

土壤/沉积物中2-巯基苯并噻唑的测试方法

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

本文建立了土壤中2-巯基苯并噻唑的测试方法, 土壤样品经自然风干后, 称取5.0 g样品用玻璃纤维滤膜包裹起来, 放入索氏提取器套筒中, 用100 mL丙酮溶剂索氏抽提16~18 h, 收集提取液, 用旋转蒸发器浓缩提取液至1 mL, 液相色谱-光电二极管阵列紫外可见光检测器进行上机测试, 其中以C18液相色谱柱为净化柱, 以乙腈:水(70:30)为流动相等梯度洗脱, 检测器波长为320 nm。经过实验, 得出空白加标回收效率为93.3%~97.9%, 相对标准偏差为2.4%, 土壤样品低浓度加标和高浓度加标回收效率分别为(98.4 ± 2.4)%和(95.3 ± 2.6)%, 方法最低检出限为0.60 g/kg。

关键词

2-巯基苯并噻唑, 土壤/沉积物, 前处理, 液相色谱

Test Method for 2-Mercaptobenzothiazole 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

In this paper, a test method for 2-mercaptobenzothiazole in soil was established. After natural air drying, 5.0 g of soil samples were weighed, wrapped with glass fiber filter membrane, put into the

sleeve of Soxhlet extractor, Soxhlet extraction with 100 ml acetone solvent for 16~18 hours, collected the extraction solution, and concentrated the extraction solution to 1 ml with rotary evaporator. The liquid chromatography photodiode array UV-Vis detector was tested on the machine. The C18 liquid chromatography column was used as the purification column, acetonitrile:water (70:30) was used as the flow, and the gradient elution was equal. The detector wavelength was 320 nm. Through the experiment, the recovery efficiency of blank spiked standard was 93.3%~97.9%, the relative standard deviation was 2.4%, the recovery efficiency of low concentration spiked standard and high concentration spiked standard of soil samples were $(98.4 \pm 2.4)\%$ and $(95.3 \pm 2.6)\%$ respectively, and the minimum detection limit of the method was 0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Keywords

2-Mercaptobenzothiazole, Soil/Sediment, Pretreatment, Liquid Chromatography

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

2-巯基苯并噻唑又称为促进剂 M, 为通用型橡胶促进剂, 因具有宽广的硫化范围、硫化促进性和平坦型好, 广泛应用于各种橡胶产品中[1]。2-巯基苯并噻唑常与其他促进剂体系并用, 如与二硫代秋兰姆和二硫代氨基甲酸酯并用可作丁基胶的硫化促进剂; 与三盐基顺丁稀二酸铅并用, 可用于浅色耐水的氯磺化聚乙烯胶料, 在胶乳中常与二硫代氨基甲酸盐并用, 而与二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺并用时, 可室温硫化[2]。同时 2-巯基苯并噻唑还是其他噻唑类和次磺酰胺类后效促进剂的母体原料, 产生配体、燃料和硫化促进剂、蛋白质酶抑制剂、杀菌、除草和抗病毒药物等。例如, 2-巯基苯并噻唑为苯酰草胺的重要中间体, 苯噻酰草胺为目前应用较为广泛、使用比较安全的乙酰苯胺类水田除草剂, 主要用于水稻移栽田、抛秧田、直播田防除禾本科杂草[3], 还可以用于制取农药杀真菌剂、氮肥增效剂、润滑添加剂等, 由此可见, 2-巯基苯并噻唑在实际工业生产中应用较为广泛。

2-巯基苯并噻唑为淡黄色单斜针状或叶片状结晶, 25℃时的溶解度(g/100 mL): 乙醇 2.0, 乙醚 1.0, 丙酮 10.0, 苯 1.0, 四氯化碳 < 0.2。尚溶于冰醋酸, 溶于碱和碳酸碱溶液, 不溶于水。有苦味, 有不宜人的气味。2017年10月27日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 2-巯基苯并噻唑在 2A 类致癌物清单中。因此工业生产过程中, 2-巯基苯并噻唑可能会通过泄漏或废水排放等方式进入环境中, 造成环境, 尤其是土壤污染。

目前, 现有检测报道主要围绕橡胶产品和原料中 2-巯基苯并噻唑的定量分析, 所采用的方法为超声萃取 - 高效液相色谱进行检测。如陈海梅等[4]通过丙酮作为萃取溶剂, 对橡胶样品进行超声萃取, 用超高效液相色谱 - 二极管阵列 - 质谱联用仪对 2-巯基苯并噻唑进行检测; 孙益峰等[5]以乙腈 + 磷酸水溶液为流动相, 采用高效液相色谱法测定苯噻酰草胺原药中杂质 2-巯基苯并噻唑; 马贺伟[6]以乙腈为溶剂采用超声波萃取皮革样品, 利用液相色谱进行定量分析, 赵建宏等[7]使用高效液相色谱法同时测定反应液中的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑, 然而, 现有检测均未涉及环境样品的分析方法。

