

# 超高效液相色谱法测定米粉中的二氧化硫脲

王莉, 吴玉璠, 陈立伟, 罗海英\*, 冼燕萍, 王斌

(广州质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室,  
广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广州 510110)

**摘要:** **目的** 超声萃取结合超高效液相色谱(UPLC)技术, 建立了米粉中二氧化硫脲的测定方法。**方法** 米粉样品用 60%乙腈水(v/v)提取, 经离心、过滤后, 氨基柱为分析柱进行分离, 乙腈和水为流动相等度洗脱, 二极管阵列检测器检测, 以保留时间和紫外吸收光谱图定性, 外标法定量。**结果** 二氧化硫脲在 2.0~100.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9999; 方法检出限(S/N=3)为 4.0 mg/kg; 添加水平为 16.0、32.0 和 160.0 mg/kg 时, 待测物的平均回收率分别为 93.5%、107.0%和 99.7%, 相对标准偏差(RSD, n=6)分别为 2.6%、5.2% 和 7.5%。**结论** 本方法前处理简单、快速、准确, 适用于米粉中二氧化硫脲的测定。

**关键词:** 二氧化硫脲; 米粉; 超声萃取; 超高效液相色谱法

## Determination of thiourea dioxide in rice flour by ultra-high performance liquid chromatography

WANG Li, WU Yu-Luan, CHEN Li-Wei, LUO Hai-Ying\*, XIAN Yan-Ping, WANG Bin

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou 510110, China)

**ABSTRACT: Objective** A new method was established to determine thiourea dioxide(TDO) in rice flour samples by ultrasonic extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography(UPLC). **Methods** In the study, the rice flour samples were extracted with 30% acetonitrile water(v/v), then the extracts were centrifuged, filtrated, and analyzed by Amide column, employing acetonitrile and water as the mobile phases under the condition of Isocratic elution. The thiourea dioxide were qualitatively determined by retention times, and confirmed by ultraviolet spectra. The external standard method was applied for the quantification. **Results** In the concentration of 2.0~100.0 mg/L, the target analyte showed that a correlation coefficient was 0.9999, and a method detection limit(LOD) was 4.0 mg/kg (S/N=3). The feasibility of this method was demonstrated by identifying TDO in rice flour samples that exhibited spiked recoveries were 93.5%, 107.0% and 99.7% (n=6), and the precision were 2.6%, 5.2% and 7.5% (n=6). **Conclusion** The presented method is simple, fast, and accurate for the determination of TDO in rice flour samples.

**KEY WORDS:** thiourea dioxide; rice flour; ultrasonic extraction; ultra-high performance liquid chromatography

基金项目: 广东省质量技术监督局科技项目(2011zs03)

**Fund:** Supported by Administration of Quality and Technology Supervision of Guangdong Province Program (2011zs03)

\*通讯作者: 罗海英, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全及风险预警。E-mail: tio2yy@126.com

\*Corresponding author: LUO Hai-Ying, Professorate Senior Engineer, Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, No. 38 Ba Qi Er Road, Guangzhou 510110, China. E-mail: tio2yy@126.com

## 1 引言

二氧化硫脲(见图 1)又名过氧化硫脲, 别名为甲脒亚磺酸(TDO), 作为一种优良的还原剂被广泛应用于纺织、印染以及有机合成等化工工艺中: 如作为脱色剂用于各种着色纤维的脱色处理<sup>[1]</sup>; 作为漂白剂用于纸张、羊毛、真丝等纤维和酚醛树脂、鞣料等的漂白<sup>[2-5]</sup>; 作为染色剂用于织物的印染<sup>[6]</sup>等。二氧化硫脲是典型的自热化合物, 本身对人体健康和环境都有一定的危害<sup>[7]</sup>: 人体食用或者吸入二氧化硫脲后会引起头痛、恶心、口腔和胃刺激, 在环境中可能造成环境污染<sup>[8]</sup>。《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》中的相关信息显示: 二氧化硫脲可能会作为一种漂白剂被违法用于食品的漂白。米粉是南方的特色饮食, 但存在乱用漂白剂和黄曲霉毒素污染等问题<sup>[9]</sup>。由于二氧化硫脲可能会作为漂白剂添加到食品中, 因此有必要对米粉中二氧化硫脲的添加情况进行研究。

