

## 电磁感应式磁化率定性分析装置原理与结构

孙作达<sup>1</sup> 李晓军<sup>2</sup> 余萍<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院分析中心 哈尔滨市 150090)

(2. 黑龙江省肿瘤医院 黑龙江 150040)

(3. 哈尔滨理工大学应用科学学院物理实验中心 哈尔滨市 150001)

**摘要** 介绍一种磁化率定性分析装置,该装置可直接定性分析单组分大分子和同分异构体样品。利用不同分子的磁化率、磁导率、磁滞等磁谱特性不同的特点,将被测样品置于磁场中,通过测量和记录样品所产生附加磁场的互感电动势变化,可以对被测样品作定性分析。分析过程对样品没有破坏性,具有操作简单、直观、不受质量范围限制的优点。

**关键词** 电磁感应 磁化率 磁谱特性 定性分析

## 引言

磁性是一切物质都具有的属性,物质的磁性与原子、离子或分子组成的微观结构有着密切的关系。磁化率是表征物质磁化能力的物理量。磁化率通过居里定律将物质的宏观性质  $\chi_M$  摩尔磁化率与微观性质  $\mu_m$  分子永久磁矩联系起来<sup>[1]</sup>。因此,通过检测物质的磁化率,可以分析物质的分子磁矩和它所包含的未成对电子数的关系,还可以根据未成对电子数判断配键类型。

将磁化率检测技术引入化学定性分析,建立电磁感应式磁化率定性分析方法。通过对一些单组分样品,如同分异构体类、大分子和高分子类、粘多糖和蛋白分子类等样品的分析,表明电磁感应式磁化率定性分析技术具有应用广泛、分析效果直观、操作简单等优点。

传统测定磁化率的方法是古埃(Gouy)磁天平法。其原理是将一个单组分的均匀样品放在磁场  $H$  中,样品分子在磁场的作用下会顺着磁场方向作有序排列,同时产生使样品位移的力<sup>[2]</sup>。

$$\text{即: } k = 2Fh / WH^2$$

式中,  $k$  为磁介质的磁化率;  $h$  表示样品高度距离;  $W$  表示样品的质量;  $H$  表示磁场强度,以上3个量是可以测得的常数;  $F$  表示使样品产生位移的力,可以通过古埃(Gouy)磁天平读取(见图1)。

传统磁化率分析装置的灵敏度较低、重现性差,主要是用于测定铁磁性和顺磁性物质,无法测定弱磁性和抗磁性样品。其结构和原理不适用于分析化学的要求。从2000年开始研究专用于化学定性分析的磁化率分析装置,经过理论探讨和实验研究、研

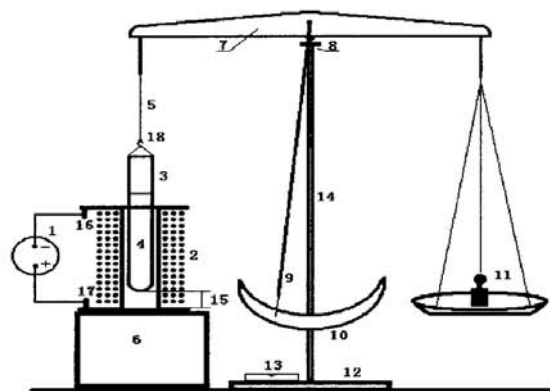


图1 古埃(Gouy)磁天平结构示意图

1. 磁阱直流电源; 2. 磁阱线圈导线; 3. 样品试管; 4. 样品; 5. 悬吊试管连接线; 6. 磁阱底座; 7. 天平悬臂; 8. 天平刀口; 9. 指针; 10. 标尺; 11. 配重臂; 12. 天平底座; 13. 水平标尺; 14. 天平支杆; 15. 样品到磁阱底的距离; 16、17. 磁阱接线柱; 18. 试管吊钩。

