

Doi: 10.20062/j.cnki.CN 37-1453/N.2024.03.008

# 高效液相色谱测定环境水样中的 硫脲与二氧化硫脲

张媛媛<sup>1</sup>, 汤宽厚<sup>2</sup>, 张新宇<sup>3</sup>, 刘军深<sup>3</sup>, 张升晓<sup>3</sup>

(1.山东省生态环境监测中心, 山东 烟台 264000; 2.烟台市环境监控中心, 山东 烟台 264003;  
3.鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

**摘要:** 本文旨在建立一种基于高效液相色谱法同时测定环境水样中硫脲与二氧化硫脲含量的方法。对色谱条件进行了优化, 流动相为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的乙腈-水(体积比 5:95), 二极管阵列检测器进行变波长测定, 硫脲与二氧化硫脲检测波长分别为 237.3 与 271.1 nm。采用外标法进行定量, 硫脲在浓度范围为  $0 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二氧化硫脲在浓度范围  $0 \sim 50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  建立了标准曲线, 其线性关系良好, 线性相关系数高于 0.999。采用本方法对采集的地表水和自来水进行分离测定, 硫脲和二氧化硫脲的检测限分别为  $0.01$  和  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 定量限分别为  $0.03$  和  $0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加标水样品中硫脲与二氧化硫脲的回收率均超过 94.9%, 各平行样品的 RSD 在 0.2%~1.2% 之间, 表明该方法结果准确、稳定可靠, 能够满足环境水样的测定需求。

**关键词:** 硫脲; 二氧化硫脲; 高效液相色谱法; 环境水样

**中图分类号:** O657.72; X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2024)03-0248-05

硫脲和二氧化硫脲是两种常见的化合物, 工业上二氧化硫脲是通过硫脲氧化制得, 二者在橡胶工业、印染行业、医药领域、化工合成等领域应用广泛<sup>[1-4]</sup>。硫脲和二氧化硫脲在制造和使用的过程中进入环境水体, 会造成环境污染, 危害人体健康。硫脲和二氧化硫脲均具有刺激性, 如果皮肤直接接触会出现瘙痒、发红等症状; 吸入过量, 会出现呼吸急促、头晕、恶心等不适症状; 误入眼中会出现眼部刺激、疼痛等症状, 严重时可能导致视力受损, 并且二氧化硫脲可能对人类卵子和精子的形成和发育产生抑制作用<sup>[5-9]</sup>。因此, 建立合适的分析方法监控环境水体中的硫脲和二氧化硫脲对保护滨海环境生态, 维护人民的身体健康具有至关重要的意义。

目前测定硫脲和二氧化硫脲的方法包括离子色谱法、电化学法、荧光光谱法、液相色谱法、质谱法等<sup>[10-11]</sup>。Ansari 等<sup>[12]</sup>用镍离子取代的二氧化铈纳米颗粒构建了电化学传感器用于高灵敏检测硫脲。刘茂玲等<sup>[13]</sup>采用反相离子对色谱法检测

水样中的硫脲。樊雪梅等<sup>[14]</sup>采用流动注射-化学发光法来测定硫脲。高效液相色谱<sup>[15-16]</sup>及高效液相色谱-串联质谱<sup>[17]</sup>也被用于测定小麦粉及其制品中的硫脲含量。余倩等<sup>[18]</sup>采用荧光光谱法测定二氧化硫脲。王莉等<sup>[19]</sup>建立了基于超高效液相色谱测定米粉中的二氧化硫脲的方法。汪辉等<sup>[20]</sup>建立了固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定莲蓉馅料中的二氧化硫脲。这些方法能够有效地测定水样和食品中的硫脲和二氧化硫脲, 然而也存在基质干扰、灵敏度不高、设备昂贵等问题, 并且实际样品中有可能同时存在这两种成分, 目前还没有文献报道同时分析硫脲和二氧化硫脲的方法。高效液相色谱法具有分离效率高、灵敏度高、操作简便等优点, 能够实现复杂基质中目标物的分离和测定。该研究提出以液相色谱法同时测定环境水样中的硫脲和二氧化硫脲, 并对流动相、测定波长等色谱条件进行了优化。用本方法测定采集的水样中的硫脲和二氧化硫脲并进行加标回收实验, 证实了该方法的可靠性。