目前国内尚没有关于食品中二氧化硫脲检测方法的相关标准, 二氧化硫脲的工业品一般通过碘量法<sup>[10]</sup>、高锰酸钾法<sup>[11]</sup>、红外光谱<sup>[12]</sup>和紫外分光光度法<sup>[13-15]</sup>等经典的检测方法检测其纯度和含量。这些经典的分析方法虽然具有一定的使用价值, 但是存在重现性不好或实验操作复杂或灵敏度不能达到微量检测的要求<sup>[8]</sup>等问题。因此, 建立新的、简单有效的测定食品中二氧化硫脲的高效准确检测方法是保障食品安全的迫切要求。本文通过对色谱条件、样品前处理技术等方面进行研究, 建立了一种测定米粉中的二氧化硫脲含量的超高效液相色谱法。

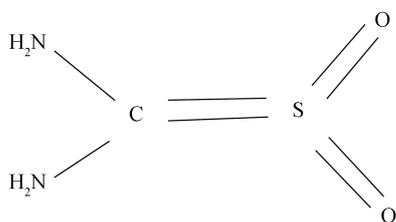


图 1 二氧化硫脲的结构式

Fig. 1 Chemical structure of thiourea dioxide

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器、试剂与材料

ACQUITY™ 型超高效液相色谱(UPLC, 美国

Waters 公司); LD5-2A 型离心机(北京京立离心机有限公司); 5418 型高速离心机(德国 Eppendorf 公司); KQ-250DV 型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司); 天平, 感量 0.01 mg(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); Milli-Q 型去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

二氧化硫脲标准品(TDO, 纯度 99.5%, 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司), 甲醇和乙腈(HPLC 级, 德国 Merck 公司), 超纯水(18.2 MΩ)。

米粉购于本地市场。

### 2.2 标准溶液的配制

准确称取二氧化硫脲标准品 50.0 mg, 用乙腈/水(v/v=60/40)溶解并定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 5000.0 mg/L 的标准储备液。

将标准储备液用乙腈/水(v/v=60/40)溶液逐级稀释成浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 系列标准工作溶液。

### 2.3 样品的制备

准确称取粉碎均匀的米粉试样 0.5 g(精确至 0.01 g)于 10 mL 比色管中, 加入 4 mL 乙腈/水(v/v=60/40), 充分涡旋振荡, 超声提取 10 min, 取 1 mL 提取液转移至 1.5 mL 高速离心管中, 15000 r/min 离心 3 min, 样液经 0.22 μm 滤膜过滤后供超高效液相色谱测定。

### 2.4 仪器条件

色谱柱: Waters XBridge™ Amide(4.6 mm×250 mm, 3.5 μm); 流动相: 乙腈/水, v/v=60/40, 等度洗脱; 流速: 0.7 mL/min; 进样量: 10.0 μL; 柱温: 30 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件的优化

#### 3.1.1 色谱柱的选择

考察了 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), ACQUITY UPLC BEH HILIC(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)和 Waters XBridge™ Amide(4.6 mm×250 mm, 3.5 μm)柱对二氧化硫脲的分离效果。

C<sub>18</sub> 柱以乙腈/水(v/v=5/95), HILIC 柱以乙腈/水(v/v=70/30), Amide 柱以乙腈/水(v/v=60/40)等度洗脱, C<sub>18</sub> 柱和 HILIC 柱流速为 0.3 mL/min, Amide 柱流速为 0.7 mL/min, 三根色谱柱对二氧化硫脲(100.0 mg/L)的保留情况如图 3 所示。结果显示, 二氧化硫脲在

C<sub>18</sub> 柱、HILIC 柱和 Amide 柱的保留时间分别为 1.38、0.89 和 5.64 min, 响应峰面积分别为 228641、333697 和 385716。同浓度的二氧化硫脲标准液, 在 C<sub>18</sub> 柱上的响应比在 HILIC 和 Amide 柱上的响应低, 在 HILIC 柱和 Amide 柱上的响应相差不大, 但是 HILIC 柱上的保留时间较短, 调整有机相和水相的比例, 保留时间有轻微变化, 但仍在 1min 前就已出峰。因此, 本实验选择 Amide 柱, 对二氧化硫脲的保留效果较好。