制成功磁感应式磁化率定性分析装置。

## 1 磁化效应

根据量子化学理论,磁场可改变原子轨道(电子云)在空间的伸展方向,造成线状光谱的分裂。物质按磁性分为顺磁和抗磁性。在外磁场的作用下,顺磁物质的分子固有磁矩要沿着磁场方向取向;抗磁物质则会产生感应磁矩<sup>[3]</sup>。由于不同样品的分子结构和分子量不同,所以产生的磁化效应也不同。

分子在磁场中会发生磁化。受磁场作用的物质称为磁介质。磁介质磁化强度  $H'$  与外磁场强度  $H''$  成正比<sup>[4]</sup>。

$$H = kH'' \quad (1)$$

式中  $k$  表示单位体积的磁化率。在  $k > 0$  时,磁化率随温度的升高而减小,服从居里-热效应定律, $k > 0$  的物质称为顺磁性物质; $k < 0$  时,与温度

无关,  $\kappa$  为负值的物质称为抗磁性物质。

磁介质内部任意一点受到外磁场作用后所产生的磁场强度  $H$  不同于外磁场强度。因为  $H$  是外磁场强度  $H''$  与磁介质磁化时磁介质自己所产生的附加磁场强度  $H$  叠加的算术和<sup>4</sup>, 即:

$$H = H'' + H$$

$$\text{因为, } H = kH''$$

$$\text{所以, } H = H'' + kH'' = H''(1 + k) = H''\mu$$

$$\mu = 1 + k \quad (2)$$

式中,  $\mu$  表示磁介质的磁导率。公式(2)说明, 磁化率与磁导率有着确定的对应函数关系, 只要能够测定样品磁导率, 就可以通过公式(2)确定该样品磁化率。

分子磁化率与其结构和质量有着密切关系。在结构化学中, 磁化率用摩尔分子磁化率  $x_m$  表示<sup>4</sup>, 即:

$$x_m = kV_m = kM/\rho \quad (3)$$

$$\text{所以, } k = x_m/V_m = x_m\rho/M \quad (4)$$

式中,  $V_m$  表示样品的摩尔分子体积;  $M$  表示样品的摩尔质量;  $\rho$  表示密度;  $k$  表示体积磁化率。

公式(4)说明样品的体积磁化率  $k$  与样品的相对分子量  $M$ 、摩尔磁化率  $x_m$ 、摩尔体积  $V_m$  以及密度  $\rho$  等分子属性具有确定的对应关系。不同单组分样品分子的体积磁化率  $k$  是唯一的、确定性的。

## 2 磁感应式磁化率定性分析装置的结构

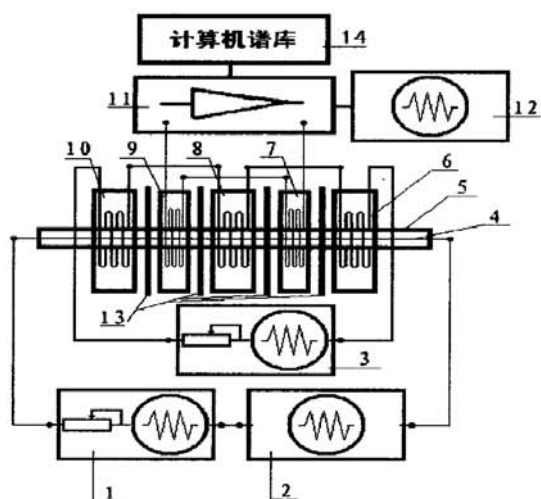


图2 磁感应式磁化率分析装置的原理结构示意图

1 可调节变频加热供电系统; 2 自感电压和温度记录系统; 3 可调节变频电磁供电系统; 4 加热铂丝; 5 高磁阻进样管; 6、8、10 初级电磁线圈; 7、9 次级感应电磁线圈; 11 线性电子放大器; 12 信号输出记录仪; 13 高磁阻垫圈; 14 计算机和分子磁谱谱库系统

