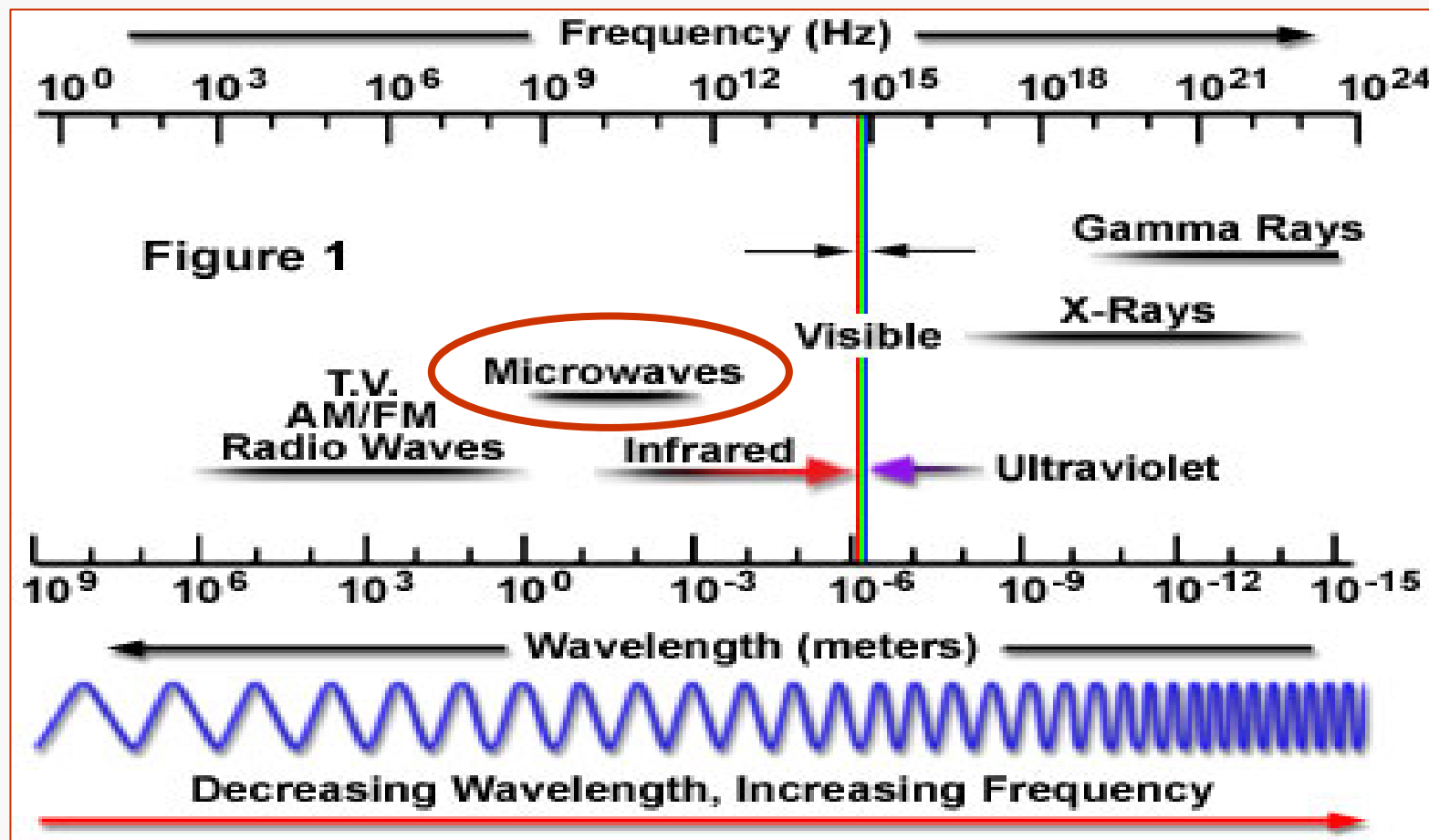
样品分析综述

微波基础

安全因素

仪器介绍

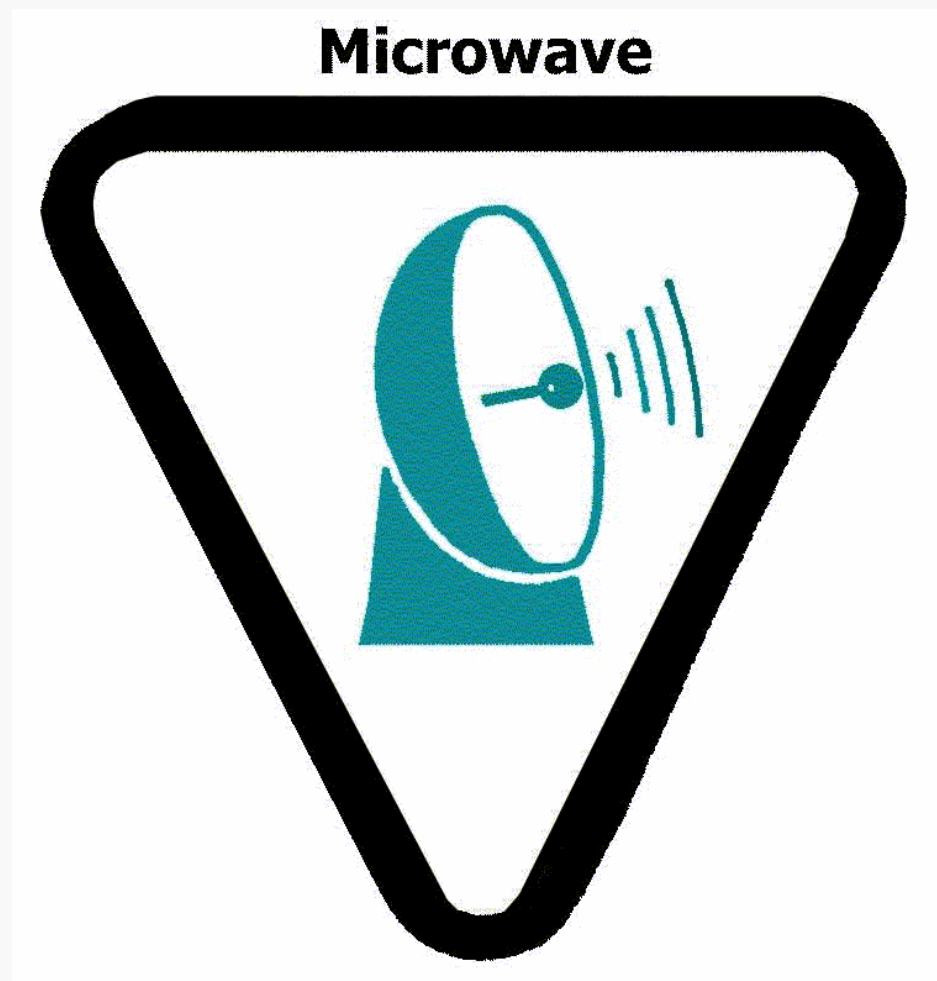
应用



实验室使用频率: **2450 MHz**

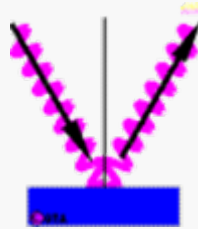
危险:

- 加热血液和组织
- 无知觉
- MW leakage limit
in 5 cm distance:
 $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$



