

# 反相离子对色谱法测定硫脲含量

刘茂玲,冯维春\*,刘丽秀,王立芹,邢 伶,魏 凤

(山东省化工研究院 山东省生物化学工程重点实验室,山东 济南 250014)

**摘要:**采用反相离子对色谱对工业合成的硫脲进行分析,色谱条件为:VP-ODS(岛津)色谱柱;流动相为79.5%水-20%甲醇-0.5%四氢呋喃,内含离子强度为2 mmol/L的磷酸二氢钾和磷酸氢二钾的缓冲溶液,另加0.5 mmol/L的四庚基溴化铵;最佳柱温为30℃;波长为244 nm。实验结果表明,该方法定量准确、方法可靠,同时还能检测出硫脲中的杂质。

**关键词:**硫脲;反相离子对色谱;含量测定

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0176-02

## Determination of thiourea by reverse phase ion-pair chromatography

LIU Mao-ling, FENG Wei-chun\*, LIU Li-xiu, WANG li-qin, XING Ling, WEI Feng

(Chemical Technology Academy of Shandong Province, Shandong Provincial Key Laboratory of Biological Chemical, Jinan 250014, China)

**Abstract:** The reversed phase ion-pair chromatography is used to analyze the synthetic thiourea in this study. The chromatographic conditions are shown as follows: VP-ODS (Shimazu) as chromatographic column, a mixture of water (79.5%) - methanol (20%) - tetrahydrofuran (0.5%) as mobile phase which is composed of a mixture of potassium dihydrogen phosphate and potassium phosphate dibasic with 2 mmol/L of the ionic strength as buffer solution and 0.5 mmol/L of four heptyl bromide, 30℃ of the optimal column temperature and 244 nm of detection wavelength. This method is accurate, reliable, and can detect the impurity in thiourea, having potential popularization value.

**Key words:** thiourea; reverse-phase ion-pair chromatography; determination

硫脲用途的多样性,从而产生了样品种类的多样性,最终也导致了检测方法的多样性,如紫外分光光度法、动力学分光光度法、流动注射分析法<sup>[1]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[2]</sup>、溶出伏安法<sup>[3]</sup>、化学发光法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[5]</sup>等。现行标准有中华人民共和国化工行业标准 HG/T 3454—1999《化学试剂 硫脲》<sup>[6]</sup>和中华人民共和国化工行业标准 HG/T 3266—2002《工业用硫脲》<sup>[7]</sup>,标准均采用化学滴定法<sup>[8-9]</sup>。化学滴定法采用氧化还原法,无法将杂质分离出来,含量易受干扰,特别是硫脲产品含量偏低时,含量测定值更是偏离真实值。有报道用高效液相色谱检测<sup>[10-12]</sup>,以水和乙腈或水和甲醇为流动相,但笔者在实际工作中发现该法峰型容易拖尾,影响定量,而且硫脲里的杂质不宜分离出来。笔者采用反向离子对色谱法对硫脲进行检测,加入离子对试剂后,峰型变得极为对称,而且硫脲里的杂质也能被明显分离出来。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

LC-20AT 高效液相色谱仪(岛津);检测器:SPD-20A 紫外检测器(岛津);电子天平:万分之一

(岛津)。

### 1.2 实验试剂

硫脲对照样品(质量分数为99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产);甲醇(色谱纯,J. T. Baker);四氢呋喃(分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产);磷酸氢二钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产);磷酸二氢钾(分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产);四庚基溴化铵(分析纯, ABCR GmbH & Co. KG 生产);实验用水均为二次去离子水再经石英制备的高纯水。

### 1.3 色谱条件

色谱柱:VP-ODS 150 mm × 4.6 mm, 5 μm(岛津);流动相:79.5%水-20%甲醇-0.5%四氢呋喃,内含离子强度为2 mmol/L的磷酸二氢钾和磷酸氢二钾的缓冲溶液,另加0.5 mmol/L的四庚基溴化铵;柱温为30℃;波长为244 nm;流速为0.8 mL/min;进样量为10 μL。

## 2 样品的测定

### 2.1 对照品溶液的制备

精密称取硫脲对照品60 mg,置于50 mL容量瓶中,加流动相适量,震荡溶解并定容至刻度,摇匀,

收稿日期:2014-08-22

基金项目:山东省政府“泰山学者”建设工程资金项目(ts20130918)

作者简介:刘茂玲(1971-),女,大学,研究员,分析化学,liumaoling@sohu.com;冯维春(1964-),男,硕士,研究员,主要从事医药中间体、高分子材料方面的研究,通讯联系人,lhgyfeng@vip.sina.com。