磁化率定性分析装置接通电源后装置开始工作(见图2)。记录系统(2)将连续检测记录初级电磁

线圈(6)(8)(10)电压变化和加热铂丝(4)的温度变化。由系统(3)向初级电磁线圈(6)(8)(10)提供频率可调节的脉动电流, 在线圈内产生脉动磁场。在脉动磁场的感应下, 二只次级感应电磁线圈产生互感电动势, 同时三只初级电磁线圈(6)(8)(10)中产生自感电动势。当样品从高磁阻进样管(5)的一侧进入并充满管腔时, 由于不同样品的磁属性(磁化率、磁导率、磁滞特性)不同, 从而改变高磁阻进样管内的磁通量, 进而改变二只次级感应电磁线圈的互感电动势和三只初级电磁线圈的自感电动势, 使原电平产生变化, 同时加热铂丝(4)的温度也将随之发生变化, 通过观察二只次级感应电磁线圈的互感电动势响应值和三只初级电磁线圈自感电动势电压响应值的变化, 以及加热铂丝(4)的温度变化, 可以确定高磁阻进样管内物质的化学性质, 达到定性分析的目的。

磁感应式磁化率定性分析装置应用计算机谱库自动检索觅合技术(样品磁致热效应检测、样品热导检测、瞬间变频的样品磁滞响应检测)为样品的结构分析提供数据支持。

## 3 样品分析举例

用上述装置做以下课题的实验: “鸡蛋保鲜期蛋白质的磁性变化”; “粘多糖 1222 定性分析”; “不同病患人体尿液分析”; “苹果保鲜期果糖氧化过程的分析”; “邻、间、对苯二酚的定性分析与氧化跟踪分析”; “300 万、500 万、800 万分子量的聚丙烯酰胺定性分析”; “氨基酸的定性分析及一级结构探讨”等(以上实验另有论文详述)。下面简单介绍空气、纯水、苯二酚同分异构样品和 300 万、500 万、800 万分子量聚丙烯酰胺大分子样品的分析。

### 3.1 仪器和试剂

磁感应式磁化率定性分析装置、进样管的有效体积 10mL。1/1w 电子天平, 磁力搅拌器, 玻璃容器等。

电导值为 5ms、pH = 7 的纯水, 分析纯对二苯酚、间二苯酚、邻二苯酚试剂, 分析纯 300 万、500 万、800 万分子量的聚丙烯酰胺试剂。

### 3.2 实验方法

用纯水清洗装置的进样管; 将初级电压分别调制成 15V、20V、25V、30V、35V、40V、45V 等 7 个电压挡位, 分别记录空气对应的次级电压值(mV)。在同样的 7 个电压档, 分别记录纯水的次级电压值(mV)。

分别配制 0.9375g/L、1.8750g/L、3.7500g/L、7.5000g/L、15.0000g/L 5 种浓度的对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚溶液。初级电压调制为 30V, 分别检测不同浓度的溶液, 记录对应的次级电压值 (mV)。

分别配制 0.0781g/L、0.1256g/L、0.3125g/L、0.6250g/L、1.2500g/L 等 5 种浓度的 300 万、500 万、800 万分子量聚丙烯酰胺试剂溶液。初级电压 30V。分别检测不同浓度的溶液, 记录对应的次级电压值 (mV)。

### 3.3 分析结果与数据处理

分析结果见表 1~4 (表中数据均为 6 次实验平均值)。

表 1 空气次级电压响应值

初级电压 (V)	15	20	25	30	35	40	45
次级电压 (mV)	220	291	361	429	493	547	589

表 2 纯水次级电压响应值

初级电压 (V)	15	20	25	30	35	40	45
次级电压 (mV)	215	299	380	457	529	595	652

表 3 邻、间、对苯二酚次级电压响应值

样品浓度 (g/L)	对苯二酚	邻苯二酚	间苯二酚
0.9375	1.95	1.93	1.97
1.8750	1.90	1.87	1.97
3.7500	1.87	1.83	1.96
7.5000	1.84	1.78	1.95
15.000	1.79	1.74	1.93