本研究采用索氏提取 - 浓缩 - 液相色谱 - 光电二极管阵列紫外可见光检测器定量的方法, 建立一种适合于环境样品的土壤/沉积物中 2-巯基苯并噻唑前处理和定量方法。

2. 实验方法

2.1. 仪器与材料

分析仪器: LC-20A 液相色谱仪(岛津)

检测器: 光电二极管阵列紫外可见光检测器(PDA)

色谱柱: 带预净化柱的 C18 液相色谱柱

土壤/沉积物样品提取仪器: 索氏提取器

标准溶液: 2-巯基苯并噻唑(CAS 号 149-30-4, 纯度 99%, 质量为 25 g), 市售有证标准物质, J&K。

试剂与耗材: 丙酮, HPLC, CNW

乙腈, HPLC, CNW

无水硫酸钠, 优级纯, 国药, 400℃烘 4 h 以上

玻璃纤维滤膜, 直径 110 mm, 孔径 0.45 μm, 400℃烘 4 h 以上

土壤样品来自河南商丘及河南焦作某工业园内。

2.2. 标准溶液的配制

称取 0.1000 g 标准样品至 10 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容至刻度, 配制成 10,000 mg/L 标准储备溶液, 逐级稀释标准储备液, 配制标准曲线系列浓度, 各点浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1、5、10 mg/L。

2.3. 样品前处理步骤

2.3.1. 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ613 执行, 沉积物样品含水率测定按照 GB17378.5 执行。

2.3.2. 样品准备

将采集的土壤或沉积物样品置于搪瓷或玻璃托盘中, 除去枝棒、叶片、石子等异物。自然风干后称取 5.0 g 左右风干样品待测。

2.3.3. 提取

将称好的样品用玻璃纤维滤膜包裹起来, 放入索氏提取回流管中, 在平底烧瓶中加入 100 mL 丙酮溶剂, 水浴锅加热(水浴设置温度为 72℃), 通过循环冷凝泵连接冷凝管, 控制溶剂回流速度, 回流速度控制在每小时 4~6 次, 提取时间在 16~18 h, 完成提取后, 转移并收集提取液。

2.3.4. 浓缩

提取液经旋转蒸发仪或其他浓缩装置进行浓缩, 浓缩至 0.5 mL 左右, 转移至进样瓶中, 用丙酮定容至 1.0 mL, 上机待测。

2.4. 仪器分析与定量

检测器波长: 320 nm

柱温: 30℃;

进样体积: 1.0 μL;

流动相: 乙腈:水 = 70:30, 等梯度洗脱

流速: 1.0 mL/min

定量方式: 外标法

3. 结果与讨论

3.1. 检测方法的选择

分别以气相色谱-质谱和液相色谱-光电二极管阵列紫外检测器测定 10 ppm 的 2-巯基苯并噻唑标准溶液, 其中气相色谱-质谱方法的设定条件为: 进样口温度: 280℃, 不分流; 柱温: 100℃保持 0 min; 以 20℃/min 速率升至 300℃, 保持 0 min; 进样量: 1.0 μL, 柱流量: 1.0 mL/min; 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。结果如图 1 所示, 10 ppm 浓度大小的 2-巯基苯并噻唑的标液在气相色谱-质谱联用仪中基本上未检出, 无法呈现一个较好的色谱峰。如图 1。