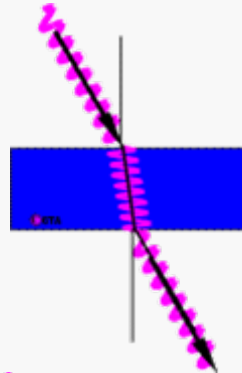
物质对微波的作用，分类：

1. 导体



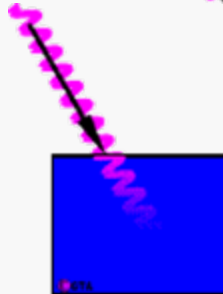
反射微波
e.g. 金属,
不加热

2. 绝缘体



透过微波
e.g. 塑料,
陶瓷, 玻璃
不加热

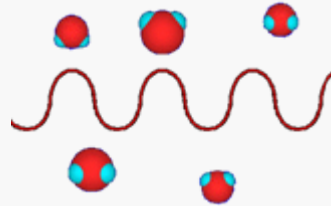
3. 电介质



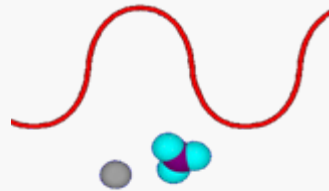
吸收微波
e.g. 极性液体,
加热

■ 机理

- 分子偶极旋转

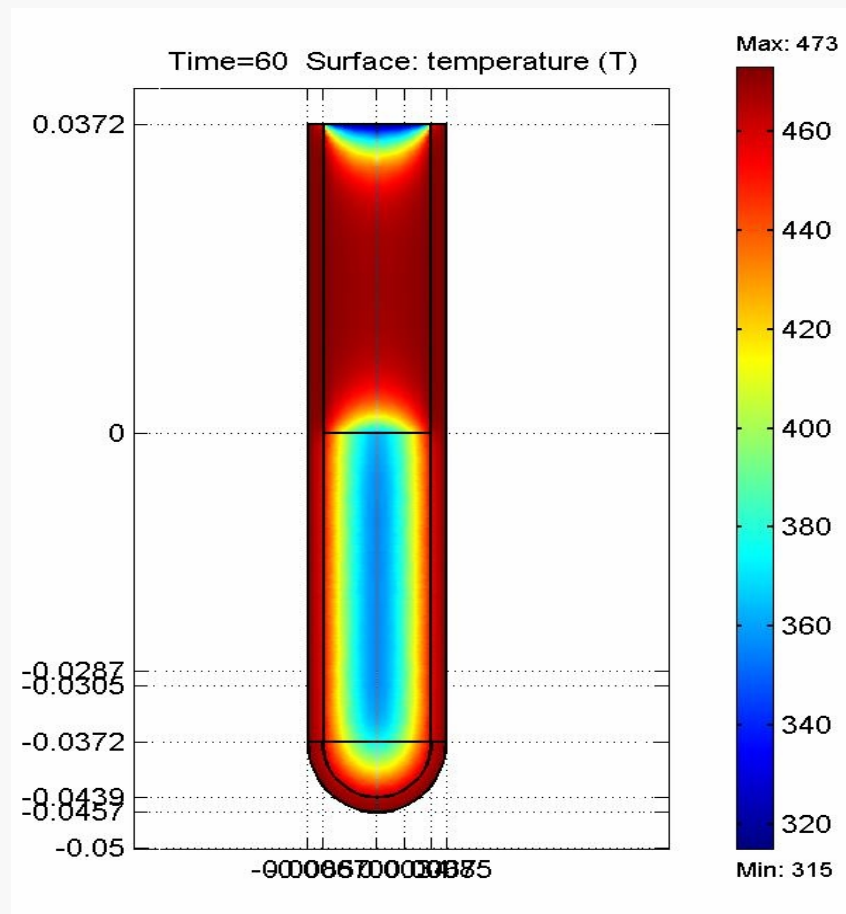
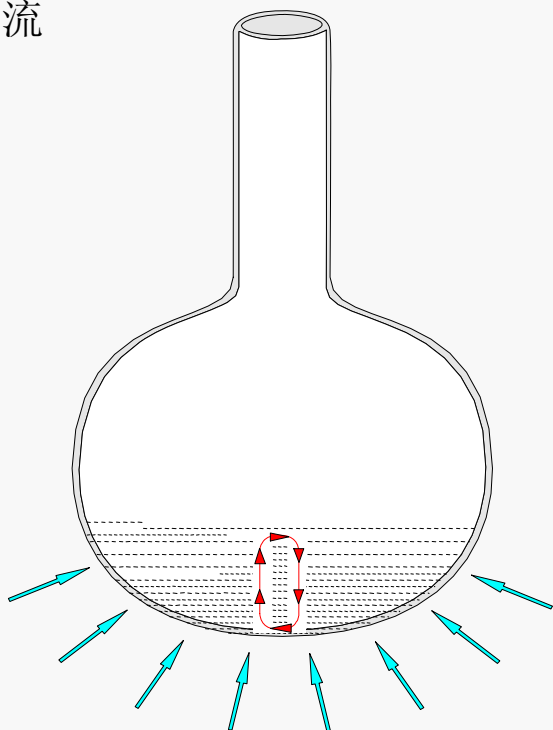