根据优化后的色谱条件, 二氧化硫脲标准溶液 (100.0 mg/L) 的 UPLC 色谱图如图 3C 所示。

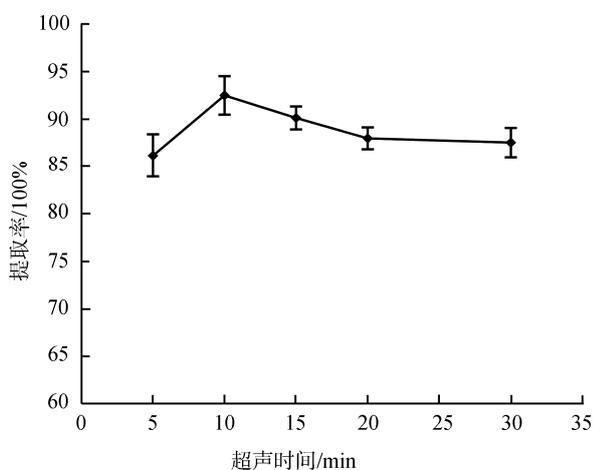


图 2 不同超声时间的提取效率

Fig. 2 Extraction effect influenced by ultrasonic extraction time

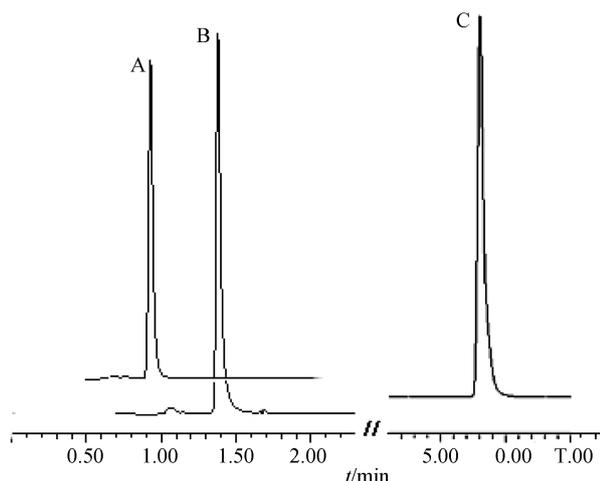


图 3 不同色谱柱对二氧化硫脲的保留情况

(A. C<sub>18</sub> 柱 B. HILIC 柱 C. Amide 柱)

Fig. 3 The retention of thiourea dioxide in different columns

### 3.1.2 流动相的选择

不同的流动相经常呈现出显著的分选选择性和洗脱强度的差异, 分别对甲醇/水、乙腈/水溶液等流动相体系进行了考察。结果表明, 采用乙腈/水作为流动相更有利于二氧化硫脲的色谱分离。由于不同乙腈/水比例对二氧化硫脲分离的影响较大, 进而比较了乙腈/水流动相体积比例分别为 8:2、7:3 和 6:4 条件下对 100.0 mg/L 二氧化硫脲标准溶液的分离效果。不同流动相比例下二氧化硫脲的出峰时间和峰面积如表 1 所示。

表 1 不同流动相比例对二氧化硫脲的分离效果

Table 1 Extraction effect influenced by different rate of mobile phases

乙腈/水体积比	6:4	7:3	8:2
出峰时间/min	5.64	7.17	11.08
峰面积	374129	372174	333266

从表 1 可知, 当体积比为 6:4 时, 二氧化硫脲的出峰最快, 响应峰面积最大, 水相体积比例越小, 出峰时间越长, 响应越低。结合氨基柱自身的填料特点及其性质, 故选择乙腈/水体积比 6:4 作为流动相。