收稿日期: 2023-09-05; 修回日期: 2023-11-27

基金项目: 烟台市科技创新发展计划战略研究类项目(2023ZLYJ118); 烟台市科技创新发展计划校地融合项目(2022XDRH009)

通信作者简介: 张升晓(1977—), 男, 副教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为环境分析。E-mail: lduzss@ldu.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

高效液相色谱仪, UltiMate 3000, 美国赛默飞世尔科技有限公司; TG16G 台式高速离心机, 湖南凯达科学仪器有限公司。

硫脲标准品, 纯度 $\geq 99\%$ , 廊坊鹏彩精细化工有限公司; 二氧化硫脲标准品, 纯度 $\geq 99\%$ , 由烟台达斯特克化工公司友情提供; 乙腈, HPLC 级, 福州奥研实验器材有限公司; 超纯水采用 ULUPURE 纯水系统制备, 四川优普超纯科技有限公司。湖水取自鲁东大学校内的乳子湖, 自来水取自实验室。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

准确称取硫脲与二氧化硫脲标准品 0.250 0 g 于 250 mL 容量瓶中, 加纯水溶解定容后得到  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫脲与二氧化硫脲标准储备液。用超纯水逐级稀释标准储备液得到硫脲与二氧化硫脲的标准溶液。将标准溶液进液相色谱测定, 建立标准曲线。

#### 1.2.2 环境水样品前处理

取湖水样品与自来水样品置于离心管  $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心, 取上层清液进液相色谱测定其硫脲和二氧化硫脲含量, 并在湖水和自来水样品中进行加标实验, 测定加标样品中硫脲和二

氧化硫脲含量, 计算其加标回收率。

#### 1.2.3 仪器条件

色谱柱: Thermo Acclaim™ 120 C18 柱 ( $5 \mu\text{m}$ ,  $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ); 流动相: 乙腈-纯水 (体积比 5:95), 等度洗脱, 流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 柱温:  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 进样量:  $20 \mu\text{L}$ ; 程序设定为变波长检测, 进样后二极管阵列检测器设为二氧化硫脲检测波长 ( $271.1 \text{ nm}$ ) 2.90 min 时变换到硫脲的检测波长 ( $237.3 \text{ nm}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

#### 2.1.1 出峰顺序和检测波长的确定

通过稀释硫脲与二氧化硫脲的储备液, 配制  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫脲和  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的二氧化硫脲标准溶液, 将两种标准液分别进液相色谱仪测定, 得到的谱图如图 1(a) 所示, 在乙腈-水为流动相的体系中, 硫脲的保留时间要长于二氧化硫脲的保留时间, 因此当两种物质的混标进行液相色谱测定时, 二氧化硫脲先出峰, 硫脲后出峰。

从谱图中提取 190~400 nm 范围内的吸光度数据, 绘制成吸收曲线, 如图 1(b) 所示。硫脲与二氧化硫脲在波长为 200 nm 附近均有一个比较高的吸收峰, 但由于接近真空紫外区, 很容易被干扰, 不能选为测定波长。因此选择第二吸收峰为检测波长, 硫脲和二氧化硫脲分别为 237.3 和 271.1 nm。

