

# 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

赵建宏, 张梅梅, 程相林, 王建设, 王留成, 宋成盈, 张家丽

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**建立了一种同时定量测定反应液中苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的高效液相色谱分析方法. 该方法采用 Hypersil C<sub>18</sub> (150 mm × 4.6 mm i. d) 型色谱柱, 以  $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 50:50$  作为流动相(用氨水调节流动相的 pH 为 7.0~8.0); 检测波长 254 nm; 柱温 30 °C; 流速 0.9 mL/min. 结果表明, 待测物苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑在上述色谱条件下分离良好, 两种物质的质量浓度线性范围分别为 0.047 ~ 0.426 g · L<sup>-1</sup> 和 0.059 ~ 0.273 g · L<sup>-1</sup>, 检出限分别在  $1.23 \times 10^{-3}$  g · L<sup>-1</sup> 和  $0.78 \times 10^{-3}$  g · L<sup>-1</sup>, 加标回收率分别在 98.20 % ~ 101.03 % 和 98.78 % ~ 99.76 %, 测定结果的最大相对标准偏差分别为 0.45 % 和 0.63 %.

**关键词:** 高效液相色谱; 2-巯基苯并噻唑; 苯并噻唑

**中图分类号:** O657.7

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2015.01.009

## 0 引言

苯并噻唑 (Benzothiazole), 又名 1,3-硫氮杂茛或间氮硫杂茛, 外观为浅黄色液体, 是一种重要的有机化工产品 and 中间体, 广泛应用于橡胶、防腐、医药、农药及食品、饮料等行业<sup>[1-3]</sup>.

目前, 苯并噻唑的合成方法主要有重排反应法、邻氨基苯硫酚合成法及氧化法等<sup>[4-5]</sup>. 前两种方法由于存在着能耗较大、原材料价格昂贵及环境污染严重等缺点, 其工业化过程受到限制. 氧化法合成苯并噻唑, 具有生产成本低、反应条件温和、污染小等优点, 是一种很有发展前景的合成方法. 郑州大学有机电化学工程中心成功开发了以 2-巯基苯并噻唑和双氧水为主要原料的苯并噻唑合成新工艺, 而该合成工艺的实施需要建立一种准确、快速的分析方法同时测定反应液中的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑. 文献报道的单独分析苯并噻唑或 2-巯基苯并噻唑的方法主要有气相色谱法和液相色谱法, 由于氧化合成反应液中含有无机酸和水, 气相色谱法分析时需经过复杂的预处理; 而采用液相色谱法测定苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑时须采用不同的流动相体系, 操作繁琐, 同时分析反应液中这两种物质的方法未见报

道<sup>[6-8]</sup>. 笔者采用高效液相色谱法, 对合成液中的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑进行了同时测定, 该方法准确、快速, 解决了合成反应液的快速分析问题, 为苯并噻唑的生产工艺优化和产品质量控制提供了帮助.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent1200 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); UV22401PC 型紫外-可见分光光度计(岛津公司); AW120 型电子分析天平(日本岛津公司); KQ-100E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

苯并噻唑标准品(质量分数 ≥ 99.5%, 鹤壁市双力橡塑助剂厂); 2-巯基苯并噻唑标准品(质量分数 ≥ 99.5%, 鹤壁市双力橡塑助剂厂); 甲醇和乙腈均为色谱纯(山东禹王实业有限公司化工分公司); 四氢呋喃和氨水为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司); 实验用水为二次蒸馏水.

### 1.2 色谱条件

Hypersil C<sub>18</sub> 型 (150 mm × 4.6 mm i. d) 色谱柱; 检测波长 254 nm; 以  $V(\text{甲醇}):V(\text{水}) = 50:50$  作为流动相(用氨水调节流动相的 pH 为 7.0 ~

收稿日期: 2014-09-25; 修订日期: 2014-11-03

基金项目: 河南省产学研计划资助项目(142107000007)

作者简介: 赵建宏(1963-), 男, 河北巨鹿人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事精细有机合成及有机电合成方面的研究, E-mail: zhaojh@zzu.edu.com.

