

4.1.2 微波加热机理及微波的特性

(1) 微波加热机理

微波加热不同于一般的常规加热方式，后者是由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热，而微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的“体加热”或“内加热”（如图 4-2 所示）^[1]。微波加热意味着将微波电磁能转变成成为热能，其能量是通过空间或媒质以电磁波形式来传递的，对物质的加热过程与物质内部分子的极化有着密切的关系。

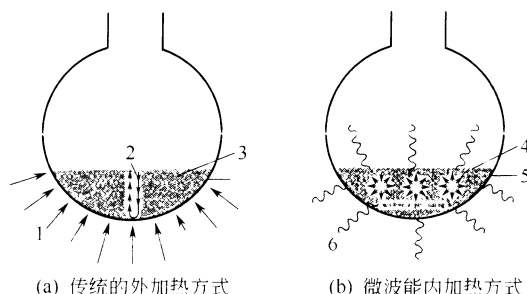


图 4-2 传统的外加热方式和微波能内加热方式

1—外热源；2—热对流；3—样品溶剂混合物；4—样品溶剂直接
吸收微波能被加热；5—能被微波穿透的容器；6—微波能

微波是非电离辐射能，它的能量不足以破坏化学键，但却足以引发分子转动或离子移动，从而产生热能。目前认为其加热机理有以下几种：

① 离子传导机理 离子传导是电磁场中可离解离子的导电移动，离子移动形成电流，由于介质对离子流的阻碍而产生热效应。溶液中所有的离子均起导电作用，但作用大小与介质中离子的浓度和迁移率有关。因此，离子迁移产生的微波能量损失依赖于离子的大小、电荷量和导电性，并受离子与溶剂分子之间的相互作用的影响。

② 偶极子转动机理 介质是由许多一端带正电、一端带负电的分子（或偶极子）组成的。在 2450MHz 的电场中，偶极子以 4.9×10^9 次/s 的速度快速摆动。由于分子的热运动和相邻分子的相互作用，偶极子随外加电场方向的改变而作规则摆动时受到干扰和阻碍，就产生了类似摩擦的作用，使杂乱无章运动的分子获得能量，以热的形式表现出来，介质的温度也随之升高。

偶极子转动加热的效率与介质弛豫时间 τ 、介质的温度和黏度有关。当角频率 $\omega = 1/\tau$ ($\omega = 2\pi f$, f 为微波频率) 时，因偶极子转动引起有效耗散的物质在每一周期中出现能量转换的最大值。当非电离的极性介质的 $1/\tau$ 与微波能的角频率接近时，介质的耗散因子较大，微波加热作用显著。温度从很大程度上决定了两种能量转换机理对加热的相对贡献。对小分子而言，如水和溶剂，随着介质温度的升高，因偶极子转动引起的介质有效损耗降低；相反，因离子传导引起

的介质有效损耗增大。因此，对离子型物料，微波开始加热时，介质的耗散因子主要由偶极子转动机理支配，随温度升高则由离子传导机理支配。两种加热机理对介质加热的贡献还取决于介质离子的迁移率、浓度以及介质的弛豫时间等。如果介质离子的迁移率和浓度较低，介质的加热主要由偶极子转动机理控制；反之，微波加热将由离子传导机理控制，升温速率不受溶液弛豫时间限制。

微波在传输过程中遇到不同物料时，会产生反射、吸收和穿透现象，这主要取决于物料的介电常数、介质损失因子等。而介质损失因子与介质的介电常数的比值即耗散因子（ $\tan\delta$ ）的大小，反映了介质将吸收的微波能转化成热能后释放热量能力的强弱^[2]。

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4-1)$$

式中， ϵ' 为介电常数，反映电介质吸收微波能力的强弱； ϵ'' 为介质损失因子，反映介质耗散微波能的效率。某些溶剂的介电常数较大，但如果它的耗散因子小，在单位时间内吸收微波能多，因而容易出现局部过热现象。表 4-2 列出了一些物质的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\tan\delta$ （3000MHz 和 25℃ 下）^[3]。由表 4-2 可见， ϵ' 和 ϵ'' 间并无严格的关系，但物质吸收微波能的能力随 $\tan\delta$ 的增大而增大。