- 离子传导

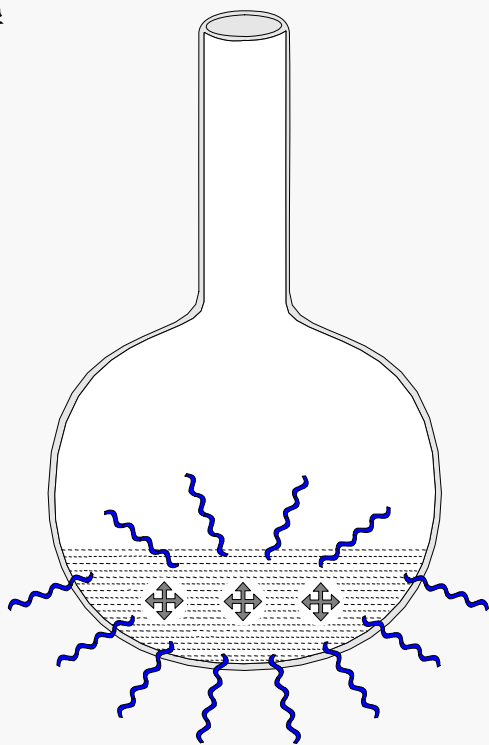


传统电加热的机理

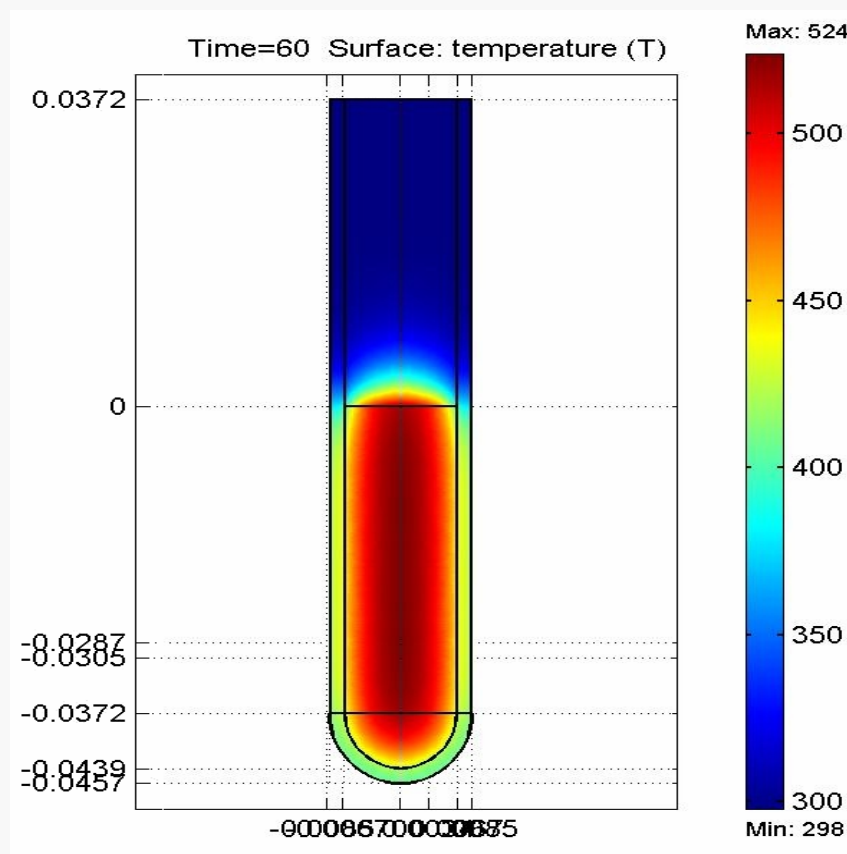
热传导
热对流



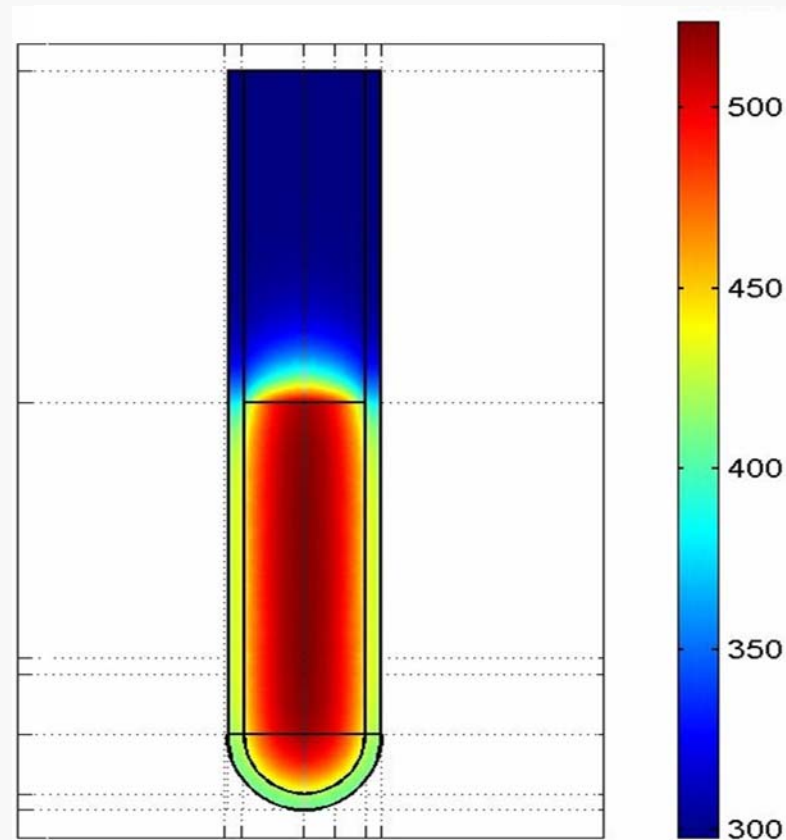
偶极旋转
离子传导



快速, 直接, 无惯性 (滞后)



- 微波加热
 - 直接快速
- 压力容器
 - 温度高于溶剂沸点
>> 快速反应速率
 - 低碳残留
>> 分析过程中干扰少
 - 无需使用催化剂
 - 最小的污染
- 快速冷却
 - 减少了操作处理时间



