

高效液相色谱法(HPLC) 测定单氰胺中三聚氰胺的含量*

吴明礼 陈彩虹

(宁夏大荣化工冶金有限公司 石嘴山 753001)

摘要 建立了单氰胺中三聚氰胺的 HPLC 测定方法。色谱柱为日本岛津 L-column ODS 反相柱,流动相为水-氨水-高氯酸缓冲液,检测波长为 215nm。平均回收率为 98.96%,RSD 为 0.32%。该方法简单、快速、重现性好。

关键词 HPLC 单氰胺 三聚氰胺 检测

中图分类号:TE963.6

文献标识码:B

文章编号:1672-3058(2005)02-03

单氰胺是由石灰氮(氰氨化钙)和石灰石煅烧后的窑气(二氧化碳)反应后经提纯制得,三聚氰胺是生产过程中产生的副产物。50%(W/W)单氰胺溶液(单氰胺产品的一种)主要用于医药及农药中间体的制备,还可直接用于部分农作物的催芽促花等方面。固体单氰胺(单氰胺产品的另一种)用于医药方面。在上述应用中,都对其中的三聚氰胺有严格的要求,所以单氰胺生产中三聚氰胺的含量应测量并控制。

三聚氰胺(高含量:≥98%)的传统测量方法是间接测定,往往是在测定其它杂质如水分、灰分、碱溶物后以差减方法求得其含量。近年来开始采用直接的测试方法:如升华法、重量法等。在没有查到国内外分析三聚氰胺低含量方法的情况下,我公司化验室原来采用 GB 9567-1988 中三聚氰胺的测定方法:重量法。该方法原理是利用三聚氰胺与苦味酸生成难溶性的苦味酸盐,测得该盐的重量从而求得三聚氰胺的含量。该方法的缺点是操作繁琐,分析时间长(约为 8h),测定低含量三聚氰胺时误差大。本文采用 HPLC 法测定单氰胺中三聚氰胺的含量,利用了 HPLC 中紫外-可见检测器的高灵敏度的特点测定低含量成份,测定时间约为 10 分钟,操作简便、灵敏、结果准确。

1 实验部分

1.1 试剂及样品 三聚氰胺标准:分析纯。标准溶液配制:称取 0.0250g,用水溶解并定容于 250mL 容量瓶中,移取 1mL 定容于 100mL 容量瓶中,此标液浓度为:1 μg/mL。

样品:本公司生产单氰胺液,批号 20041011、20041012、20041013。移取样品 5mL,用水定容于 250mL 容量瓶中,再移取 5mL 定容于 100mL 容量瓶中。

文中所用水均为去离子蒸馏水,经 0.45 μm 滤膜过滤。

1.2 色谱分离条件 日本岛津高效液相色谱仪:LC-10ATVP 溶剂输送泵,SPD-10AVP 紫外-可见检测器,7725i 型进行器,C-R8A 数字处理机。

色谱柱 L-column ODS 4.6mm × 250mm,检测器 UV 215nm,流速 1.0ml/min,柱温 50℃,纸速 0.5cm/min,进样量 10 μL。

流动相:99 份的去离子水与 1 份的 25% 氨水(优级纯)混合,用高氯酸(优级纯)调节 pH 值为 6.5,使用

* 收稿日期:2005-04-05

前经 0.45 μ m 滤膜过滤。

按仪器条件,对三聚氰胺标准溶液和单氰胺试样溶液经 0.45 μ m 滤膜过滤后等体积进样,根据保留时间定性,外标峰面积法定量。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的确定 经二极管阵列检测器的波长扫描,三聚氰胺在 215nm、274nm、340nm 处均有较大吸收,但以 215nm 处最大,且杂质峰少,基线稳定,因此选择 215nm 作为检测波长。

2.2 流动相的选择 因本实验中所检测物质,其结构中都含有胺根,参照文献^{[3][4]}选用高氯酸做为离子对试剂,促使分离效果更好。用氨水调节流动相的 pH 值为 6.5,使流动相与测定溶液的 pH 值相近,可以使峰形得到进一步改善,获得较稳定的保留时间。连续 11 次进样,保留时间的 RSD < 0.5%。图 1 和图 2 分别为三聚氰胺标样色谱图与单氰胺试样色谱图。

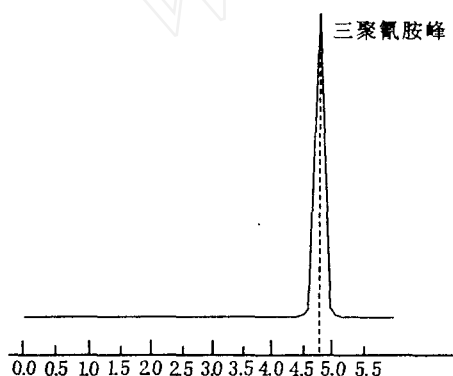


图 1 三聚氰胺标样色谱图

2.3 线性关系 分别移取配制好的三聚氰胺标液 1mL、2mL、5mL、10mL、25mL、50mL,定容于 100mL 容量瓶中,色谱进样量 10 μ L,各重复三次取平均值,结果见表 1。