\* (初级电压 30V)

表 4 聚丙烯酰胺次级电压响应值

浓度 (g/L)	300 万	500 万	800 万
0.0781	0.458	0.490	0.512
0.1562	0.480	0.491	0.507
0.3125	0.496	0.489	0.500
0.6250	0.500	0.489	0.502
1.2500	0.502	0.488	0.504

\* (初级电压 30V)

从表 3 可以看出, 虽然邻、间、对苯二酚三种样品的分子量相同, 但是次级电压响应值有明显的差异, 这说明同分异构样品的磁化率不同。从表 4 可以看出, 磁化率分析技术可以分辨几百万分子量的大分子样品, 但样品必须溶于某种溶剂当中。

将样品在不同初级电压下的次级电压响应值以及同一初级电压下不同浓度的次级电压响应值绘制成曲线 (由于篇幅有限未附曲线图)。由曲线可以看出, 任意一种物质的不同初级电压或不同浓度的次级电压所形成的曲线斜率值基本一致。同一浓度不同初级电压与次级电压响应值之比称为“电压斜率值”; 同一初级电压不同浓度与次级电压响应值之比

称为“浓度斜率值”。经过对近百种不同样品的测试, 发现这两种斜率值对于某一单组分样品在同一常数项 E 的条件下是唯一确定的。在应用中, 静态分析常用电压斜率值表示, 动态分析常用浓度斜率值表示。电压斜率值与浓度斜率值计算公式如下:

$$k_v = \frac{y_{vn} - y_{v1}}{x_{vn} - x_{v1}} \quad (10)$$

$$k_r = \frac{y_{rn} - y_{r1}}{x_{rn} - x_{r1}} \quad (11)$$

式 (10) 中,  $k_v$  表示电压斜率值,  $y_{vn}$  表示在某一浓度时的最高初级电压所对应的次级电压响应值 (mV),  $y_{v1}$  表示在同一浓度时的最低初级电压所对应的次级电压响应值 (mV),  $x_{vn}$  表示在同一浓度时的最高初级电压值 (V),  $x_{v1}$  表示在同一浓度时的最低初级电压值 (V)。

公式 (11) 中,  $k_r$  表示浓度斜率值,  $y_{rn}$  表示在某一初级电压时的最高浓度所对应的次级电压响应值 (mV),  $y_{r1}$  表示在同一初级电压时的最低浓度所对应的次级电压响应值 (mV),  $x_{rn}$  表示在同一初级电压时浓度的最高值 (g/L),  $x_{r1}$  表示在同一初级电压时的最低浓度值 (g/L)。

空气、去离子纯水、三种苯二酚同分异构样品、不同分子量的聚丙烯酰胺大分子样品的斜率值 (见表 5), 从表中可以看出: 空气的导磁率最高、纯水次之、苯二酚最低。浓度斜率值出现负数是说表示溶质的导磁率低于溶剂的导磁率。

表 5 浓度斜率值

样品名称	浓度斜率值 (V/mg)	电压斜率值 (mV/V)
空气		71.67
纯水		67.16
邻苯二酚	-0.0135	
对苯二酚	-0.0114	
间苯二酚	-0.0028	
300 万聚丙烯酰胺	0.0375	
500 万聚丙烯酰胺	-0.0017	
800 万聚丙烯酰胺	-0.0068	

## 4 结束语

磁感应式磁化率定性分析装置有如下特点: (1) 属于非破坏性检测, 因此它可以分析短寿命反应中间产物的状态和生命化学物理进程中的激发态以及具有活性的生物分子。分析结果可以直接反映分子的属性, 分析过程简单、确切、直观。(2) “磁属性是一切物质的必有属性”, 因此该分析技术应用广泛、没有质量范围的限定, 可用于单组分大分子样品的分析应用。(3) 在分析异构体的样品时, 定性分析相对困难。一般采用 GC-MS-MS, 通过改变 CID 的条件