样品分析综述
微波基础
安全因素
仪器介绍
应用

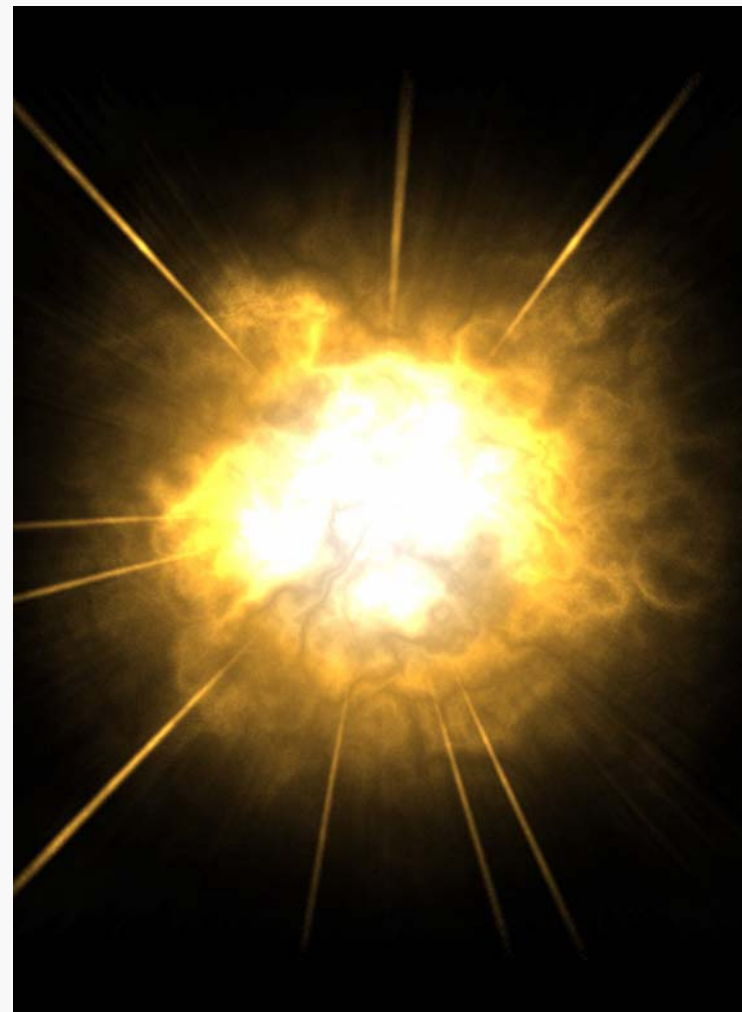
来自样品和试剂的危险

- 氧化试剂、易爆混合物
 - 炸药类、过氧化物
 - 甘油酯、甘油、苯酚，
 - 大多数有机溶剂

- 金属和合金
 - 大片金属在微波场中引起火化
 - 粉末过细导致剧烈反应
 - 还原性条件下产生氢气

- “关键”试剂: HClO_4 , HF

- 易燃试剂



■ Typical reaction equation 典型反应式



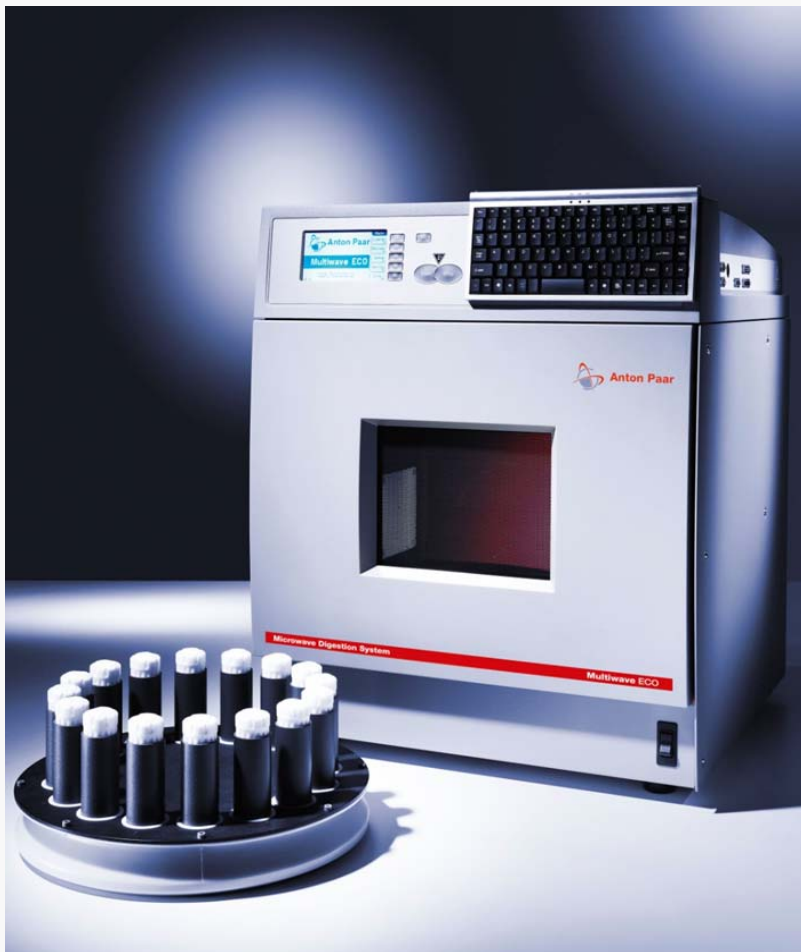
■ 样品越多 → 气体产物越多 → 压力越高

■ 压力弹片自动泄压

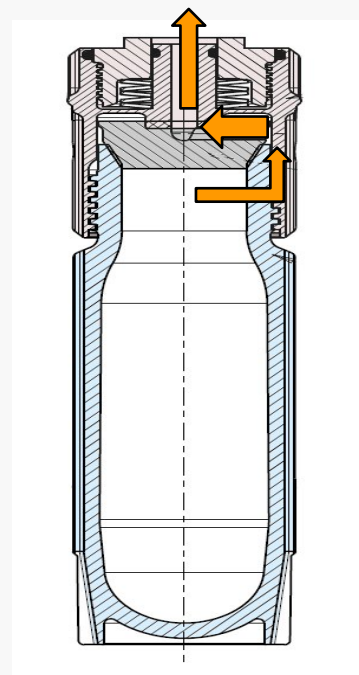
- 压力超过限值自动释放压力 ■ 
- 使用成本低，耗材少 ■ 
- 可能会损失挥发性元素 ■ 

■ 全密闭式压力控制系统

- 压力变化控制微波输出 ■ 
- 消解效果好，元素回收率高 ■ 
- 对操作者要求高 ■ 



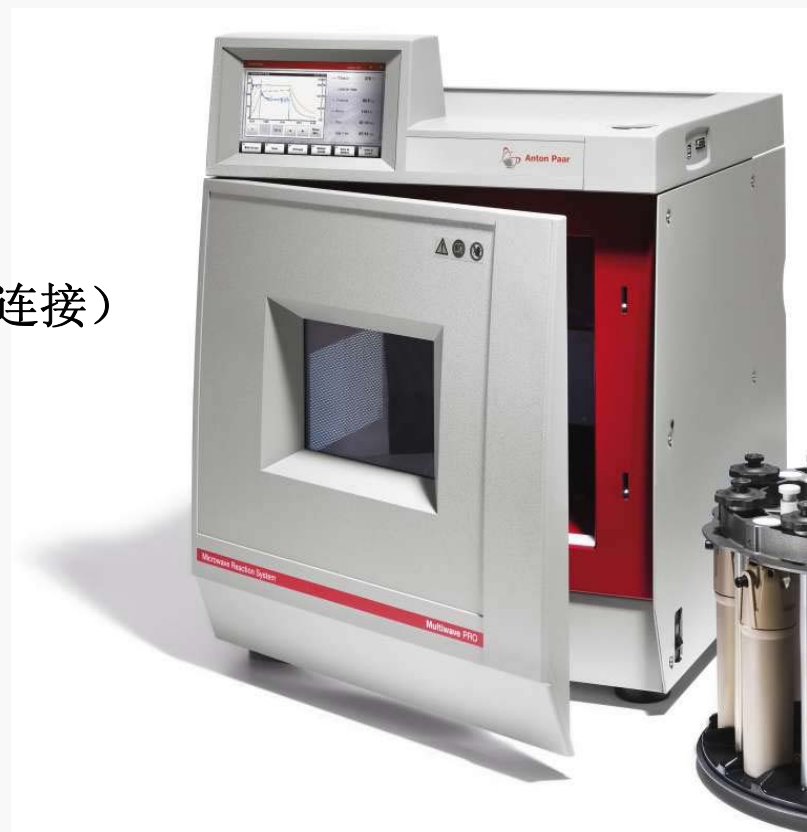
- 创新的反应罐设计理念
 - 金属弹簧帽设计让反应温度不再受压力限制

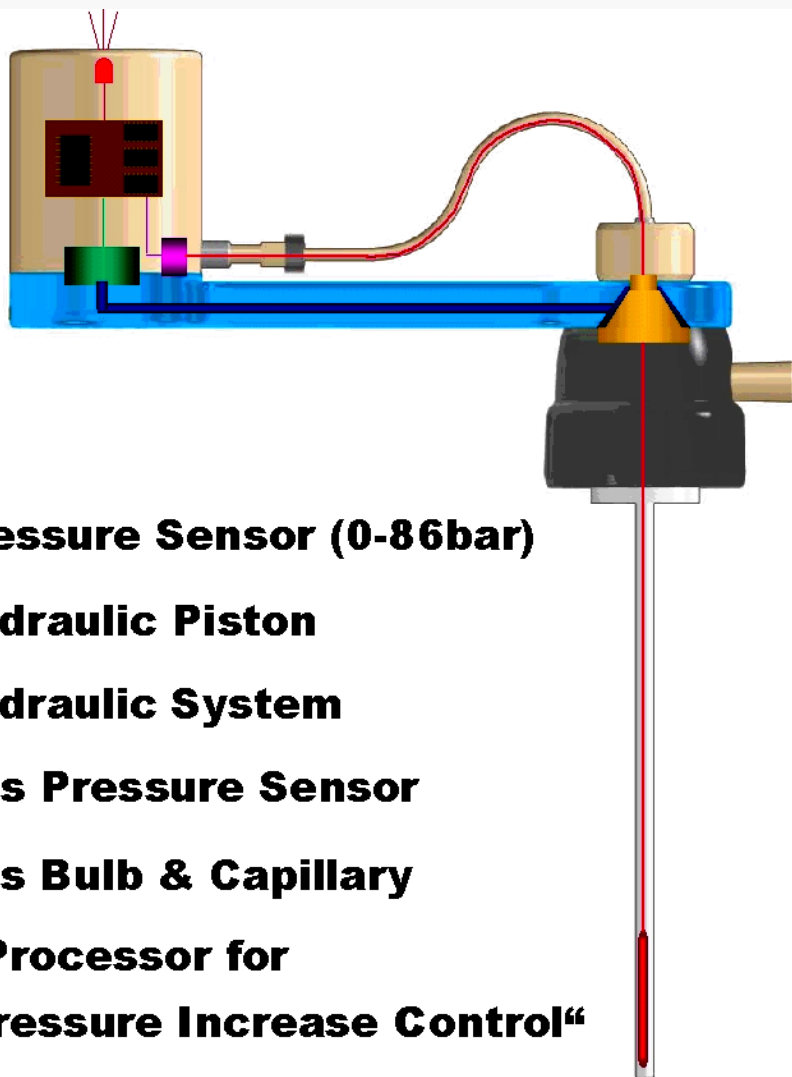


全密闭型---Multiwave PRO

唯一可以做到全反馈安全控制的微波反应系统

- 全罐压力控制系统 **被动**
- 压力传感器 （高安全标准无线连接）
- 压力升高速度 （防止放热反应） **安东帕独有**
- 内部反应温度 （对微波无干扰，高安全标准无线连接）
- 红外温度 （高沸点酸的安全应用）
- 有机安全单元 （萃取安全监控）