表 1 浓度与峰面积的线性关系

C/ μ g/mL	1 μ g	2 μ g	5 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g
峰面积	57056	115009	287763	579006	1451237	2901886

线性回归后得:

$$A = 58072 C - 1058, r = 0.9999$$

结果表明,在三聚氰胺浓度为 1 ~ 50 μ g/mL 范围

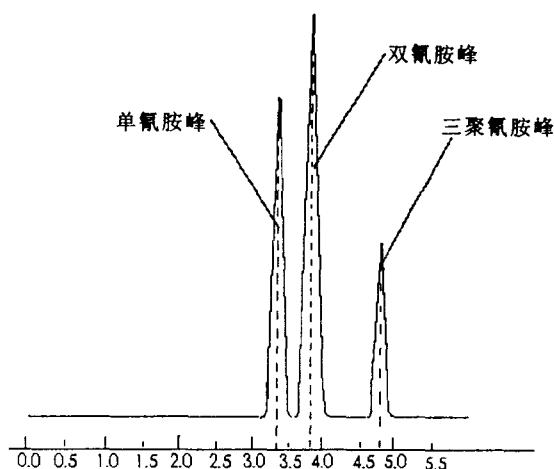


图 2 单氰胺试样色谱图

内呈良好线性关系。

2.4 精密度试验 移取批号为 20041011 的 50% (W/W) 单氰胺 5mL,定容于 250mL 容量瓶中,移取 5mL 定容于 100mL 容量瓶中,摇匀。分别取三聚氰胺标液 10 μ g/mL 和上述稀释液 10 μ L 连续进样,三聚氰胺峰面积的 RSD (n=6) 分别为 0.49%、0.44%。结果见表 2。

表 2 精密度试验数据

分析纯三聚氰胺			50% 单氰胺中三聚氰胺		
峰面积	平均值	RSD/%	峰面积	平均值	RSD/%
573003	574022	0.49	60099	60587	0.44
574432			60118		
575077			60982		
574658			60750		
573099			61008		
573865			60569		

2.5 回收率试验 准确移取 5mL 上述 50% (W/W) 单氰胺溶液稀释样品 6 份于 100mL 容量瓶中,分别加入三聚氰胺标液 1mL、2mL、5mL、10mL、15mL、25mL,按上述方法定容后测定,结果见表 3。说明 HPLC 法测定单氰胺产品中三聚氰胺的回收率良好。

2.6 样品的测定与比较 取本公司生产单氰胺液三批,批号 20041011、20041012、20041013 进行 HPLC 法和重量法测定并比较,结果见表 4。

表 3 回收率测定结果

投入量 (mg/L)	实测 (mg/L)	回收率 (%)	平均 (%)	RSD (%)
1.0	0.995	99.50	98.96	0.32
2.0	1.980	99.00		
5.0	4.93	98.60		
10	9.90	99.00		
15	14.80	98.67		
25	24.75	99.00		

表 4 3 批样品的测定结果与比较

批 号		20041011	20041012	20041013
三聚氰胺 含量/(%)	HPLC 法	0.084	0.072	0.095
	重量法	0.081	0.074	0.090
绝对差值		0.003	0.002	0.005
平均绝对差值		0.003		

3 结论

通过上述实验和讨论,本法测定结果与国标所定重量法测定结果非常接近,同时本法测定时间短,操作简便、灵敏,具有较强的实用性。

参考文献

- [1] 有机化工产品试验方法标准汇编,北京:中国标准出版社,1992。
- [2] 化工百科全书,第十三卷,化学工业出版社。
- [3] (美)L.R. 森德尔、J.J. 柯克兰、J.L. 格莱吉克著,实用高效液相色谱法的建立(第二版),华文出版社。
- [4] 分析化学手册第六分册,北京:化学工业出版社,2000。
- [5] 邹汉法,张玉奎,卢佩章. 离子对高效液相色谱法. 郑州:河南科学出版社。
- [6] 化验员实用手册,化学工业出版社。

作者简介:吴明礼,质量工程师。1995 年 7 月毕业于宁夏大学化学系应用化学专业。现就职于宁夏大荣化工冶金有限公司。

Determination of melamine in cyanamide by high performance liquid phase chromatography (HPLC)

WU Mingli

(Ningxia DaRong chemical & metallurgy Co. LTD, Shizuishan, 753001)

Abstract: A new HPLC method for the determination of melamine in cyanamide was established. The L-column is Shim-pack VP-ODS produced by Shimadzu corporation in Japan. The mixture of water - ammonia - perchloric acid was used as mobile phase. The detection was made at the wavelength of 215nm. The average recoveries of biuret was 98.96%, The RSD was 0.32%. That method is easy, speedily, reappearing quality is good.

Keywords: HPLC, cyanamide, melamine, determine