### 3.2 样品前处理条件的确定

#### 3.2.1 提取溶剂的确定

比较了乙腈、乙腈/水 (v/v=30/70)、乙腈/水 (v/v=40/60)、乙腈/水 (v/v=60/40)、甲醇、甲醇/水 (v/v=60/40) 作提取溶剂的提取效率。0.5 g 米粉中加入 100.0 mg/L 的标准溶液 100  $\mu$ L, 放置半小时至完全吸收后, 分别用上述四种溶剂进行提取, 实验重复三次, 取平均值。结果显示, 乙腈、乙腈/水 (v/v=30/70)、乙腈/水 (v/v=40/60)、乙腈/水 (v/v=60/40)、甲醇、甲醇/水 (v/v=60/40) 对二氧化硫脲的平均提取回收率分别为 1.4%、60.9%、82.5%、93.7%、37.5% 和 82.1%, 表明乙腈/水 (v/v=60/40) 对二氧化硫脲的提取效率最高, 乙腈或甲醇的提取效率相对较低, 这是由于二氧化硫脲可溶于水, 不溶于乙腈、甲醇等一般的有机溶剂, 因而在纯有机溶剂中的提取率较低; 相同有机相比例下, 乙腈/水的提取率大于甲醇/水, 这可能是由于采用甲醇/水提取时, 米粉试样中的糖类物质被同时提取出来, 影响待测物二氧化硫脲的分离检测, 故提取效率较低。因此, 本实验选取乙腈/水 (v/v=60/40) 作为提取溶剂。

### 3.2.2 超声时间的选择

本实验研究了超声时间对提取效率的影响,选择 0.5 g 米粉样品,加入 100.0 mg/L 的标准溶液 100  $\mu$ L,放置半小时至完全吸收后,用乙腈/水提取,在超声功率为 250 W,超声温度为 25  $^{\circ}$ C 的条件下,分别考察超声 5、10、15、20、30 min 的提取效果,平行实验 6 次,结果如图 2 所示。图中可见,超声时间对二氧化硫脲的提取效果影响较大,超声 10 min 时提取效率达到最大值,10 min 以后,提取效率逐渐下降,这可能是由于二氧化硫脲易分解成  $\text{SO}_2$ ,超声时间过长会引起二氧化硫脲的分解,从而降低了提取效率。所以,本实验选择超声提取 10 min。

### 3.3 线性关系和检出限

按本实验优化的色谱条件检测 1.3 所示的二氧化硫脲系列标准溶液,以二氧化硫脲峰面积为纵坐标(y),以相应的质量浓度为横坐标(x)作曲线,得到二氧化硫脲标准溶液的线性方程为  $y = 3955.1x + 210.2$ ,相关系数为 0.9999,方法检出限(以  $S/N=3$  计算)为 4.0 mg/kg。

### 3.4 方法回收率与精密度

选取阴性样品进行 16.0 mg/kg, 32.0 mg/kg, 160.0 mg/kg 3 个水平的加标回收实验,6 次平行实验的加标回收率及精密度实验结果如表 2 所示。结果显示,在添加浓度范围内,二氧化硫脲的平均回收率在 93.5%~107.0%,相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 2.6%~7.5%,适合于米粉中二氧化硫脲残留的微量检测。

表 2 回收率和精密度测定结果( $n=6$ )  
Table 2 Determination results of recoveries and precisions ( $n=6$ )

样品	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%, $n=6$ )
米粉	16.0	93.5	2.6
	32.0	107.0	5.2
	160.0	99.7	7.5

### 3.5 实际样品检测

使用本方法检测了购自本地市场的本地米粉 10 个,均未检出二氧化硫脲。

## 4 结 论

建立了超声萃取结合 UPLC 测定米粉中二氧化硫脲的方法,优化了色谱分离条件,实验了提取溶剂种类、超声提取时间对提取效率的影响。方法检出限、回收率、精密度等技术指标的研究表明,该方法准确、前处理简单,具有较高的回收率和精密度,可为定性定量分析米粉中二氧化硫脲提供一种准确有效的检测方法。