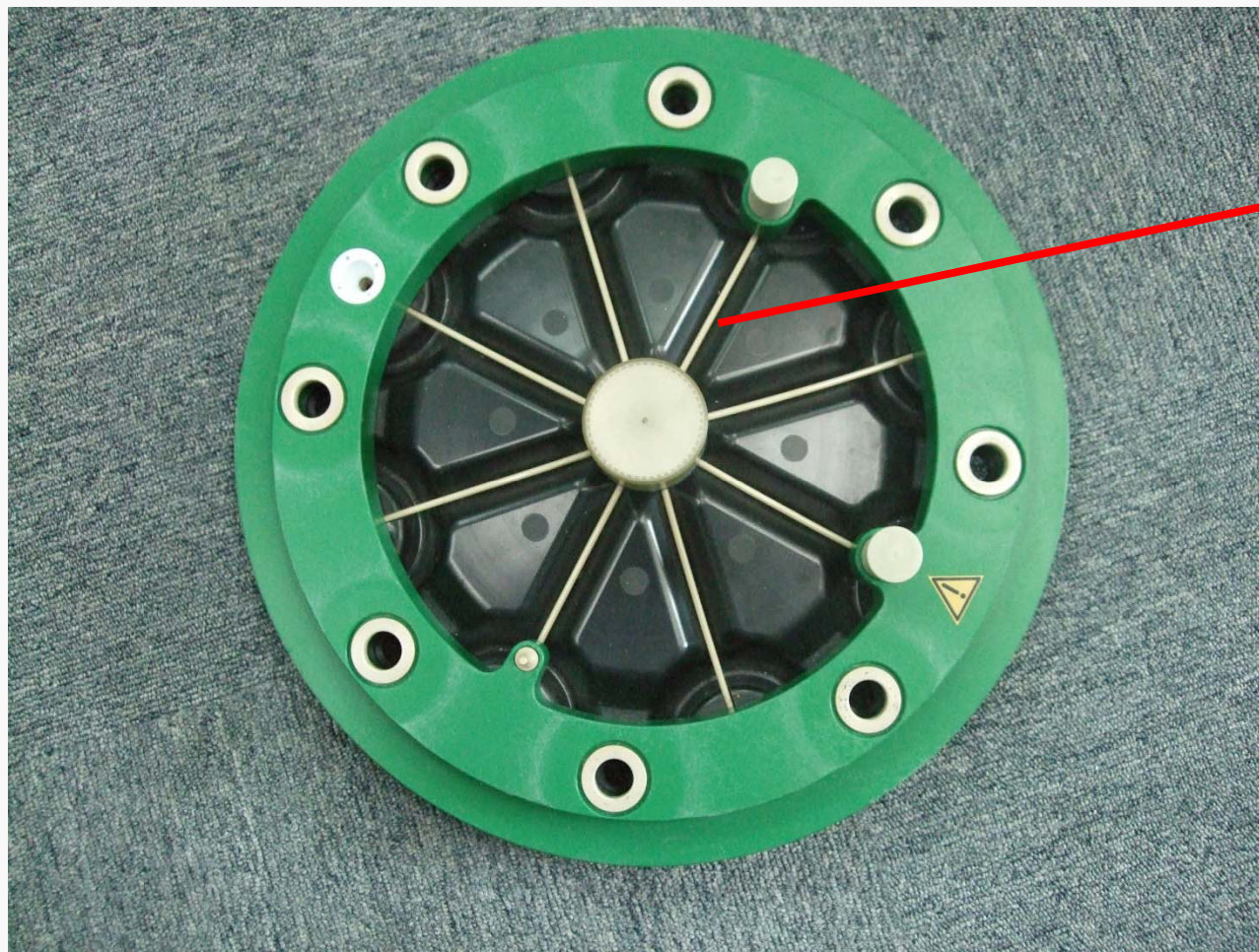
- **Pressure Sensor (0-86bar)**
- **Hydraulic Piston**
- **Hydraulic System**
- **Gas Pressure Sensor**
- **Gas Bulb & Capillary**
- **μ-Processor for „Pressure Increase Control“**

- 测定消解罐内部压力
- 测定消解罐内部的温度
- 测定消解罐内部的升压速率



超高压 全罐压力传感器- XF100

- 8个压力传感器 – 直接测定消解罐 内部的压力



压力传感器

样品分析综述

微波基础

安全因素

仪器介绍

应用

简单快速。。。

Multiwave ECO:

- 直接来自Multiwave 3000
- 专注于常规消解
- 全程智能控压



操作简便



Vessel HVT50

Multiwave PRO 可选功能:

- 酸消解 / 浸提
- 溶剂萃取 / 衍生化反应
- 样品干燥
- 蒸发浓缩
- 微波辅助紫外消解
- 微波激发氧燃烧
- 蛋白水解
- 有机合成



主要特点:



- 二维双磁控管
 - 1700 W 微波功率
 - 1500 W 非脉冲微波控制
- 双红外温度传感器
- 转子自动识别系统
- 高效安静的排风与冷却单元
- 高强度安全门
- 内置9英寸触摸屏
- 数据传输方便（**USB、LAN**。。。）