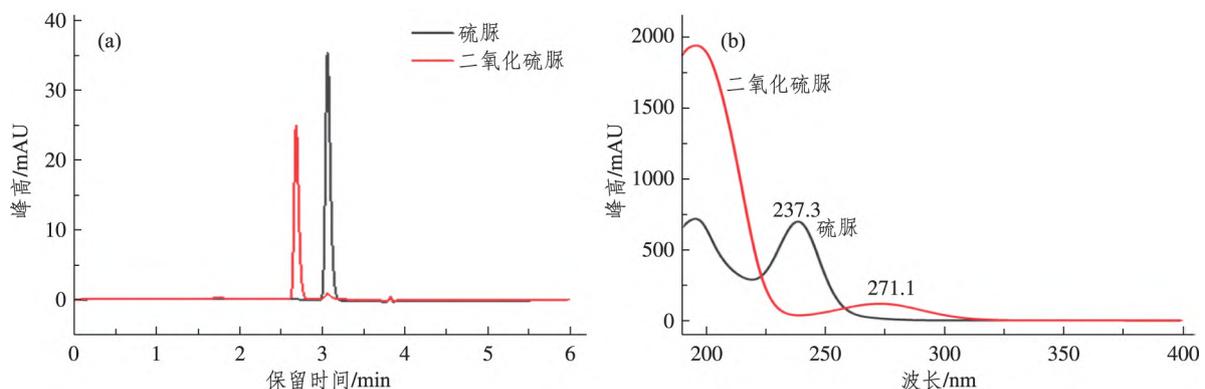


图 1 二氧化硫脲与硫脲标液的色谱图 (a) 和紫外吸收光谱图 (b)

Fig.1 Chromatogram (a) and ultraviolet absorption spectra (b) of thiourea dioxide and thiourea

#### 2.1.2 流动相的选择

反相液相色谱常用的流动相一般为甲醇-水或者乙腈-水体系, 实验中采用甲醇-水做流动相

时, 得到的谱图峰型较差, 出现了拖尾现象, 因此选用洗脱能力强的乙腈-水体系做流动相。流动相中乙腈和水的比例影响目标分析物的保留时

间和分离度,因此改变乙腈和水的比例,将硫脲( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和二氧化硫脲( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的混合标准品进行液相色谱测定,其色谱图如图2所示。由图2可以看出,以乙腈-水做流动相,两种分析物的峰型良好,随着水比例的增加,保留时间逐渐加长,峰宽并没有明显变化,两组分的分离度变好,考虑到实际的水样品的复杂基质,可能会含有干扰测定的成分,因此最终选定分离效果最好的乙腈-水(体积比5:95)作为流动相。因为硫脲和二氧化硫脲两组分的检测波长不同,因此在设定测定程序时采用变波长测定。根据色谱图,将改变波长的时间设置为2.90 min,2.90 min前为二氧化硫脲检测波长( $271.1 \text{ nm}$ ),其后为硫脲检测波长( $237.3 \text{ nm}$ )。

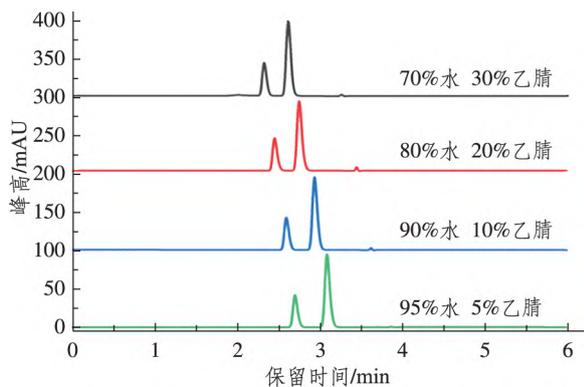


图2 不同流动相条件下二氧化硫脲与硫脲混合标准品的色谱图

Fig.2 Chromatograms of thiourea dioxide and thiourea under different mobile phase