### 参考文献

- [1] Hüseyin AE. Afterclearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester[J]. Coloration Technol, 2006, 122(6): 329-333.
- [2] 林会亮, 吕心刚, 范爱香. 二氧化硫脲在 OCC 浆料轻度漂白中的应用研究[J]. 造纸化学品, 2009, 21(4): 22-24.  
Lin HL, Lv XG, Fan AX. Research on application of thiourea dioxide in slight bleaching of OCC pulp[J]. Paper Chem, 2009, 21(4): 22-24.
- [3] Wojciech C. The use of thiourea dioxide as reducing agent in the application of sulphur dyes[J]. Dyes Pigments, 1994, 26(2): 77-81.
- [4] 孙洁, 贺江平, 郭蓉如. 牦牛绒氧化-还原法脱色工艺[J]. 毛纺科技, 2012, 40(2): 40-43.  
Sun J, He JP, Guo RR. Decolorization of yak with oxidization-reduction[J]. Woul Textile J, 2012, 40(2): 40-43.
- [5] 何华英, 王海毅. 二氧化硫脲漂白废纸脱墨浆的工艺优化[J]. 纸和造纸, 2010, 29(1): 8-10.  
He HY, Wang HY. Process optimization of DIP FAS bleaching[J]. Paper Paper Making, 2010, 29(1): 8-10.
- [6] 李国春, 沈勇, 朱若英, 等. 二氧化硫脲还原靛蓝染色工艺研究[J]. 印染助剂, 2013, 30(10): 31-34.  
Li GC, Shen Y, Zhu RY, et al. Study on thiourea dioxide reduced indigo dyeing [J]. Textile Auxiliaries, 2013, 30(10): 31-34.
- [7] 吴保意, 郭璐, 张金梅, 等. 二氧化硫脲自热危险性的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2013, 9(9): 19-23.  
Wu BY, Guo L, Zhang JM, et al. Study on self-heating hazard of thiourea dioxide[J]. J Safe Sci Technol, 2013, 9(9): 19-23.
- [8] 沈丽斯. 微量二氧化硫脲测定方法的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.  
Shen LS. Study on determination of trace thiourea dioxide[D]. Guangdong University Technol, 2013.
- [9] 幸芳, 梁兰兰, 阮征. 我国米粉安全标准问题的现状[J]. 现代食品科技, 2007, 23(8): 68-70.

- Xing F, Liang LL, Ruan Z. Situation of safety standard system of rice noodles in China[J]. *Mod Food Sci Technol*, 2007, 23(8): 68–70.
- [10] 潘志信, 臧剑甬.  $\text{KIO}_3\text{-I}_2$  氧化法同时测定 TU, TD 和 TT[J]. *分析实验室*, 2007, 26(9): 84–87.
- Pan ZX, Zang JY. Simultaneous determination of TU, TD and TT by  $\text{KIO}_3\text{-I}_2$  oxidation method[J]. *Chin J Anal Laby*, 2007, 26(9): 84–87.
- [11] 潘志信. 改良高锰酸钾法测定二氧化硫脲[J]. *烟台师范学院学报(自然科学版)*, 1999, 15(1): 44–47.
- Pan ZX. Determination of thiourea S dioxide with improved potassium permanganate[J]. *Yantai Teachers College J(Nat Sci)*, 1999, 15(1): 44–47.
- [12] Wang S, Gao Q, Wang J. Thermodynamic analysis of decomposition of thiourea and thiourea oxides[J]. *J Physical Chem B*, 2005, 109(36): 17281–17289.
- [13] 徐嘉凉, 汤晓东. 紫外分光光度法同时测定二氧化硫脲和硫脲的含量[J]. *石油化工*, 1998, 27(10): 759–762.
- Xu JL, Tang XD. Simultaneous determination of thiourea dioxide and thiourea by UV spectrophotometry[J]. *Petrochem Technol*, 1998, 27(10): 759–762.
- [14] 余倩, 沈丽斯, 杨俊涛, 等. 磷钼蓝分光光度法测定二氧化硫脲的研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 2013, 33(5): 105–109.
- Yu Q, Shen LS, Yang JT, *et al.* Determination of thiourea dioxide with phosphomolybdate-blue spectrophotometry[J]. *J Central South Univ Forestry Technol*, 2013, 33(5): 105–109.
- [15] 王孝镛. 废水中二氧化硫脲的分光光度法测定[J]. *分析化学*, 1996, 24(9): 1062–1064.
- Wang XR. Spectrophotometric determination of thiourea dioxide in waste water[J]. *Chin J Anal Chem*, 1996, 24(9): 1062–1064.

(责任编辑: 邓伟)

## 作者简介



王莉, 硕士, 主要研究方向为食品安全及风险预警。

E-mail: lucydotwang@163.com



罗海英, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全及风险预警。

E-mail: tio2yy@126.com