

# HPLC 电化学检测法测定制药厂 废水中硫脲和硫

徐金瑞 辛梅华

(应用化学系)

**摘要** 本文建立了反相离子对液相色谱-电化学检测法同时测定制药厂废水中的硫脲和硫。流动相为 10% 甲醇 + 2.0 mmol/L 四丁基溴化铵 (TBABr) + 0.02 mmol/L EDTA · 2Na + 0.01 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液 (pH 5.5), 流速为 1 ml/min, 柱温 40 °C, 检测电位 +0.5 V (vs, Ag/AgCl)。工作曲线的线性范围是 0—120  $\mu\text{g/ml}$ , 检出限为硫脲 18  $\mu\text{g/L}$ 、硫 1.5  $\mu\text{g/L}$ 。样品测定的回收率在 97—104% 范围内。

**关键词** 反相离子对液相色谱, 电化学检测, 硫脲, 硫

## 0 引言

硫脲有致癌性, 因此, 对工业废水中硫脲的测定具有实际意义。目前, 电化学测定硫脲的方法主要有示波极谱法<sup>[1]</sup>、脉冲极谱法<sup>[2]</sup>, 但  $\text{S}^{2-}$  严重干扰测定。为了消除  $\text{S}^{2-}$  的干扰, 边归国<sup>[3]</sup>把试液 pH 调至  $\leq 4$ , 加热通氮除气后利用阴极溶出伏安法测定了硫脲; 徐金瑞等人<sup>[4]</sup>在碱性底液中加入适量  $\text{Cu(I)}$  后, 直接用二次导数阴极溶出伏安法测定了硫脲, 但二者操作繁琐,  $\text{S}^{2-}$  含量较高时干扰仍难以消除。本文采用高效液相色谱法, 以含有甲醇和对离子试剂的磷酸盐缓冲溶液作流动相, 检测电位为 +0.5 V (vs, Ag/AgCl) 同时测定了制药厂废水中的硫脲和  $\text{S}^{2-}$ 。方法简便快速、灵敏度高、选择性好、线性范围宽。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

(1) 日本岛津高效液相色谱仪 LC-6A 系列附 SIL-6A 自动进样器, L-ECD-6A 电化学检测器 (安培型, 玻碳为工作电极, 参比电极为 Ag/AgCl), C-R3A 数据处理装置。

本文 1992-01-07 收到。

(2)色谱柱:Shim-pack CLC-ODS(6mmID×15cm,5 $\mu$ m).

(3)pHS-2 型酸度计(上海产).

## 1.2 试剂

(1)标准溶液:用硫脲(A·R)、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O(A·R)分别配成1mg/ml的硫脲、S<sup>2-</sup>贮备液,日配一次,用时稀释至所需浓度.

(2)流动相:在0.04mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲溶液中,加入2.0mmol/L 四丁基溴化铵(TBABr,A·R),0.025mmol/L EDTA·2Na(A·R),用0.5mol/L NaOH调pH至5.5,加入10%甲醇,搅匀,0.45 $\mu$ m漏斗过滤、除气.

(3)其它试剂均在分析纯以上.

(4)水为二次蒸馏水.

## 1.3 实验方法

调节流动相的流速为1ml/min柱温40℃,检测电位+0.5V(vs,Ag/AgCl),衰减置于7,试液进样量20 $\mu$ l,以峰高定量.如试液待测硫脲和S<sup>2-</sup>含量过高,可用水稀释后再测定.

# 2 结果与讨论

## 2.1 色谱工作条件的选择

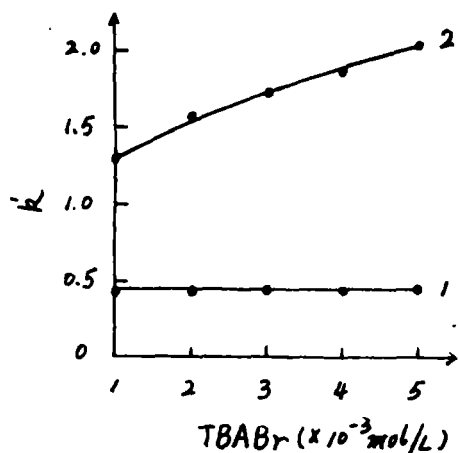
2.1.1 检测电位选择 以10%甲醇/pH5.5 0.04mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲溶液(含TBABr 2.0mmol/L、EDTA·2Na 0.025mmol/L)作流动相,在+0.1—+0.5V电位范围中以间隔0.1V改变电位.结果表明随电位增加硫脲、S<sup>2-</sup>峰高增大,但超过+0.5V,S<sup>2-</sup>分裂成多峰,本实验选+0.5V作为检测的工作电位.

