

一种土壤/沉积物中2-甲基苯并噻唑的分析方法

张席席¹, 王继忠^{1,2}, 黄贵凤¹, 邹敬¹

¹广电计量检测(合肥)有限公司, 安徽 合肥

²安徽建筑大学, 环境与能源工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2021年10月25日; 录用日期: 2021年11月23日; 发布日期: 2021年11月30日

摘要

建立了一种土壤中2-甲基苯并噻唑的前处理和定量方法, 其主要原理如下: 土壤样品经自然风干后, 称取10.0 g样品放在玻璃纤维滤膜内, 包裹起来, 放入索氏提取器中, 用100 mL二氯甲烷: 丙酮(1:1)索氏抽提18 h, 收集提取液, 并通过无水硫酸钠除去提取液中的水分, 然后用旋转蒸发器中浓缩至1 mL后, 加入过量正己烷(10 mL), 交换溶剂, 并再次浓缩至1.0 mL, 浓缩液通过内径为1.0 cm填充3.0 g硅胶(100~200目)的层析柱, 并加入30 mL正己烷: 二氯甲烷(1:1)淋洗, 收集淋洗液, 浓缩定容至1.0 mL, 通过气相色谱-质谱外标法定量。

关键词

2-甲基苯并噻唑, 土壤/沉积物, 前处理, 气相色谱-质谱

An Analytical Method of 2-Methylbenzothiazole in Soil/Sediment

Xixi Zhang¹, Jizhong Wang^{1,2}, Guifeng Huang¹, Jing Zou¹

¹Hefei GRG Metrology & Amp, Test Co., Ltd., Hefei Anhui

²College of Environmental and Energy Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei Anhui

Received: Oct. 25th, 2021; accepted: Nov. 23rd, 2021; published: Nov. 30th, 2021

Abstract

A pretreatment and quantitative method for 2-methylbenzothiazole in soil was established. The main principle is as follows: after natural air drying, place 10.0 g of soil sample in glass fiber filter

membrane, wrap and put it into Soxhlet extractor. Soxhlet extraction with 100 mL dichloromethane:acetone (1:1) for 18 hours, collect the extract, and remove the water in the extract through anhydrous sodium sulfate. Then concentrate to 1 mL with a rotary evaporator, add excess n-hexane (10 mL), exchange the solvent, and concentrate again to 1.0 mL. After the concentrated solution passes through a chromatographic column filled with 3.0 g silica gel (100~200 mesh) with an inner diameter of 1.0 cm, add 30 mL n-hexane:dichloromethane (1:1) for leaching. Collect the leaching solution, concentrate to volume to 1.0 mL, and quantify it by gas chromatography-mass spectrometry external standard method.

Keywords

2-Methylbenzothiazole, Soil/Sediment, Pretreatment, Gaschromatography-Mass Spectrometry

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

苯并噻唑及苯并噻唑衍生物具有较强的分子科技化率，对外场响应灵敏，其光谱响应范围可以很大幅度的移向长波区，是一类非常重要的功能化合物，该类化合物在光质变材料、非线性光学、电发光和医学中广泛应用[1]。通常作为防腐剂、冷冻剂、杀菌剂、癌制剂、光敏剂和橡胶剂添加至各类产品中。2-甲基苯并噻唑为苯并噻唑衍生物的最主要原料，因此 2-甲基苯并噻唑在工业生产中广泛生产和使用。如金属卟啉催化氧化 2-甲基苯并噻唑可以制备苯并噻唑-2-甲酸，后者为一种重要的有机医药中间体，可以广泛应用于医药、农药、医学及光学材料领域，同时它亦可以合成二肽蛋白酶抑制剂，对严重急性呼吸系统综合征病毒(SARS-CoV 3CL)的活性可以有效的抑制，还可用于合成抗癌、消炎及治疗神经心血管疾病或障碍的药物[2]。同时 2-甲基苯并噻唑作为原材料可以合成(E)-2-(4-甲酰基苯乙烯基)苯并噻唑，后者对细黄链霉菌和啤酒酵母具有较好的抑菌作用[3]。又如以 2-甲基苯并噻唑与 3-羧甲基罗丹宁为原料，能够合成一种新型的桥链含罗丹宁核的份菁光谱增感染料 3-羧甲基-5-[3-羧甲基-5-(3-乙基-2-苯并噻唑乙叉)-4-氧代噻唑]-4-氧-2-硫代噻唑双三乙胺盐，此染料用于激光影像片乳剂中增感性能稳定，效果明显，抗老化性能理想，尤其是胶片在显影加工后余色少[4]，由此可见，2-甲基苯并噻唑广泛应用于各种功能性化合物合成的原料。