## 2.2 标准曲线建立

用超纯水稀释二氧化硫脲和硫脲的标准储备液配制5个混合标准溶液,混标中硫脲与二氧化硫脲质量浓度分别为 $0.1, 0.5, 1, 2, 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $1, 5, 10, 20, 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,将其按照浓度由低到高的顺序依次进液相色谱测定。再分别以硫脲与二氧化硫脲的质量浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )为横坐标,峰面积( $\text{mAU} \cdot \text{min}^{-1}$ )为纵坐标,绘制标准曲线(图3)进行线性回归分析,得到的回归方程分别为,硫脲: $Y = 2.88674X + 0.0323$ ,二氧化硫脲为: $Y = 0.07255X + 0.01029$ ,线性相关系数高于0.999,表明硫脲在 $0.1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,二氧化硫脲在 $0 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内线性良好。

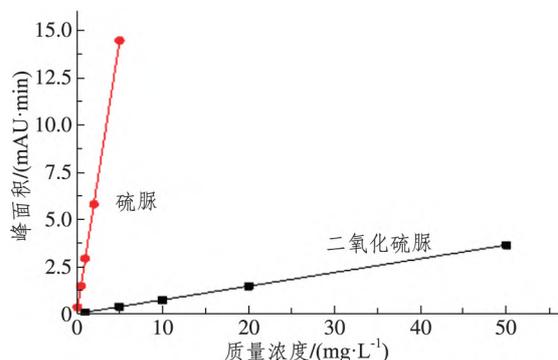


图3 硫脲与二氧化硫脲检测的标准曲线

Fig.3 Calibration curves of the determination of thiourea and thiourea dioxide

## 2.3 环境水样的测定与加标回收

按照前面建立的方法对湖水样品与自来水样品进行处理与测定,结果显示所有样品的硫脲与二氧化硫脲含量都低于检出限,即未检出硫脲与二氧化硫脲。以空白的实际水样进液相色谱测定,以3倍信噪比( $S/N=3$ )相当的含量为检出限,10倍信噪比( $S/N=10$ )相当的含量为定量限,计算出硫脲和二氧化硫脲的检出限分别为 $0.01$ 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,定量限为 $0.03$ 和 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对湖水样品与自来水样品进行加标回收实验,低浓度加标为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 二氧化硫脲,高浓度加标为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫脲和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 二氧化硫脲。加标的样品离心后进液相色谱测定,每个样品平行测定6次,测定结果计算其相对标准偏差(RSD)考察其精密度。典型的湖水和自来水及其加标样品的测定谱图如图4所示。由图4可以看出,测定两种水样中硫脲和二氧化硫脲的色谱图良好,能很好地实现跟样品中杂质的分离。各样品测定浓度、相对标准偏差及加标回收率如表1所示,湖水样品中硫脲的加标回收率为95.2%和98.0%,二氧化硫脲的加标回收率为94.9%和96.7%,自来水样品中硫脲的加标回收率为96.0%和99.1%,二氧化硫脲的加标回收率为96.3%和95.4%,各平行样品的RSD在0.2%~1.2%之间,加标回收率和精密度较高,能够满足环境水样中同时测定硫脲和二氧化硫脲的要求。