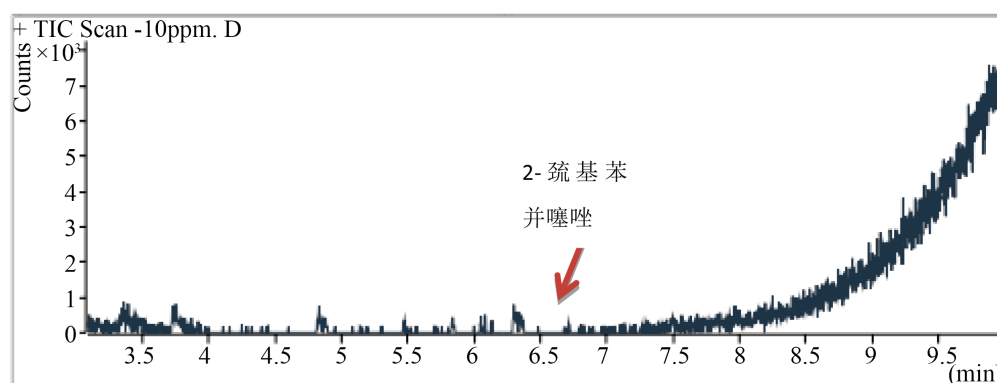


Figure 1. GC of 10 ppm 2-mercaptobenzothiazole

图 1. 10 ppm 2-巯基苯并噻唑的气质色谱图

液相色谱-光电二极管阵列紫外检测器法的设定条件为: C18 液相色谱柱为净化柱, 以乙腈:水(70:30)为流动相等梯度洗脱, 流速设置为 1.0 mL/min, 检测器波长为 320 nm, 柱温为 30℃; 进样 1.0 μL。0.05 ppm 的 2-巯基苯并噻唑的谱图如图 2, 出现一个非常明显的色谱峰。如图 2。

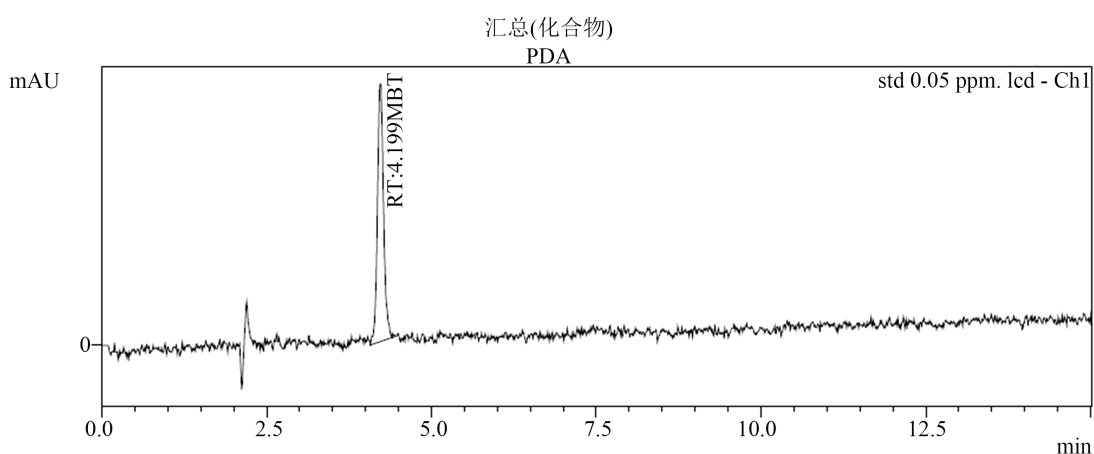


Figure 2. 0.05 ppm 2-mercaptobenzothiazole liquid chromatography

图 2. 0.05 ppm 2-巯基苯并噻唑液相色谱图

分别配制 0.05、0.1、0.5、1、2、5、10 ppm 标准溶液通过液相色谱-光电二极管阵列紫外检测器进样, 并积分, 建立标准曲线, 其 6 个标准溶液的线性回归方程为 $f(x) = 93726.4X$, $r = 0.9997$, 由此可见。液相色谱-光电二极管阵列紫外可见光法可以很好地对 2-巯基苯并噻唑进行分析定量。如图 3。

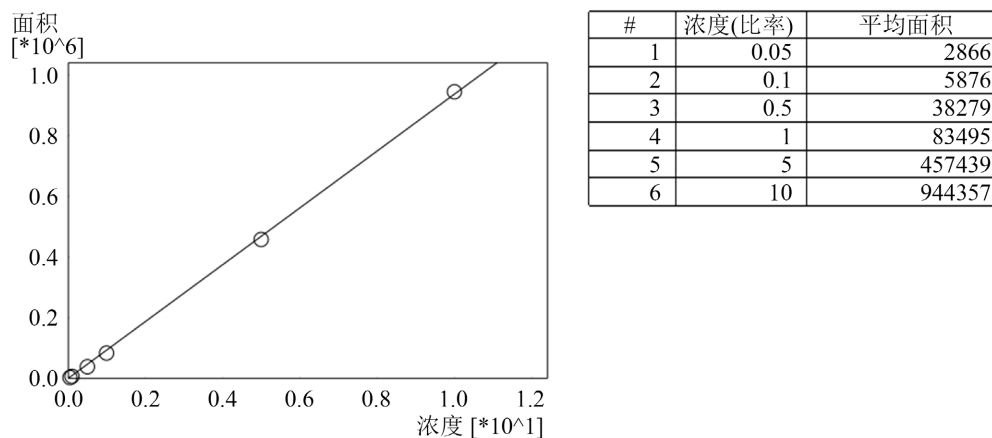


Figure 3. Standard curve of 2-mercaptobenzothiazole on liquid chromatography
图 3. 液相色谱上机的 2-巯基苯并噻唑标准曲线