2.1.2 对离子试剂用量对色谱分离的影响 在流动相内加入TBABr作为对离子试剂,与S<sup>2-</sup>生成中性离子对,然后用反相柱ODS分离硫脲和S<sup>2-</sup>.图1是硫脲、S<sup>2-</sup>的容量因子 $k'$ 随TBABr浓度变化关系图.由图1可见,TBABr浓度增加,S<sup>2-</sup>的容量因子增大,分离效果好.但浓度过大,由于基体溴的影响,会导致色谱峰的分裂,本文选择2.0mmol/L TBABr进行分析,足以使硫脲和S<sup>2-</sup>的色谱峰完全分离.

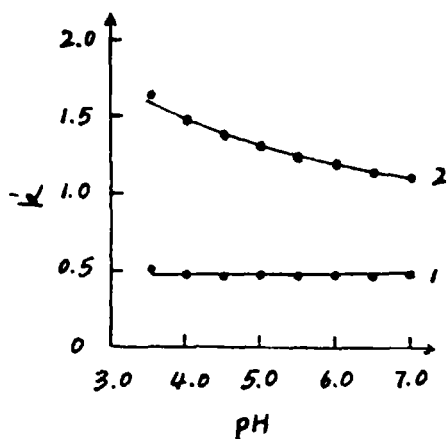
2.1.3 流动相pH值对色谱分离的影响 流动相pH值直接影响溶质、试剂的离解平衡和疏水性,是决定保留和检测机理的重要因素<sup>[5]</sup>.在上述实验条件下,用0.5mol/L NaOH调节流动相的pH值,试验了流动相pH对容量因子 $k'$ 的影响如图2所示.可见,随着pH增大,S<sup>2-</sup>的容量因子减小,pH值在3.5—6.0之间,硫脲、S<sup>2-</sup>的分离效果好.但考虑到以硅胶为基体的填料,pH太大或太小,都会影响填料的稳定性,本文选择pH5.5进行实验.此外,鉴于电化学分析通常要求离子强度维持在0.01—0.1mol/L水平<sup>[6]</sup>,本实验选择NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>浓度为0.04mol/L.

2.1.4 甲醇含量对色谱分离的影响 有机改性剂使流动相更易接近固定相和减少保留时间.图3为甲醇含量对色谱分离的影响,可见,随着甲醇浓度增大,溶质的保留值减小,且保留值越大的组分受甲醇浓度变化影响越大,从分析时间和分离度考虑,本文可选择甲醇含量为10%.

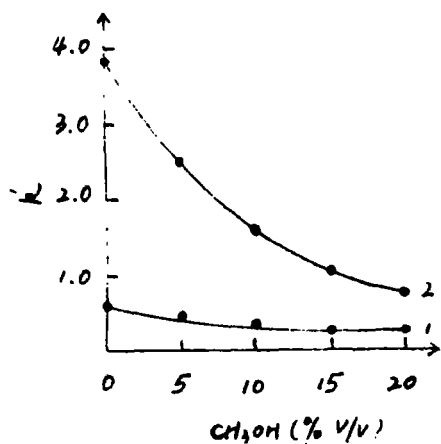
根据以上实验,硫脲和S<sup>2-</sup>的最佳色谱分离和电化学检测的条件是:2.0mmol/L TBABr + 0.04mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.025mmol/L EDTA·2Na + 10% CH<sub>3</sub>OH(pH5.5),柱温40℃,流

图 1 TBABr 浓度对  $k'$  的影响

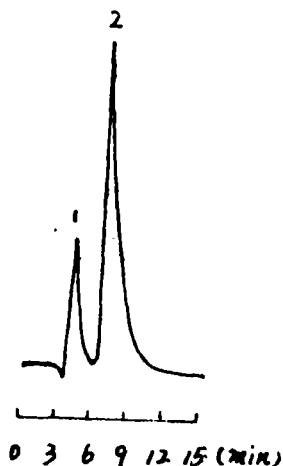
流动相: 1. 0—5. 0mmol/L TBABr+0. 025 mmol/L EDTA · 2Na+0. 04mmol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , +10%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pH5. 5  
流速: 1. 0ml/min; 柱温: 40℃; 电位: +0. 5V; 衰减: 7;  
样量: 20 $\mu\text{l}$ . 其中曲线 1 为  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 曲线 2 为  $\text{S}^{2-}$

图 2 流动相 pH 对  $k'$  的影响

流动相: 2. 0mmol/L TBABr+0. 025 mmol/L EDTA · 2Na+0. 04mmol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , +10%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pH3. 0—7. 0;  
其它条件同图 1. 图 2 中, 曲线 1 为  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 曲线 2 为  $\text{S}^{2-}$

图 3 甲醇用量对  $k'$  的影响

流动相: 2. 0mmol/L TBABr+0. 04mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , +0. 025 mmol/L EDTA · 2Na+(10—20)%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pH5. 5;  
其它条件同图 1. 图中, 1 为  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ; 2 为  $\text{S}^{2-}$