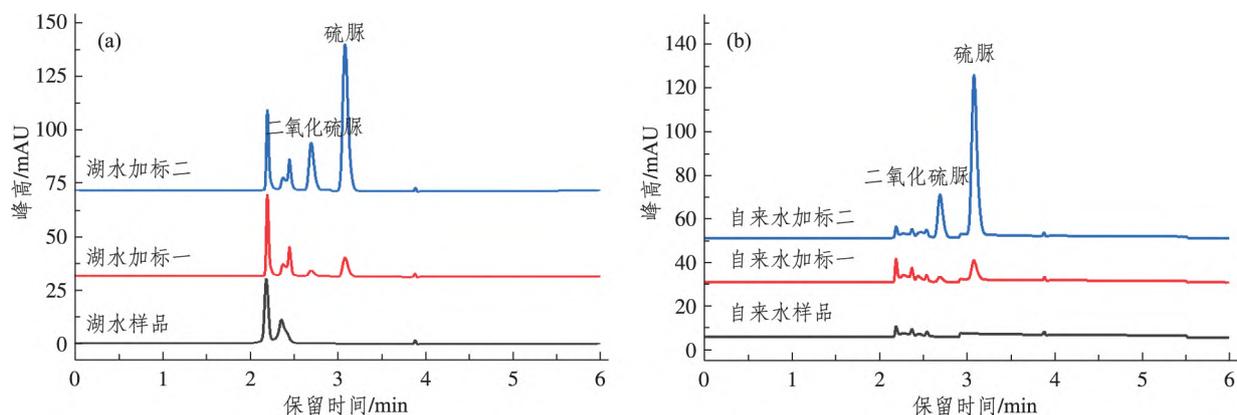


图4 湖水(a)和自来水(b)样品及加标样品色谱图

Fig.4 Chromatograms of lake water (a) and tap water (b) samples and corresponding spiked samples

表1 环境水样品测定结果及加标回收结果

Tab.1 Determination results of environmental water samples and corresponding recovery results of samples spiked with standard solution

样品	湖水			自来水		
	1	2	3	4	5	6
硫脲加标 / (mg · L <sup>-1</sup> )	0	0.2	2	0	0.2	2
硫脲质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	0	0.196	1.934	0	0.192	1.982
硫脲加标回收率 / %	—	98.0	95.2	—	96.0	99.1
硫脲 RSD / %	—	1.2	0.4	—	1.0	0.3
二氧化硫脲加标 / (mg · L <sup>-1</sup> )	0	2	20	0	2	20
二氧化硫脲质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	0	1.934	18.98	0	1.925	19.07
二氧化硫脲加标回收率 / %	—	96.7	94.9	—	96.3	95.4
二氧化硫脲 RSD / %	—	0.9	0.3	—	0.7	0.2

### 3 结论

本研究建立了液相色谱同时测定环境水样中硫脲和二氧化硫脲的方法,优化了检测波长、流动相等色谱条件,建立的标准曲线线性良好。以建立的方法测定湖水和自来水中硫脲和二氧化硫脲的含量,并进行了加标回收实验,具有良好的加标回收率和精密度,表明该方法能够较为准确、稳定的测试环境水样中的硫脲和二氧化硫脲含量,这对于环境中该类物质的污染监控具有重要的意义。

#### 参考文献:

- [1] 曹靖丽,王璐,苏钟壁,等.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.
- [2] 汤威,赵瑜,杨华武,等.亲水作用色谱法测定食品及烟用香料中的硫脲[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1692-1697.
- [3] 徐萍萍,赵传华,董捷.离子色谱法测定硫脲中的钙

离子[J].中国无机分析化学,2013,3(3):74-76.

- [4] 张烁,苗虹,赵云峰,等.分散固相萃取-离子排斥色谱法测定食品馅料中的二氧化硫脲[J].中国食品添加剂,2015,134(4):91-94.
- [5] 汪辉,曾习文,常晓途,等.固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定莲蓉馅料中的二氧化硫脲[J].色谱,2014,32(1):21-25.
- [6] HU Q, CHEN S C, CHEN F. Determination of thiourea by terbium (III) /prulifloxacin sensitized potassium permanganate-sulfite chemiluminescence with quenching method[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 264: 120332.
- [7] 王孝镭.废水中二氧化硫脲的分光光度法测定[J].分析化学,1996,4(9):63-69.
- [8] 侍冬阳.米面及制品中二氧化硫脲的检测分析[J].食品安全导刊,2021,5(9):127-128.
- [9] 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.
- [10] JIANG H A, WANG B H, TANG R Y, et al. Inhibition to dual enzyme-like activities of Ag/CeO<sub>2</sub> nanozymes