3.2. 提取溶剂的确定

基于索氏提取方法的高效性，试验中确定该提取方法对土壤中的 2-巯基苯并噻唑进行提取。

因目标化合物在土壤及沉积物中含量较低，要想检测其中的含量，则需要对样品进行提取浓缩，而提取溶剂的选择和确定就显得尤为重要，我们根据 2-巯基苯并噻唑的化学特性，其在丙酮、乙醇的溶解度较高，设置了用丙酮和乙醇分别对土壤中 2-巯基苯并噻唑进行提取的实验，分别进行 3 次土壤加标实验，加标量为 100 μg ，实验结果发现，用丙酮进行提取时，加标回收率在 93.2%~97.4%，用乙醇提取时，加标回收率在 61.0%~73.2%。因此可以看出，用乙醇作提取溶剂回收率较低，用丙酮提取可以得到理想的回收效率，因此本实验选择了丙酮作为提取溶剂。如图 4。

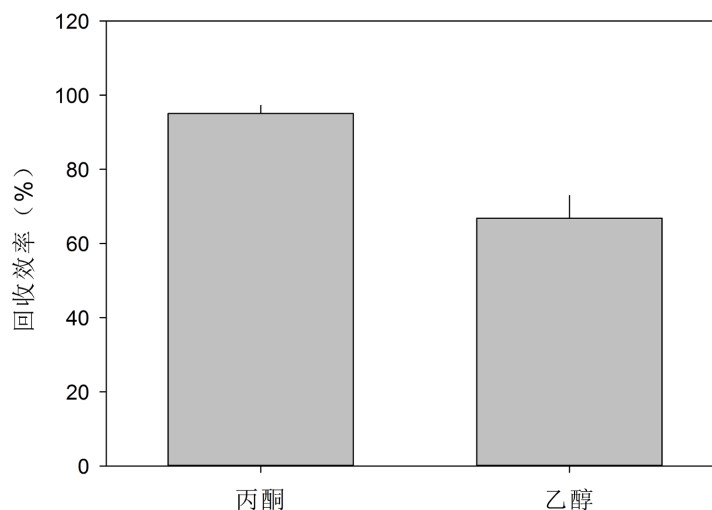


Figure 4. Comparison of extraction efficiency of different extraction solvents
图 4. 不同萃取溶剂的萃取效率对比

3.3. 空白及空白准确度分析

取石英砂分别做空白实验及空白加标实验，加标量为 1 μg 。通过 2.3 步骤分布进行提取、浓缩定容和仪器分析，其中提取溶剂选用 2.2 最终优化溶剂，所有实验进行了 3 次重复。其中 3 次空白实验均未

检出 2-巯基苯并噻唑，反映了本实验过程未引入的目标污染物，实验空白符合分析要求，为后期实际样品的分析提供能力。三次空白加标回收率为 93.3%~97.9%，由此可见，本方法对目标污染物的回收效率较好，能很好地测定土壤样品中 2-巯基苯并噻唑。

3.4. 样品及样品准确度分析

对编号为 0734 和 0722 土壤样品分别进行 3 次加标实验，加标量分别为 10 μg 和 100 μg ，加标回收率分别为 96.3%~101.0%、92.4%~97.4%，由此可见在土壤基质影响的前提下，亦可得到较好的回收效率。如表 1。

Table 1. Precision and recovery of actual samples

表 1. 实际样品精密度及回收率

样品编号	测定含量/mg/kg	精密度(n = 3)/RSD, %	加标量/ μg	加标回收率/%
0734	1.00	2.6	10	101.0
	1.02		10	96.3
	1.05		10	97.8
0722	14.0	0.8	100	96.1
	14.1		100	92.4
	14.1		100	97.4

3.5. 样品重复性分析

选取 2 个不同含量的实际土壤样品，按照 1.3 样品前处理步骤进行前处理，分别进行重复 3 次平行实验，结果如下。其中编号为 0734 的土壤 3 次检出平均含量为 1.02 mg/kg，编号为 0722 的土壤 3 次检出浓度平均值为 14.1 mg/kg，3 次结果相对标准偏差分别为 2.6%、0.8%，由此可见，本方法用于不同含量实际样品的土壤分析中，均具有较好的重复性。如图 5。