主屏幕的任务栏

先前的实验

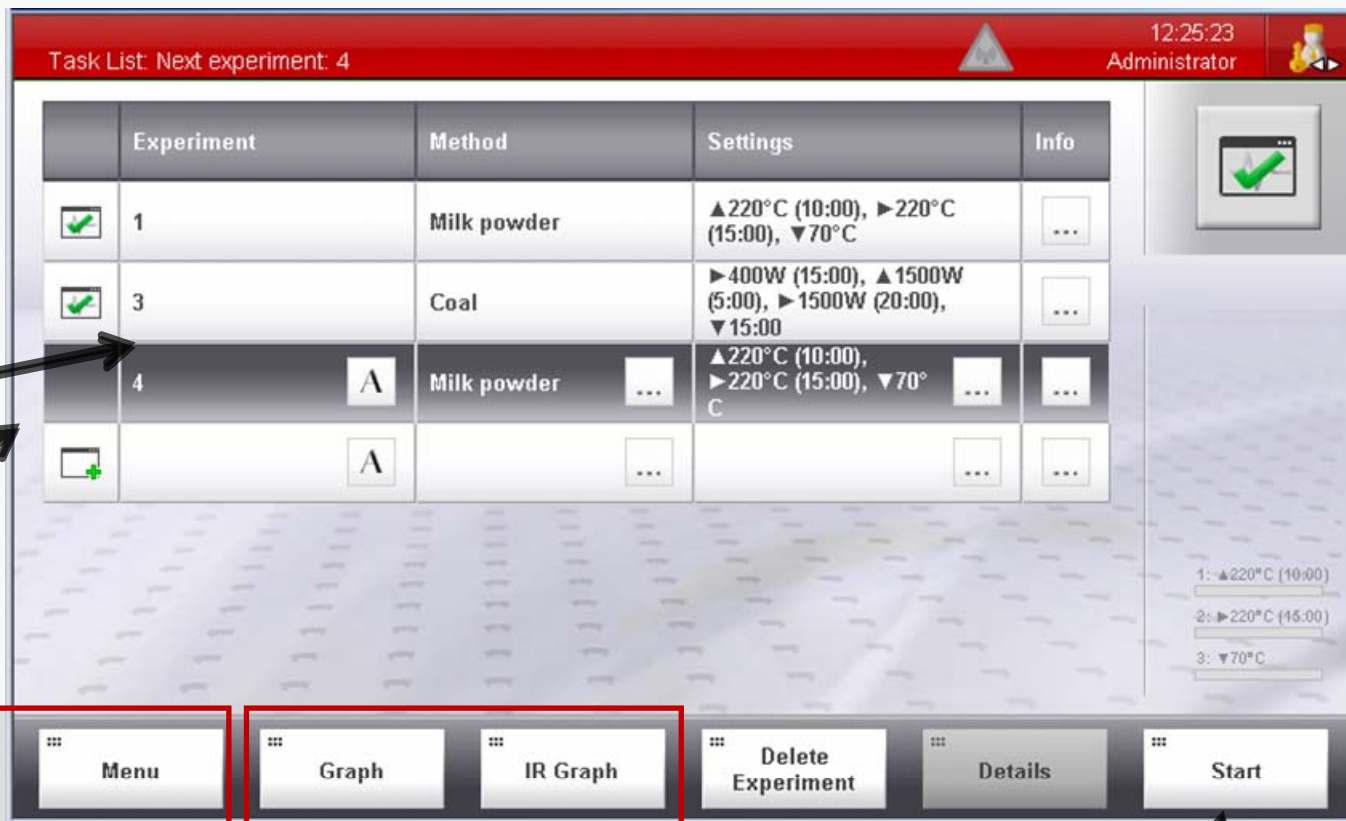
正在等候的实验

创建新实验

主屏幕与菜单
的按钮

任务栏中的图表
与红外温度图表

开始 😊



转子类型



样品分析综述

微波基础

安全因素

仪器介绍

应用

Multiwave ECO

Multiwave PRO

Multiwave ECO: Rotor 16HVT

样品:

■ 鱼油, 毛油

■ 样品重量:
0.3g

■ 试剂:
HNO₃

■ 消解结果
消解完全



分析结果:

样品名	质量(g)	浓度 (μ g/L)	ppm (μ g/g)	回收率%
鱼油	0.3047	8.6685	1.42	
鱼油	0.3053	9.8033	1.6	
毛油	0.3044	21.275	3.49	
毛油	0.3055	23.729	3.88	
毛油加标 0.2mL	0.3164	27.863		114%
空白加标 0.1mL		2.1357		107%

样品:

■ 脱脂奶粉

■ 样品重量:
0.5g

■ 试剂:
 HNO_3 ,

■ 消解结果



Sample	Elem.	Measured value [$\mu\text{g/g}$]	Certified value [$\mu\text{g/g}$]
BCR-151 Skimmed milk powder	Cd	0.09 ± 0.02	0.10 ± 0.008
	Pb	1.75 ± 0.08	2.00 ± 0.04
	Cu	5.37 ± 0.67	5.23 ± 0.11
	Hg	0.10 ± 0.03	0.10 ± 0.01

(n = 5)

Multiwave ECO

Multiwave PRO



■ 土壤浸提 (EN13346)

- 500 mg 土壤 (EnviroMAT SS-1)
- 6 mL HCl + 2 mL HNO₃

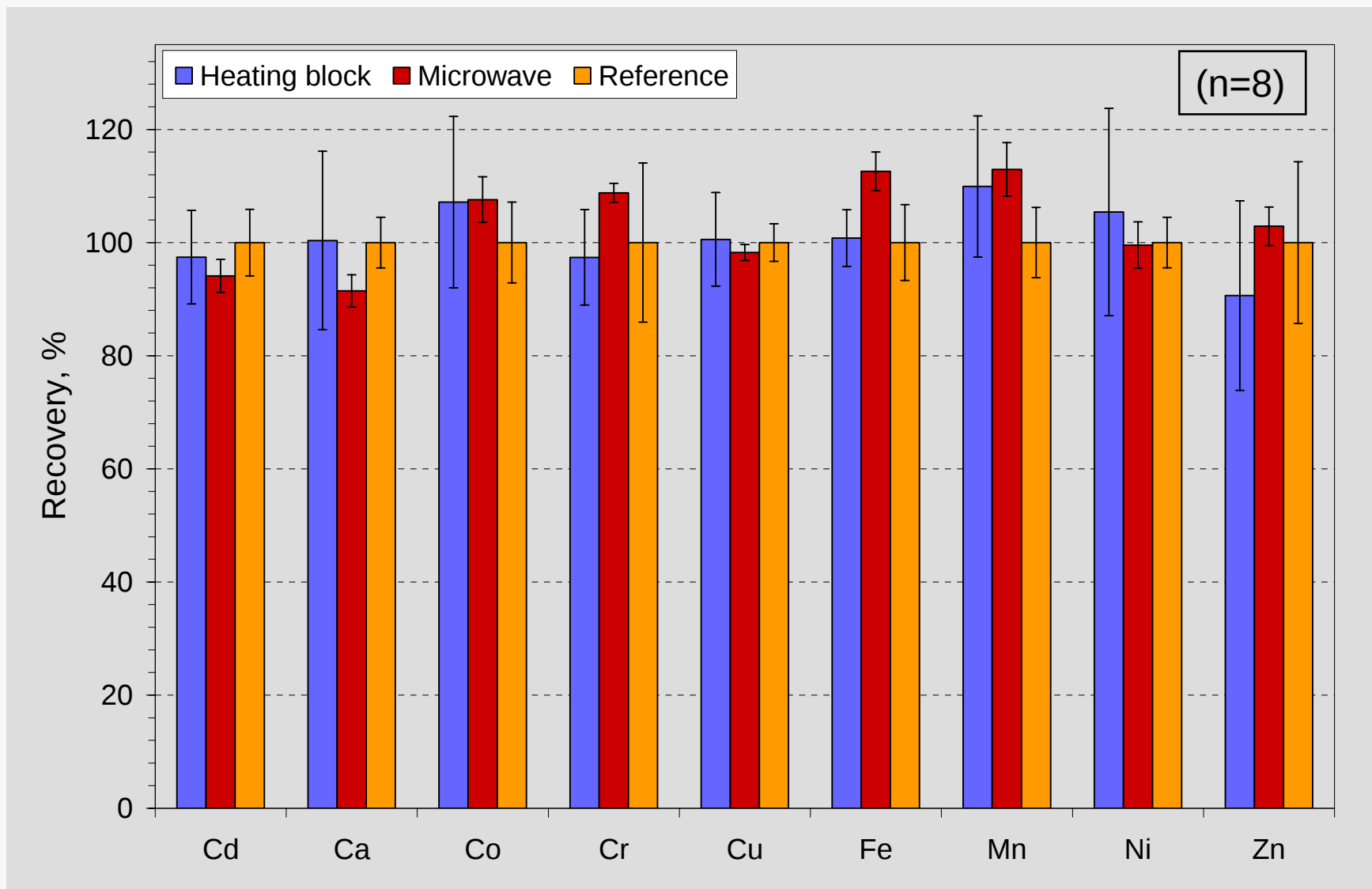
■ 加热板:

- 24 个管子
- 40 minutes
(降低加水量)

■ 微波

- 24个管子
- 25 minutes

土壤浸提结果



各种油的消解方法

转子: **XF100 (4 反应罐)**
样品重量: **300 mg 润滑油**
300 mg 燃油
300 mg 天然油
300 mg 残留的燃油 (SRM 1618 NBS)



试剂: **7 mL HNO₃, 1 mL HF, 2 mL H₂O₂**
程序: **磁力搅拌, p-rate: 0.3 bar/s**

Ph	Power [W]	Ramp [min]	Hold [min]	Fan
1	900	0:00	02:00	1
2	600	0:00	15:00	1
3	900	0:00	15:00	1
4	0	0:00	15:00	3

Elements	Lubrication Oil [μg/g]	Fuel Oil [μg/g]	Crude Oil [μg/g]	Residual Oil [μg/g] (Measured)	Residual Oil [μg/g] (Reference)
V	7.8 ± 1.3	44.8 ± 0.7	29.1 ± 1.3	418.7 ± 3.5	423.1 ± 3.4
Ni	75.7 ± 4.9	22.7 ± 4.2	14.8 ± 1.5	75.6 ± 1.2	75.2 ± 0.4
Al	---	---	10.1 ± 0.1	---	---
Si	416 ± 88	348 ± 36	---	452 ± 88	---