同时，2-甲基苯并噻唑是一种浅黄色结晶或液体，熔点为 14℃，沸点为 238℃，2.0 kPa 下沸点为 150℃~151℃，相对密度是 1.173，折光率是 1.6170，闪点为 102℃。溶于乙醇和盐酸，不溶于水，有吡啶的气味，具有毒性，会让皮肤发生过敏性反应。由于 2-甲基苯并噻唑广泛的应用于工业生产及医药生产中，因此大部分工业废水和医疗废水中含有这一污染物，但关于这一物质的检测方法的未有报道。特别是对于以 2-甲基苯并噻唑为原料的化工企业，在存储和生产过程中，可能会导致其进入厂区土壤，导致土壤中 2-甲基苯并噻唑的污染。由环保部颁发的 HJ-25.3-2014《污染场地风险评估技术导则》和 GB36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》等标准中未涉及 2-甲基苯并噻唑。因此当土地性质变更或搬迁时进行污染地块调查和评价时，可能会低估其污染风险。由此可见，有必要开发一种可以用于环境样品土壤/沉积物中 2-甲基苯并噻唑的定量分析方法，且能达到快速、便捷、易于操作。

本文采用索氏提取 - 硅胶层析柱净化 - 气相色谱质谱定量的方法，建立一种适合于土壤/沉积物中 2-

甲基苯并噻唑简单快捷且节约溶剂的前处理和定量方法。

2. 实验方法

2.1. 仪器与材料

分析仪器：气相色谱 - 质谱联用仪 7890B-5977B (安捷伦)

提取仪器：索氏提取装置

标准物质：2-甲基苯并噻唑(CAS 号 120-75-2, 纯度 98%, 质量为 5 g)纯液体标样, 市售有证标准物质, J&K。

试剂与耗材：丙酮, HPLC, CNW

正己烷, HPLC, CNW

二氯甲烷, HPLC, CNW

无水硫酸钠, 优级纯, 国药, 使用前在马弗炉内 400℃烘干 4 h 以上, 冷却后密封保存。

玻璃纤维滤膜, 直径 110 mm, 孔径 0.45 μm, 使用前在马弗炉内 400℃烘干 4 h 以上, 冷却后密封保存。

硅胶填料, 100~200 目, 使用前, 在甲醇中超声清洗 3 次后, 再用二氯甲烷超声清洗 3 次, 自然晾干后, 用马弗炉以 180℃烘干 24 小时, 冷却后密封保存。

土壤样品来自亳州市某农田。

2.2. 标准溶液的配制

准确称取 0.1000 g 标准物质, 至 10 mL 棕色容量瓶中, 用丙酮做溶剂, 稀释定容至刻度, 配制成浓度为 10,000 mg/L 标准储备溶液, 逐级稀释标准储备液, 配制标准曲线各浓度点, 各浓度点大小分别为 0.1、0.5、1、2、5、10 mg/L。

2.3. 样品前处理步骤

2.3.1. 干物质或水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行, 沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

2.3.2. 样品准备

将采集的土壤或沉积物样品均匀摊铺在搪瓷或玻璃托盘中, 捡去其中的枝棒、叶片、石子等异物。经自然风干后研磨, 称取 10.0 g 风干样品待测。

2.3.3. 提取

用玻璃纤维滤膜将称好的样品包裹起来, 置于索氏提取器回流管中, 在平底烧瓶中加入 100 mL 混合溶剂二氯甲烷和丙酮(1:1), 用水浴锅加热(水浴设置温度为 70℃), 通过循环冷凝泵连接冷凝管, 控制回流速度, 回流速度控制在一小时 4~6 次, 提取时间 16 h~18 h, 然后停止加热回流, 取出平底烧瓶, 收集回流提取液, 待浓缩。

2.3.4. 提取液的浓缩与溶剂交换

将收集到的提取液用旋转蒸发仪或其他浓缩装置进行浓缩, 设定加热温度小于 40℃。将提取液浓缩至 2 mL 左右时, 加入 10 mL 正己烷分 2~3 次进行溶剂替换, 继续浓缩至约 0.5 mL。

2.3.5. 净化

将浓缩液转移至净化小柱。净化小柱由 3.0 g 硅胶和 0.5 g 无水硫酸钠填充, 转移前, 用 10 mL 正己

烷润洗净化小柱,在填料暴露于空气之前,将浓缩液转移到净化小柱,并用 2 mL 正己烷分 3 次润洗浓缩器皿,润洗液全部转入到小柱中,后分批加入共 30 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1)淋洗净化小柱,收集淋洗液,待再次浓缩。