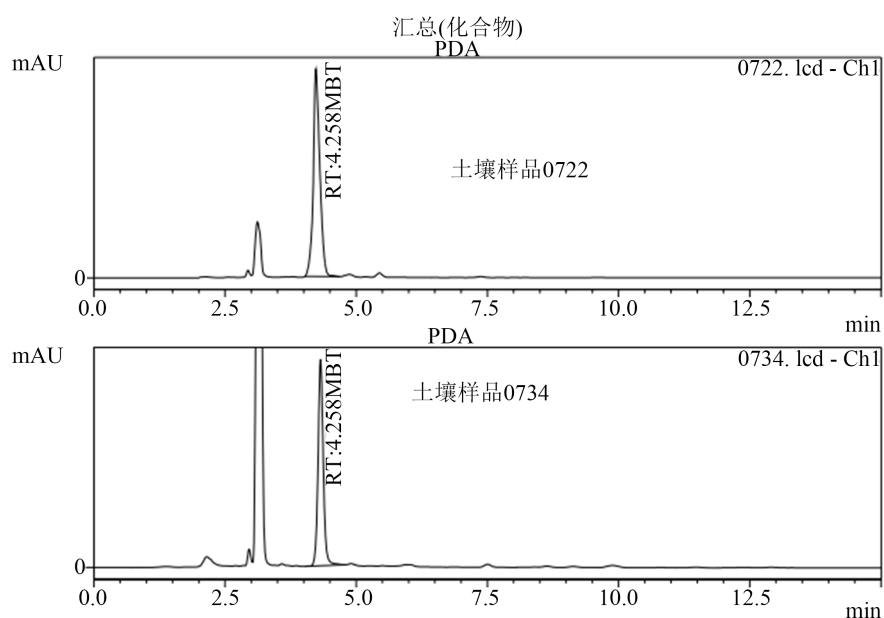


Figure 5. Chromatogram of 2-mercaptobenzothiazole in soil sample

图 5. 土壤样品中 2-巯基苯并噻唑色谱图

3.6. 方法检出限

制作并检测 7 个低浓度样品(0.05 $\mu\text{g/mL}$), 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 5 g, 浓缩定容至 1 mL 计算, 最低检出限为: 0.60 $\mu\text{g/kg}$ 。如表 2。

Table 2. Detection results, standard deviation, sample solution detection limit and method detection limit of 7 low concentration samples

表 2. 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	0.030	$\mu\text{g/mL}$
2	0.030	$\mu\text{g/mL}$
3	0.032	$\mu\text{g/mL}$
4	0.030	$\mu\text{g/mL}$
5	0.031	$\mu\text{g/mL}$
6	0.030	$\mu\text{g/mL}$
7	0.029	$\mu\text{g/mL}$
标准偏差(SD)	0.00095	$\mu\text{g/mL}$
样品溶液检出限(D.L)	0.0030	$\mu\text{g/mL}$
方法检出限(MDL)	0.60	$\mu\text{g/kg}$

4. 结论

通过对土壤/沉积物中 2-巯基苯并噻唑的前处理和定量方法进行了深入研究, 建立了一种以索氏提取 - 浓缩 - 光电二极管阵列紫外检测器法分析土壤/沉积物中 2-巯基苯并噻唑。所建立的方法操作简单、易于实现, 方法精密度和准确度高, 且检出限能够做到较低的浓度大小, 适合于实际分析检测中批量土壤/沉积物中样品分析, 本文建立的方法与现有文献已报道方法存在着检测基质、样品提取方式、提取溶剂、定量仪器、液相色谱流动相等多方面的不同, 同时弥补了环境样品中 2-巯基苯并噻唑的测试方法的空白。

参考文献

- [1] 韦凤仙, 章伟光, 范军, 等. 橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. 化学世界, 2007(8): 504-508.
- [2] 李龙飞, 摆音娜, 雷鸣, 刘力. 橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. 化学进展, 2015(10): 100-1508.
- [3] 黄德智. 苯噻酰草胺农药标准品的制备研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(3): 517-518.
- [4] 陈海梅, 王华, 任祥祥. 液质联用法测定塑胶中 2-巯基苯并噻唑[J]. 广东化工, 2016, 44(5): 156-158.
- [5] 孙益峰, 徐培兰. 苯噻酰草胺原药中杂质 2-巯基苯并噻唑分析方法研究[J]. 现代农药, 2017, 16(6): 36-37, 40.
- [6] 马贺伟. 皮革中 2-巯基苯并噻唑含量的 HPLC 测试[J]. 中国皮革, 2016, 45(9): 39-41.
- [7] 赵建宏, 张梅梅, 程相林, 王建设, 王留成, 宋成盈, 张家丽. 高效液相色谱法同时测定反应液中的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015(1): 37-40.