(n = 5)

应用实例---谷物中总氮总磷测定

■ 称样量: 50-300mg

■ 试剂: H_2O_2 , H_2SO_4



■ 消解程序:

	功率/W	速率/min	保持/min	风扇
1	1400	0	60	1
2	0	0	20	3

■ 回收率:

总氮	
标准值	$1.851 \pm 0.017 \text{g}/100\text{g}$
测定值 (n=7)	$1.783 \pm 0.026 \text{g}/100\text{g}$
回收率	$96.3 \pm 1.42\%$
总磷	
标准值	$1.19 \pm 0.07 \text{mg}/\text{g}$
测定值 (n=7)	$1.18 \pm 0.02 \text{mg}/\text{g}$
回收率	$98.9 \pm 1.48\%$

■ *Closed Vessel Microwave Digestion* 密闭罐微波消解

“该样品制备流程是专门用于需要进行消解的样品; 这个流程也可以用于无法用硝酸进行消解的样品.

(Note: weights and volumes provided may be adjusted to meet the requirements of the microwave digestion apparatus being used provided that proportions remain constant.

注意：本法提供的样品重量和体积可以根据微波消解装置的要求进行调整，只要比例保持恒定)”



■ 附录V D 原子吸收分光光度法

《中国药典》中药质量标准研究制定技术要求：

供试品溶液的制备方法取样量、消化试剂、消化方法（**推荐使用微波消解方法**，该方法不易污染，样品消解过程元素不易损失，亦可采用干法消解或湿法消解，但应对消解方法和温度进行方法考察）等。



- 本法系采用电感耦合等离子体质谱仪测定中药材中的铅、砷、镉、汞、铜。仪器由等离子体电离部分和四极杆质谱仪组成。等离子体电离部分由进样系统、雾化器、雾化室、石英炬管、进样锥等组成；质谱仪部分由四极杆分析器和检测器等部件组成。

- 供试品溶液的制备（**只有微波消解法**）

取供试品于60℃干燥2小时，粉碎成粗粉，取约0.5g，精密称定，置耐压耐高温微波消解罐中，加硝酸5~10ml（如果反应剧烈，放置至反应停止）。密闭并按各微波消解仪的相应要求及一定的消解程序进行消解。消解完全后，冷却消解液低于60℃，取出消解罐，放冷，将消解液转入50ml量瓶中，用少量水洗涤消解罐3次，洗液合并于量瓶中，加入金单元素标准溶液（1 μg/ml）200 μl，用水稀释至刻度，摇匀，即得（如有少量沉淀，必要时可离心分取上清液）。

在具体品种明确了微波消解法要求

明胶、明胶空心胶囊中的铬

取本品**0.50g**，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸**5-10ml**，混匀，浸泡过夜，盖好内盖，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内，进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽并近干，用**2%硝酸**转入**50ml**量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得

- 一、无须样品预处理，可直接消解0.5g胶囊样品
- 二、最高批处理能力，可同时消解48个不同胶囊样品，无须样品预处理，可直接消解0.25g-0.3g胶囊样品
- 三、最高批处理能力，可同时消解48个不同胶囊样品，预处理，消解0.5g胶囊样品。

应用方案一：无须预处理，直接将**0.5g**胶囊消解完全

- 样品：

胶囊、空心胶囊、明胶

- 试剂

HNO₃

HF

- 样品称量：

精确称取**0.5g**左右的样品至消解内管中。



应用方案一：无须预处理，直接将**0.5g**胶囊消解完全



■ 消解流程：

1、加入**6mL HNO₃**，如胶囊中含有遮光剂，可再加入**1mLHF**。空白对照直接加酸。

2、按以下消解程序消解样品：

步骤↵	Power↵ 功率↵ [W]↵	Ramp↵ 爬坡↵ [min]↵	Hold↵ 保持↵ [min]↵	Fan↵ 风扇↵
1↵	700↵	10↵	5↵	1↵
2↵	1400↵	10↵	20↵	1↵
3↵	0↵	0↵	15↵	3↵

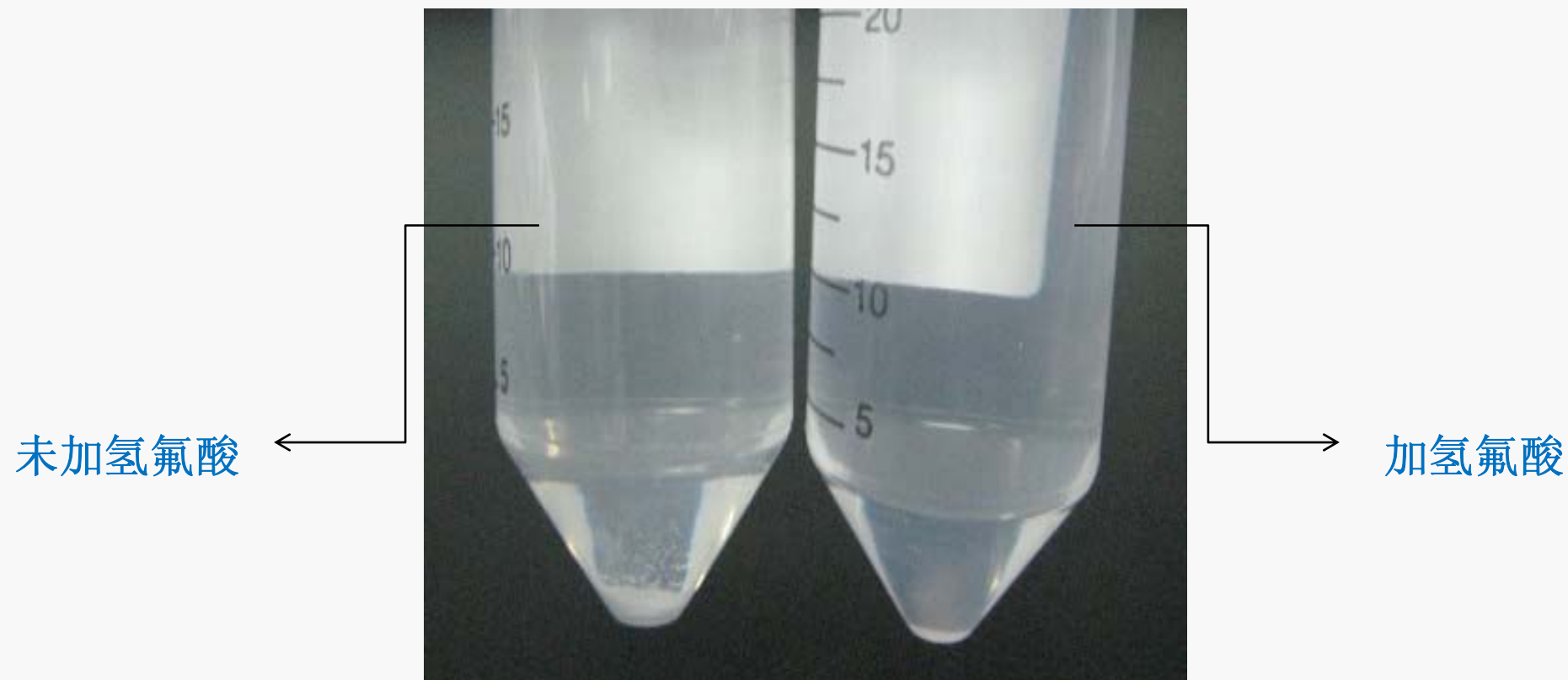
3、将消解好的内管至于赶酸板中，**160℃**赶酸至近干后，用2%硝酸溶液定容至50mL。