表 4-2 一些物质的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\tan\delta$ ^[3]

物 质	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta \times 10^4$
冰	3.2	0.00288	9
水	76.7	12.0419	1570
甲醇	23.9	15.296	6400
乙醇	6.5	1.625	2500
正丙醇	3.7	2.479	6700
乙二醇	12.0	12	10000
四氯化碳	2.2	0.00088	4
正庚烷	1.9	0.00019	1

微波加热的能力还与微波频率以及样品的组成、温度、形状有关。样品吸收微波能的有效程度与微波频率有关，每一种物质都对应一个特征频率。在此频率下，物质吸收微波能最有效。但市售的微波仪器其微波频率均为 2450MHz，所以不必考虑此影响。

（2）微波的特性

按照物质的 $\tan\delta$ ，可把微波与物质之间的相互作用分为以下三种形式（如图 4-3 所示）^[4]。

① 微波导体 微波导体主要是金属材料，如银、铜、铝等。微波不能进入导体内部，到达表面时被完全反射回去，因此它们本身并不能被微波加热。在微波加热系统中，这些材料制成传导微波的元件和微波炉的内腔体，避免了微波的穿透和泄漏。微波进入腔体后，在壁与壁之间多次反射，形成无数轨迹分明的波

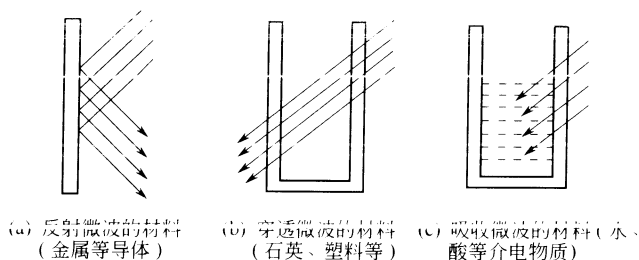


图 4-3 微波对不同介质的作用

模，以达到微波均匀加热的目的。

② 微波绝缘体 微波绝缘体是指可透过微波而对微波吸收很少的材料，如玻璃、陶瓷、聚四氟乙烯、聚丙烯等。微波加热系统中所用的容器大部分为这类绝缘体材料，微波可透过容器直接作用于溶液，而容器几乎不消耗微波能。

③ 微波介质 微波介质可以吸收微波能而转化为热能，同时被加热。微波容器中的水、溶剂以及有些试样本身吸收微波能，被加热升温，因此加快了样品的前处理速度。

一些材料的 $\tan\delta$ 见表 4-3^[3]。从物质对微波的吸收程度可见，聚四氟乙烯或石英作微波溶样器皿材料是最好的，因为这些材料几乎不吸收微波。水及水溶液是很好的溶剂。

表 4-3 一些材料的 $\tan\delta$ (3000MHz)

材 料	测量温度/℃	$\tan\delta$	材 料	测量温度/℃	$\tan\delta$
水	25	1570.0	尼龙-66	25	128.0
石英	25	0.6	聚氧乙烯	25	55.0
F 66 陶瓷	25	5.5	聚乙烯	25	3.1
磷酸盐玻璃	25	46.0	聚苯乙烯	25	3.0
硼硅酸盐玻璃	25	10.6	聚四氟乙烯	25	1.5
耐热有机玻璃	27	57.0	特氟隆(PFA)	25	1.5

虽然微波能可直接进入样品内部而不需要借助于某些介质的传导，对样品内部直接加热，但微波进入样品内部的深度是有限的。因为微波从样品表面进入样品后，能量不断被吸收并被转化为热能，场强和功率逐渐衰减。样品基体的耗散因子越大，一定频率下微波穿透深度越小。对微波能为透明的物质（如真空），其穿透距离是无限的；对于反射微波的物质（如金属），穿透距离则为零；对于吸收微波的物质（如水），穿透距离则是有限的。样品吸收微波的能力越强，微波能的穿透能力越弱。

样品的组成也会影响微波加热效率。随着温度的上升，大多数有机液体和固体样品的 $\tan\delta$ 增加，许多固体在室温下吸收的微波能很小，但随着温度的上升吸收的微波能迅速增加。传统的加热方法是利用热源与样品间的中间介质将热传