精密量取 5 mL,置于 25 mL 容量瓶中,用流动相稀释并溶解,定容至刻度。摇匀,即得。

## 2.2 供试品溶液的制备

精密称取硫脲供试品 60 mg,制备方法同 2.1。

## 2.3 测定方法

将配好的样品溶液和对照品溶液分别注入高效液相色谱仪中,根据样品色谱图中的峰面积和对照品中峰面积,采用单点外标法进行定量计算,每种样品平行连续测定 5 次。所得硫脲对照品色谱图如图 1 所示,硫脲样品的色谱图如图 2 所示,计算结果如表 1 所示。

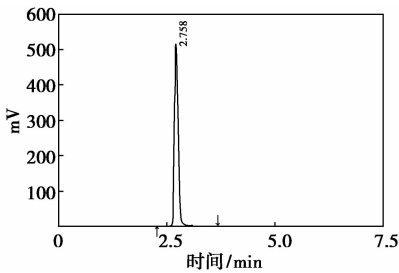


图 1 硫脲对照品色谱图

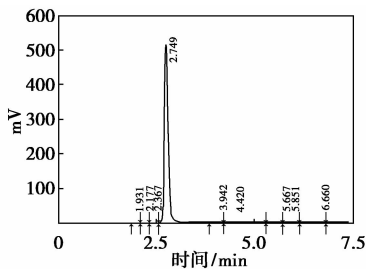


图 2 硫脲样品色谱图

表 1 样品测定及精密度结果

编号	1	2	3	4	5	平均 值/%	RSD/ %
样品质量分数/%	98.23	98.34	98.65	98.42	98.32	98.39	0.16

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 波长的选择

以色谱流动相为介质,在 190 ~ 320 nm 下利用高效液相色谱仪对硫脲进行停泵扫描,最大吸收波长为 244 nm,确定 244 nm 为检测波长。

### 3.2 流动相的选择

#### 3.2.1 离子对试剂的选择

参考文献[12],考察了添加不同离子对试剂,最终确定以 2 mmol/L 的磷酸二氢钾和磷酸氢二钾的水溶液为缓冲溶液,另外选择四庚基溴化铵为离

子对试剂。四庚基溴化铵的浓度应控制在 0.1 ~ 1.0 mol/L 以内。浓度低于 0.5 mol/L,由于亲和力太低,起不到反离子效果;用量超过 1.0 mol/L 时,降低 pH,酸度增加,影响分离。经反复试验,四庚基溴化铵的浓度在 0.5 mmol/L 时, pH 为 6.6 效果最好。

#### 3.2.2 有机溶剂的选择

随着甲醇质量分数的增加,组分的洗脱加快,与甲醇的质量分数基本上呈线性关系,选择甲醇质量分数为 20%。此时保留时间适中,不影响其他杂质的出峰。四氢呋喃属于强洗脱剂,可洗脱强保留组分,经实验证明,在甲醇中加入 0.5% 四氢呋喃,可以改善分离度,使硫脲中的杂质分离出来。

### 3.3 对照品的线性关系考察

精密称定硫脲对照品,用流动相分别配置成不同质量浓度的硫脲溶液,按照上述色谱条件将各质量浓度的试样分别进行色谱检测,测得的各试样的峰面积,建立硫脲工作曲线,如图 3 所示。

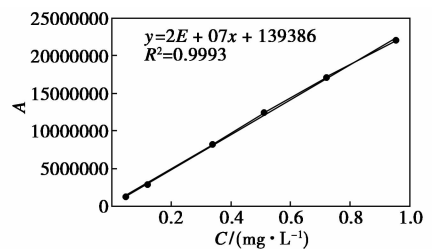


图 3 硫脲工作曲线

从图 3 中可以看出,硫脲在质量浓度在 0.05 ~ 1.00 mg/mL 范围内呈线性关系,其线性回归方程为  $Y = 2E + 07x + 139386$ ,  $R^2 = 0.9993$ ,其线性良好,完全符合定量要求。

### 3.4 准确度的考察

精密称取硫脲对照品 200、300、400、500、600 mg,加入适宜的辅料,配置成 1 000 mg 的产品,其回收率为:回收率 = (测定量 ÷ 加标量) × 100%,结果如表 2 所示。

表 2 准确度考察结果

加标量/%	测定量/%	回收率/%
20.06	19.90	99.20
30.02	29.90	99.60
40.06	39.60	98.85
50.04	49.50	98.92
60.01	59.32	98.85
平均回收率/%		99.08
RSD/%		0.326

法有液相色谱法<sup>[7-8]</sup>、气相色谱法<sup>[9-11]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[12-13]</sup>以及高效液相色谱-质谱联用法<sup>[14-15]</sup>等,且大部分均是针对食品中抗氧化剂的检测,关于食品包装材料中抗氧化剂的检测报道较少。