8.0), 超声 15 min, 经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤; 柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 流速: 0.9 mL/min; 进样量: 20  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 实验方法

标准溶液的配制: 分别准确称取一定量的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑于 50 mL 的容量瓶中, 用流动相溶解并定容, 经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后备用。

样品溶液的配制: 准确称取 0.7 ~ 0.8 g 合成反应液样品于 50 mL 的容量瓶中, 用四氢呋喃稀释并定容, 再从中移取 2 mL 溶液于 10 mL 的容量瓶中, 然后用流动相稀释并定容, 经滤膜过滤后进样, 以峰面积外标标准曲线法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

#### 2.1.1 检测波长的确定

分别配制一定浓度的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑标准溶液, 在紫外分光光度计上进行扫描, 扫描范围 200 ~ 400 nm。结果发现为苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的最大吸收波长分别在 294 nm 和 322 nm, 本实验选取 254 nm 作为检测波长, 虽然在该波长下苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的吸收强度略有下降, 但是其他杂质吸收峰的干扰少, 基线较为稳定, 所以可选作最佳检测波长。

#### 2.1.2 流动相组成及 pH 的确定

实验选用 C18 (150 mm  $\times$  4.6 mm i. d) 色谱柱对流动相组成和比例进行了优化。分别采用乙腈-水及甲醇-水为流动相进行苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的色谱分析试验, 结果发现采用甲醇-水体系时样品的分离度均较好, 柱内残留样品量少。因此本实验采用甲醇-水体系。

实验发现, 流动相的 pH 对苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的峰形和分离效果有显著的影响。酸性条件下 (pH = 3 左右), 2-巯基苯并噻唑保留时间大于苯并噻唑的保留时间, 但二者不能有效分离, 出现双头峰且苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑峰均拖尾严重, 可能与酸性条件下流动相中的氢离子与噻唑环上氮原子的相互作用有关。弱碱性条件下 (pH  $\geq$  7), 2-巯基苯并噻唑的出峰时间显著提前且峰型对称, 苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑可实现较好分离, 应与系统中发生化学反应有关: 2-巯基苯并噻唑由非水溶性转化为易溶于水的苯并噻唑巯基盐。进一步的实验发现, 当流动相的 pH  $\geq$  7.5 时, 二待分析物出峰重复性良好, 考虑到流动相 pH 过大可能对色谱柱造成损害, 本研究中采用氨水调节流动相的 pH 在 7.0 ~ 8.0 之间。

不同的甲醇-水比对峰型和分离效果的影

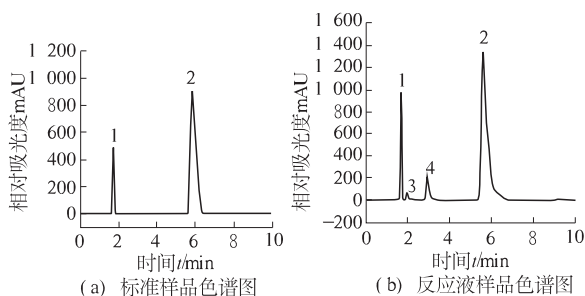
响也比较明显。流动相中甲醇体积分数小于 40% 时 (流动相 pH = 7.0 ~ 8.0, 下同), 苯并噻唑峰拖尾严重且峰展较宽; 甲醇体积分数大于 70% 时, 苯并噻唑出峰时间提前, 但 2-巯基苯并噻唑的出峰时间明显推迟, 出现重叠峰, 分离效果不好; 当控制流动相中甲醇比例为 50% 时, 苯并噻唑峰拖尾现象消失, 峰型对称, 苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑峰完全分离。

#### 2.1.3 流速及柱温的确定

流动相的流速对待分析物的分离度及峰形有一定的影响<sup>[9-10]</sup>。综合考虑, 流速采用 0.9 mL/min。

在上述流速下, 分别在柱温 25  $^{\circ}\text{C}$  ~ 40  $^{\circ}\text{C}$  进行实验。结果发现, 柱温的高低对峰形及分离效果影响不大。综合考虑, 本实验中柱温控制在 30  $^{\circ}\text{C}$ 。

图 1 为优化的色谱条件下标准样品和反应液样品的色谱图, 其中 2-巯基苯并噻唑、苯并噻唑的保留时间分别为 1.725, 5.726 min。显然, 待测物苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑及杂质的分离良好, 峰型对称, 基线平稳。



1 为 2-巯基苯并噻唑; 2 为苯并噻唑; 3, 4 为副产物

图 1 标准样品及反应液样品色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard sample and synthetic sample