2.3.6. 浓缩与定容

净化后的试液再次按照旋蒸浓缩或其他浓缩方法的步骤进行浓缩,转移到进样瓶中,用正己烷定容至 1.0 mL,上机待测。

2.4. 仪器分析与定量

分析仪器:气相色谱-质谱联用仪 7890B-5977B (安捷伦)

提取仪器:索氏提取装置

色谱柱:HP-5MS, 30 m × 0.25 μm × 0.25 mm

色谱条件:

进样口温度:280℃,不分流;

进样量:1.0 μL,柱流量:1.0 mL/min;

柱温:100℃保持 0 min;以 20℃/min 速率升至 300℃,保持 0 min

质谱参考条件:

离子源温度:230℃

接口温度:290℃

四级杆温度:150℃

扫描模式:全扫模式。

定量方式:外标法

3. 结果与讨论

3.1. 净化实验条件优化

因土壤或沉积物样品基质复杂,在用有机溶剂提取样品时,一些其他杂质可能会与待测物一起被提取出来,这些杂质如果不除掉可能会影响检测结果,甚至使得待测物的定性定量无法进行,严重的时候还会使色谱柱的柱效降低及检测器污染等,因而样品提取液经过净化处理是非常必要的步骤。而净化的原则是尽量除去干扰杂质,同时使得待测物尽量少的损失。为了优化净化过程的实验条件,在保证最好回收率的前提下,节能环保,减少有毒试剂的使用量,共设置了 3 种不同淋洗液方案淋洗净化柱实验处理,具体方案为:将 1 mL 的 1000 μg/mL 的标准溶液转移至 3.0 g 硅胶和 0.5 g 无水硫酸钠填充的净化柱中,分别用 30 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(体积比 1:1)、30 mL 二氯甲烷、30 mL 二氯甲烷和丙酮混合溶剂(1:1)淋洗净化柱,收集淋洗液后浓缩定容值 1.0 mL,上机测定,每个方案处理 3 次平行实验。结果如下:

正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1)淋洗净化柱,其目标化合物回收率为(95.1 ± 3.2)% ,二氯甲烷溶剂淋洗净化柱获得的回收率为(89.6 ± 12)% ,二氯甲烷和丙酮混合溶剂(1:1)淋洗净化柱获得目标化合物的回收率为(97.2 ± 6.6)% ,因此可以看出,单独二氯甲烷作为淋洗液获得的回收率最低,二氯甲烷和丙酮混合溶剂(1:1)最高,但正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1)亦可得到理想的回收效果。由于丙酮为易制毒化学品,且价格较为昂贵,因此,本实验最终选择了正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1)作为淋洗液。如图 1。

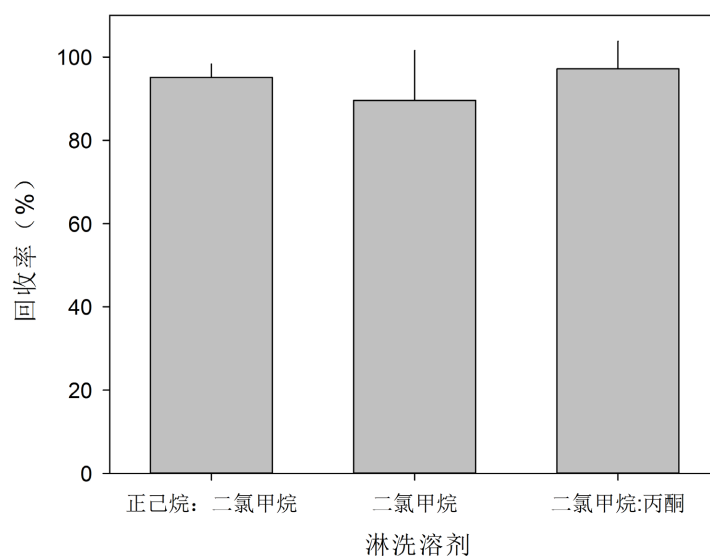


Figure 1. Effect of different eluents on the recovery efficiency of 2-methylbenzothiazole