配套电热板 满足药典关于消解后赶酸要求



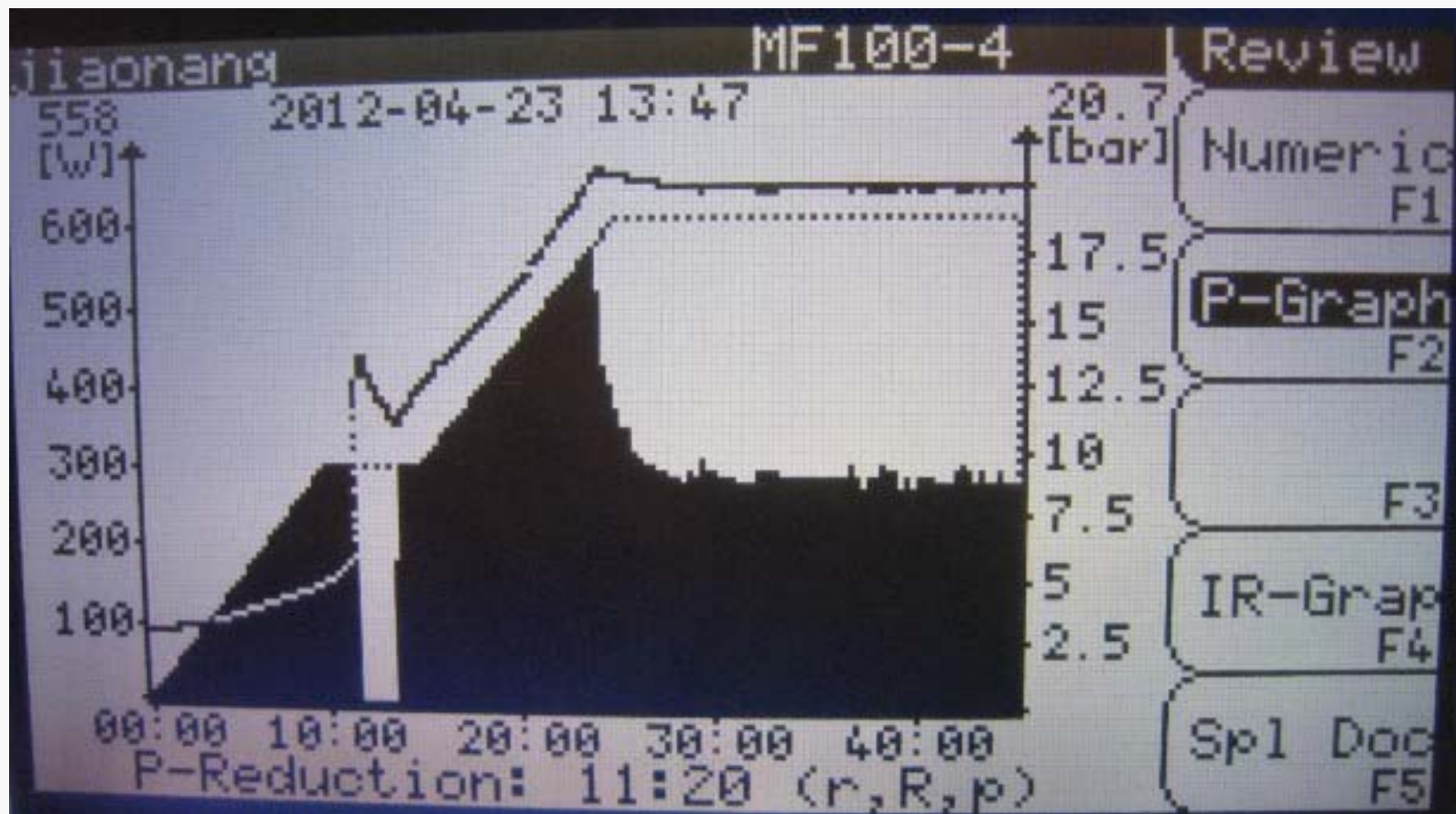
- ✓ **16位100 ml,25位50ml**
- ✓ **插入式, 赶酸快**
- ✓ **最高200° C,精度±1 ° C**
- ✓ **定时功能, 自动报警**

应用方案一：消解结果比较



应用方案一：

反应过程中仪器显示的压力实时变化曲线



本品是以灵芝提取物、灵芝孢子粉为主要原料制成的保健食品。经功能试验证明，具有增强免疫力和对辐射危害有辅助保护功能的保健功能。

【主要原料】灵芝提取物、灵芝孢子粉

【标志性成分及含量】每100g含：粗多糖2.05g、总三萜1.3g

【保健功能】增强免疫力、对辐射危害有辅助保护功能

【适宜人群】免疫力低下者、接触辐射者

【不适宜人群】少年儿童

【食用方法及食用量】每日2次，每次1袋，用温开水冲食

【产品规格】2.0g/袋，每盒12袋

【贮藏方法】阴凉、干燥、通风处存放

【批准文号】国食健字G20110096

【执行标准】Q/GZRC 008-2008

【注意事项】本品不能代替药物

【受托生产企业】福建省龙华药

【许可证号】闽食健生证字（20

【地 址】福州市仓山区金山

【委托生产企业】广州瑞谷生物

【地 址】广州市越秀区东

【咨询电话】400-628-0882

【产品批号】 120306

【生产日期】 2012年3月8日

【有效期至】 2014年2月

健 12-0133

2012/04/10 11:42



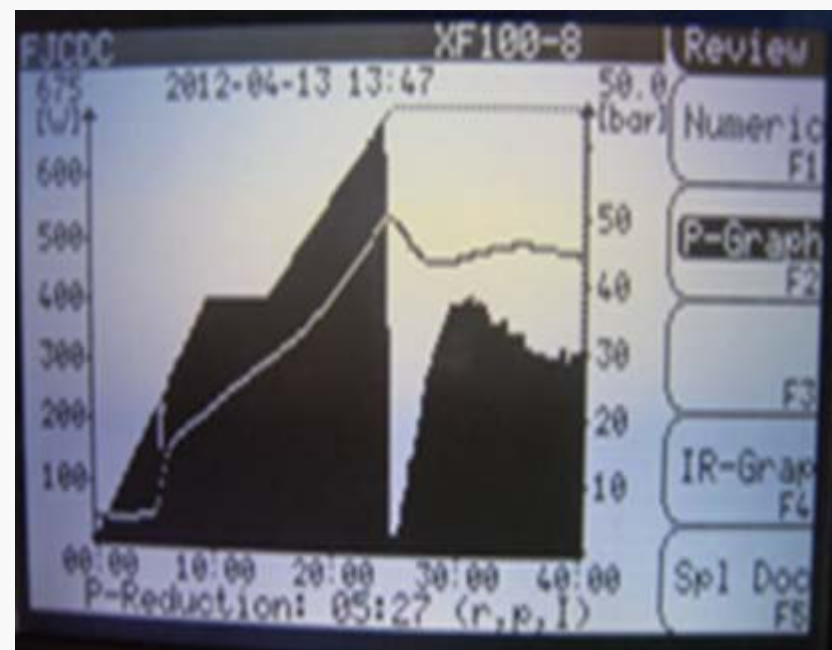
- 分别称取**0.5g**、**1g**极细林芝孢子粉样品于消解内管中。

- 加入**8mL**硝酸

- 按以下程序消解样品：

步骤	Power. 功率 [w]	Ramp 爬坡 [min]	Hold 保持 [min]	Fan 风扇
1	400	10	5	1
2	700	10	15	1
3	00	0	15	3

- 将消解后的样品定容至**50mL**，待测。







Thank you!