图 4  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 、 $\text{S}^{2-}$  的色谱图

1 为  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ; 2 为  $\text{S}^{2-}$

动相流速为 1ml/min,进样量 20μl,衰减 7,检测器的电位为+0.5V(vs,Ag/AgCl)。采用这些实验条件测得的硫脲、S<sup>2-</sup>的标准色谱图如图 4,可见,两组分在 15min 内就可以同时得到分离和测定。

## 2.2 工作曲线的线性范围及检测限

图 5 是根据上述选定的最佳色谱条件对硫脲、S<sup>2-</sup>的一系列标准进行测定的结果。由图可见,硫脲、S<sup>2-</sup>在 0-120μg/ml 范围内有良好的线性关系且通过原点,其检测限(S/N=2)分别为 18μg/L 和 1.5μg/L,对含硫脲、S<sup>2-</sup>分别为 80μg/ml、40μg/ml 的混和标准溶液进行 10 次测定,结果的相对标准偏差分别为 0.85%和 0.36%。

## 2.3 干扰离子测定

在含等量硫脲、S<sup>2-</sup>的混和试液中分别加入各种阴离子进行干扰测定,结果表明,1000 倍的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>及 500 倍的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>不干扰测定。

## 2.4 样品分析及回收率

取制药厂废水,用 0.45μm 漏斗过滤,按上述最佳实验条件直接进样分析,外标法定量,结果如表 1,样品回收率在 97-104%范围内。

表 1 制药厂废水测定

样 品	测定成分	测得量 (μg/ml)	添加量 (μg/ml)	测得总量 (μg/ml)	回收量 (μg/ml)	回收率 (%)
1 <sup>#</sup>	硫脲	0.1856	2	2.1336	1.18	97.4
	S <sup>2-</sup>	0.0200	2	1.9900	1.970	98.5
2 <sup>#</sup>	硫脲	0.2567	2	2.3367	2.080	104
	S <sup>2-</sup>	0.0276	2	2.0876	2.060	103
3 <sup>#</sup>	硫脲	0.1369	2	2.1309	1.994	99.7
	S <sup>2-</sup>	0.0184	2	2.0384	2.020	101

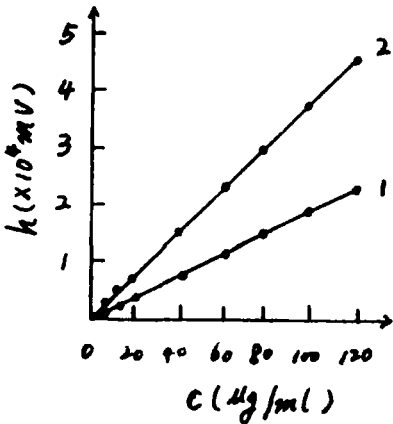


图 5 线性关系曲线  
1 为(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS; 2 为 S<sup>2-</sup>

## 参 考 文 献

- [1] 马逸龙等,单扫描示波极谱法测定微量硫脲,分析化学,12,12(1984),1067-1070.
- [2] Smith,M. K. ,etal. ,*Anal. chem.* ,49(1977),2310.
- [3] 边归国,阴极溶出伏安法测定农药厂废水和癌症患者尿中硫脲,分析化学,13,12(1985),917-919.
- [4] 徐金瑞等,制药厂废水中硫脲的测定,中国环境科学,7,6(1987),61-63.
- [5] 达世禄等,羧基酸的离子相互作用间接光度反相色谱研究,色谱,9,2(1991),92-97.
- [6] 叶惟冷,快速、灵敏检测生物样本中单胺类递质及其代谢产物的方法——反相色谱—电化学检测分析法,色谱,8,3(1990),159-162.

## Determination of Thiourea and Sulfide in Wastewater from Pharmaceutical Factory by HPLC-Electrochemical Detection

Xi Jinrui      Xin Meihua

*(Department of Applied Chemistry)*

**Abstract** For simultaneous determination of thiourea and sulfide in wastewater from pharmaceutical factory, the authors establish a method known as HPLC-elctrochemical detection. The full name of HPLC is reversed-phase ion-pair liquid chromatograph. A mobile phase consists of 10% methanol, 2.0m mol/L tetrabutylammonium bromide (TBABr), 0.025 m mol/L EDTA · 2Na, and 0.04mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer (pH5.5). The conditions include a flow rate of 1 ml/min, a column temperature of 40 C, and a detection potential of +0.5V(vs. Ag/AgCl). The results reveal linear working curves in the range of 0-120μg/ml, detection limit (S/N=2) of 18μg/L and 1.5μg/L for thiourea and sulfide respectively, and a 97-104% recovery.

**Key words** reversed-phase ion-pair liquid chromatograph, electrochemical detection, thiourea, sulfide.