图 1. 不同淋洗液对 2-甲基苯并噻唑回收效率的影响

3.2. 空白实验、空白加标、基质加标和实际样品分析

用石英砂代替实际样品分别做空白实验及空白加标实验,选取亳州市某农田土壤样品进行实际样品,同时用该土壤样品进行基质加标实验,空白加标和基质加标浓度均为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。按照 1.3 样品前处理步骤对各样品分别进行提取、浓缩、净化、浓缩定容和仪器上机,其中净化条件选用 2.1 最终优化条件,所有实验进行了 3 次重复。其中 3 次空白实验和 3 次基质空白样品均未检出 2-甲基苯并噻唑。由结果可知 3 次空白加标的回收率为 $(93.7 \pm 9.0)\%$, 3 次基质加标的回收率为 $(91.8 \pm 8.9)\%$ 。由此可见,萃取效率和回收效率均可达到分析测试标准要求,同时在土壤基质影响的前提下,亦可得到较好的回收效率。3 个农业实际土壤样品分析结果显示均未检出 2-甲基苯并噻唑。如图 2。

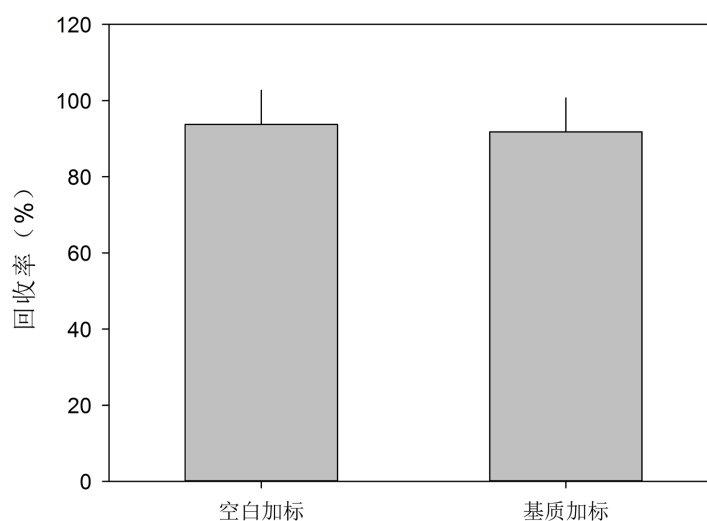


Figure 2. Comparison of extraction efficiency of different extraction solvents

图 2. 不同萃取溶剂的萃取效率对比

3.3. 方法检出限

制作并检测 7 个低浓度样品(0.1 $\mu\text{g/mL}$), 计算 7 次平行样的测定结果的标准偏差(SD), 计算样品溶液检出限($D.L = 3.143 * SD$), 根据取样质量 m 和定容体积 $V1$ 换算出方法检出限($MDL = D.L * V1/m$)。

以取样 10.0 g, 浓缩定容至 1.0 mL 计算, 最低检出限为: 0.525 $\mu\text{g/kg}$ 。如表 1。

Table 1. 7 detection results, standard deviation, sample solution detection limit and method detection limit of low concentration samples

表 1. 7 个低浓度样品检出结果、标准偏差、样品溶液检出限和方法检出限

序号	检出浓度	单位
1	0.062	$\mu\text{g/mL}$
2	0.067	$\mu\text{g/mL}$
3	0.064	$\mu\text{g/mL}$
4	0.065	$\mu\text{g/mL}$
5	0.062	$\mu\text{g/mL}$
6	0.064	$\mu\text{g/mL}$
7	0.065	$\mu\text{g/mL}$
标准偏差(SD)	0.002	$\mu\text{g/mL}$
样品溶液检出限(D.L)	0.005	$\mu\text{g/mL}$
方法检出限(MDL)	0.525	$\mu\text{g/kg}$

4. 结论

通过优化土壤/沉积物中 2-甲基苯并噻唑的前处理和仪器定量方法, 建立了一种以索氏提取 - 硅胶净化 - 气相色谱质谱定量的方法, 可以用于土壤/沉积物中 2-甲基苯并噻唑的定量分析。所建立的方法简单、易于操作, 节省溶剂, 且准确度和精密度较高, 检出限低, 另外, 本文所建立的方法与常规方法存在着环境样品介质、分析仪器、净化实验条件等方面的差异性, 适用于批量分析土壤/沉积物中的实际样品。

参考文献

- [1] 王海明. 2-取代苯并噻唑衍生物的结构确证[J]. 化学与黏合, 2007, 29(4): 296-297, 301.
- [2] 侯巍巍. 金属卟啉催化氧化 2-甲基苯并噻唑制备苯并噻唑-2-甲酸[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2016.
- [3] 叶红德, 彭化南, 郑大贵, 张勇, 李燕红, 王勇华, 谢嘉霖. 含苯并噻唑环 Schiff 碱的合成及其抑菌活性[J]. 化学试剂, 2013(10): 947-950.
- [4] 李新宝, 温浙华, 姚新鼎, 刘国际. 桥链含罗丹宁核的份菁染料的合成及其应用研究[J]. 精细石油化工, 2008, 25(6): 46-49.