辅助定性。因为不同结构样品的相对磁导率、磁化率、磁滞等磁谱特性有明显的区别,因此“磁感应式磁化率化学分析装置”可以理想的定性分析同分异构体样品。(4) $\mu$ -TAS”(微型全分析系统)已成为研究和开发的重点,由于“磁感应式磁化率化学分析装置”是在正常状态下工作,因此使其结构简单微型化是可行的。

#### 参考文献

1 O'handley R C. Modern Magnetic Materials Principle and Ap-

plications. New York :John Wiley & Sons Publishing house. 2000 32~68

2 肖永廉,邓永元,罗新等主编. 电磁学教程,成都:四川大学出版社,1998

3 褚圣麟编著. 原子物理学,北京:高等教育出版社,1979

4 潘道皑,赵成大,郑载兴等主编. 物质结构,北京:高等教育出版社,2002

5 邓存,刘怡春编著. 结构化学基础,北京:高等教育出版社,2001

## Principle and construction of a qualitative analysis apparatus based on electromagnetically induced susceptibility

Sun Zuoda<sup>1</sup> Li Xiaojun<sup>2</sup> Yu Ping<sup>3</sup>

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(2 Heilongjiang Cancer Hospital, Harbin 150040)

(3 Collegof Applied Sciences, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150001)

**Abstract** A novel qualitative analysis apparatus based on electromagnetically induced susceptibility has been designed and its principle and construction are described. The apparatus can perform qualitative analysis of the samples composed of single component macromolecules or isomers directly. The differences of different molecules in magnetic susceptibility, magnetic permeability and magnetic hysteresis are used as basic principles of qualitative analysis. The sample is placed in a magnetic field and the intensity of the induced electromotive force produced by the additional magnetic field of sample is recorded. The analytical process is nondestructive and the method has the advantages of easy to operate and free of mass range limitation.

**Key words** Electromagnetically induced susceptibility Principle and construction Magnetic susceptibility Qualitative analysis

(下接第 64 页)

5 张文德,李彦,郭忠. 聚乙烯醇对锌镉铅溶出增敏作用及应用,分析化学,1999,21(11):1289~1291

6 戴树桂,陈甫华,陈伟琪. 金盘电极同步镀金阳极溶出伏

安法测定天然水中痕量砷,中国环境监测,1995,11(1):1~3

7 王永强,崔玲君. 金膜电极-微分电位溶出法测定谷物中的微量砷,广东微量元素科学,1999,6(1):59~61

## Determination of arsenic in food by differential potentiometric stripping method with gold membrane electrode

Dong Liangfei<sup>1</sup> Gao Yuntao<sup>2</sup> Wang Bihui<sup>2</sup>

(1. Yunnan University of Finance and Economics, Kunming 650221)

(2. School of Chemistry and Bio-Science Yunnan Nationalities University, Kunming 650031)

**Abstract** Objective :To set up a fast method for the determination of trace arsenic in dry food. Method :The sample contained arsenic was nitrated and reduced As(V) to As(III), then As(III) was determined by differential potentiometric stripping method with gold membrane electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Results :A sensitive stripping peaks (dt/dE) (E = -0.19 V) of arsenic ions were obtained, the detection limit of arsenic was 0.1  $\mu$ g/25mL. The method has been applied to determine trace arsenic in dry food with satisfactory results, the RSD (%) was 3.1% ~ 5.6% and the recovery range was 96.2% ~ 108.1%. Conclusion :The proposed analytical method had the advantage of high sensitivity, simplicity, and can be used as a fast method to analyze trace arsenic in dry food.

**Key words** Dry food Arsenic Gold membrane electrode Differential potentiometric stripping method