- for the detection of thiourea [J]. *Microchemical Journal* 2023 ,185: 108251.
- [11] 彭名军,宋安华,刘冬豪,等.亲水性色谱柱高效液相色谱法测定米面及制品中的二氧化硫脲[J].*食品安全质量检测学报* 2018 ,9( 13) : 3434-3440.
- [12] ANSARI A A ,ALAM M. Nickel-ion-substituted ceria nanoparticles-based electrochemical sensor for sensitive detection of thiourea [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2021 ,32: 23266-23274.
- [13] 刘茂玲,冯维春,刘丽秀,等.反相离子对色谱法测定硫脲含量[J].*现代化工* 2015 ,35( 2) : 176-187.
- [14] 樊雪梅,王书民,苏智魁,等.流动注射化学发光法测定硫脲[J].*分析试验室* 2011 ,30( 9) : 82-84.
- [15] 王邱,何海彤,李锦清,等.高效液相色谱法对小麦粉及其制品中硫脲的测定[J].*粮油食品科技* , 2022 ,30( 6) : 1007-7561.
- [16] 丁一,薛霞,卢兰香,等.通过式固相萃取-高效液相色谱法测定小麦粉及面粉处理剂中的硫脲[J].*中国食品卫生杂志* 2022 ,34( 4) : 750-754.
- [17] 王妍,李志刚,赵文涛,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定小麦粉中硫脲、曲酸、噻苯咪唑、噻二唑、四环素[J].*食品科学* 2021 ,42( 22) : 324-330.
- [18] 余倩,毕明芳,沈丽斯,等.荧光光谱法测定二氧化硫脲[J].*理化检验(化学分册)* ,2015 ,51( 2) : 142-145.
- [19] 王莉,吴玉奎,陈立伟,等.超高效液相色谱法测定米粉中的二氧化硫脲[J].*食品安全质量检测学报* , 2014 ,5( 5) : 1507-1511.
- [20] 汪辉,曾习文,常晓途,等.固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定莲蓉馅料中的二氧化硫脲[J].*色谱* , 2014 ,32( 1) : 21-25.

## Determination of Thiourea and Thiourea Dioxide in Environmental Water Sample by High Performance Liquid Chromatography

ZHANG Yuanyuan<sup>1</sup> , TANG Kuanhou<sup>2</sup> , ZHANG Xinyu<sup>3</sup> , LIU Junshen<sup>3</sup> , ZHANG Shengxiao<sup>3</sup>

( 1. Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province , Yantai 264000 , China;

2. Environmental Monitoring Center of Yantai , Yantai 264003 , China;

3. School of Chemistry and Materials Science , Ludong University , Yantai 264039 , China)

**Abstract:** This work aims to develop a method based on high performance liquid chromatography ( HPLC) for determination of thiourea and thiourea dioxide simultaneously in environmental water sample. The chromatographic conditions are optimized and mobile phase is 1 mL · min<sup>-1</sup> of acetonitrile-pure water solution ( 5 : 95 , V/V) . Diode array detector is used and the wave length varies with time and the detection wave lengths of thiourea and thiourea dioxide are set at 237.3 and 271.1 nm , respectively. The external standard method is used for quantitative analysis and the standard curves have been established for thiourea ( 0 ~ 5.0 mg · L<sup>-1</sup>) and thiourea dioxide ( 0 ~ 50.0 mg · L<sup>-1</sup>) exhibiting good linearity with correlation coefficients over 0.999. The collected surface water and tap water samples are centrifuged and the supernatants are injected into a HPLC system for analysis. Detection limits of thiourea and thiourea are 0.01 and 0.1 mg · L<sup>-1</sup> and limits of quantification are 0.03 and 0.33 mg · L<sup>-1</sup> , respectively. The recoveries of water samples spiked with thiourea and thiourea dioxide are all over 94.9% with RSD ranging from 0.2% to 1.2% , indicating accuracy , stability and reliability of the method , which will meet the requirement of environmental water analysis.

**Keywords:** thiourea; thiourea dioxide; high performance liquid chromatography; environmental water sample

( 责任编辑 李维卫)