笔者选择正己烷作萃取剂,对食品包装材料中的抗氧化剂进行超声萃取,通过优化色谱和质谱条件,实现同时测定食品包装材料中的3种抗氧化剂(BHA、BHT、TBHQ),该方法简便、快速、准确、可靠。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

叔丁基羟基茴香醚(BHA,质量分数为99.0%)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT,质量分数为99.5%)、特丁基对苯二酚(TBHQ,质量分数为98.5%),Dr. Ehrenstrofer公司生产;正己烷,色谱纯,Sigma-Aldrich International GMBH公司生产;乙醇,色谱纯,Sigma-Aldrich International GMBH公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,重庆川东化工(基团)有限公司生产;二氯甲烷,分析纯,重庆川东化工(基团)有限公司生产。

Agilent 7890A-5975C气相色谱-质谱仪,美国Agilent科技公司生产;KQ5200型超声波发生器,昆山市超声仪器有限公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱:DB-5MS石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初温60℃,以20℃/min升至280℃,保持1 min;载气(He,纯度≥99.999%),流

速为1.0 mL/min;不分流进样,进样量为1.0 μL;进样口温度为250℃。

#### 1.2.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电子能量为70 eV;传输线温度为280℃,离子源温度为230℃,四级杆温度为150℃;选择离子(SIM)监测方式,溶剂延迟4 min。化合物保留时间、定性/定量离子如表1所示。

表1 3种抗氧化剂的基本信息

名称	保留时间/min	分子式	特征离子		
			定性离子	丰度比	定量离子
BHA	6.997	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	165.0:137.0:	100.0:59.4:	165.0
			180.1:91.0	52.8:10.7	
BHT	7.105	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	205.2:220.2:	100.0:25.1:	205.2
			57.0:145.1	6.1:145.0	
TBHQ	7.451	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	151.0:123.0:	100.0:83.6:	151.0
			166.0:207.0	51.5:4.0	

#### 1.2.3 标准溶液配制

准确称取叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)各0.010 0、0.010 0 g和0.020 0 g(精确到0.000 1 g),用正己烷溶解并定容至10 mL,摇匀后作为混合标准储备液。再依次用正己烷稀释成0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 μg/mL系列混合标准使用液(TBHQ系列标准使用液的质量浓度则依次为1.0、2.0、10.0、20.0、40.0 μg/mL),按气相色谱条件和质谱条件进行测定,3种抗氧化剂的色谱图如图1所示。

(上接第177页)

从表3可以看出,方法准确度良好。该方法准确可靠,很好的检测出硫脲的含量,不受杂质干扰,对硫脲的工业生产有重要指导作用。

### 参考文献

- [1] Abdalla M A, Al-Swaidan H M. Iodimetric determination of iodate, bromate, hypochlorite, ascorbic acid, and thiourea using flow-injection amperometry[J]. *Analyst*, 1989, 114:583-586.
- [2] Zhou L, Cai H, Li Y. Atomic absorption spectrometric determination of thiourea[J]. *Physical and Chemical Test: Chemical Analysis*, 1990, 26:293-295.
- [3] Budnikov G K, Kargina O Y, Vedernikova E Y. Voltammetric method for determining thiourea[J]. *Izobreteniya*, 1992, 44, 143-144.
- [4] He Z, Yuan D, Luo Q, et al. Studies on thiourea and its derivatives by chemiluminescence analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1994, 13:33-36.

- [5] 谭炯,朱刚,李晖.离子色谱法测定水样中硫脲[J].西南民族大学学报:自然科学版,2001,27(3):336-337.
- [6] 江莉,卫文红. HG/T 3454-1999《化学试剂 硫脲》[S].北京:化学工业出版社,2000-06-01.
- [7] 楼霏,顾顺兴, HG/T 3266-2002《工业用硫脲》[S].北京:化学工业出版社,2003-06-01.
- [8] 陈耀祖,杜棣华.有机微量定量分析[M].北京:科学出版社,1978.
- [9] Prokopios Kofos, Michael Sofoniou, Anastasios Voulgaropoulos. Indirect determination of thionic compounds by nephelometric determination of barium sulfate[J]. *Mikrochim Acta [Wien]*, 1989, 1:403-405.
- [10] 曹靖丽,王璐,苏钟壁.高效液相色谱法测定食品添加剂中硫脲[J].理化检验-化学分册,2012,48(4):484-485.
- [11] 李小亭,王继坤,赵志磊.高效液相色谱法测定小麦粉中硫脲的含量[J].分析检测,2009,(4):315-317.
- [12] 庞秀言,孙汉文,王婷.双波长倍增示差法测定硫氰酸铵同分异构体[J].光谱学与光谱分析,2003,(2):147-148. ■