### 2.2 标准曲线及检出限

分别精密吸取上述苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑标准溶液 1, 3, 5, 7, 9 mL 于 10 mL 的容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 摇匀, 得到一系列不同浓度的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑混合标准液。将所有样品经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后进样, 每个样品平行进样 3 次, 以峰面积  $y$  作为纵坐标, 质量浓度  $x$  作为横坐标进行线性回归。苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的标准曲线回归方程、线性范围及相关系数均列于表 1 中。以 3 倍基线噪声测得的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的检测限也列于表 1 中。可以看出, 在所确定的色谱条件下测定苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的浓度线性范围均较宽, 线性关系较好。

表 1 苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的线性回归及检出限

Tab.1 Regression analysis and detection limits of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole				
组分	线性回归方程	相关系数	线性范围/(g·L <sup>-1</sup> )	检测限/(g·L <sup>-1</sup> )
苯并噻唑	y = 64.383 x - 281.35	0.999 7	0.047 ~ 0.426	1.23 × 10 <sup>-3</sup>
2-巯基苯并噻唑	y = 66.497x + 557.39	0.999 8	0.059 ~ 0.273	0.78 × 10 <sup>-3</sup>

2.3 精密度检测

分别取高、中、低 3 个浓度,对应样品编号为 1,2,3 的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑标准溶液,按前面所确定色谱条件进行重复测定,每份样品分别连续进样 3 次,结果如表 2 所示.可以看出,苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的最大相对标准偏差分别为 0.45% 和 0.63%,说明本测定方法的重复性良好.取反应液样品 3 份分别检测,对应样品编号为 4,5,6.结果表明,反应液样品的精密度在检测精密度范围内.

2.4 回收率实验

取不同工艺条件下的反应液样品 3 份,分别加入一定量的苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑标准品,然后按同样的方法和色谱条件重复测定,进行回收率实验,每份溶液进样 3 次.计算回收率.结果见表 3.由表可知,苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑的加标回收率分别为 98.20% ~ 101.03%,98.78% ~ 99.706%,说明在优化的色谱条件下测定结果的准确度较高,可用于苯并噻唑合成工艺优化及其它相关研究中.

表 2 苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的精密度检测

Tab.2 Detection of the precision of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazol						
样品 编号	苯并噻唑			2-巯基苯并噻唑		
	测定值/(g·L <sup>-1</sup> )	平均值/(g·L <sup>-1</sup> )	RSD/%	测定值/(g·L <sup>-1</sup> )	平均值/(g·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
1	0.048 2	0.048 1	0.12	0.094 7	0.095 1	0.38
	0.048 1			0.095 2		
	0.048 1			0.095 4		
2	0.227 5	0.228 1	0.25	0.148 0	0.148 2	0.25
	0.228 3			0.147 9		
	0.228 6			0.148 6		
3	0.416 1	0.418 0	0.45	0.270 8	0.269 5	0.63
	0.419 9			0.267 6		
	0.418 0			0.270 2		
4	0.143 7	0.143 2	0.31	0.112 4	0.112 8	0.35
	0.143 0			0.112 8		
	0.142 8			0.113 2		
5	0.172 8	0.172 5	0.35	0.201 2	0.201 0	0.58
	0.172 9			0.199 8		
	0.171 8			0.202 1		
6	0.217 8	0.216 8	0.40	0.249 7	0.249 9	0.59
	0.216 4			0.248 6		
	0.216 2			0.251 5		

表 3 苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑回收率检测

Tab.3 Detection of the recovery of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazoc								
样品 编号	苯并噻唑				2-巯基苯并噻唑			
	加标量/ (g·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (g·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	加标量/ (g·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (g·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %
1	0.360 0	0.361 2	98.20	0.49	0.226 3	0.226 9	99.52	0.36
		0.360 4				0.225 8		
		0.363 8				0.227 4		
2	0.450 0	0.450 3	98.60	0.29	0.407 2	0.407 3	99.76	0.14
		0.452 9				0.408 4		
		0.451 2				0.407 5		
3	0.500 0	0.507 3	101.3	0.45	0.316 7	0.315 9	98.78	0.22
		0.511 7				0.316 5		
		0.508 2				0.317 3		

### 3 结论

笔者使用 Hypersil C18 型反相色谱柱,以  $V$  (甲醇): $V$  (水) = 50:50 作为流动相(用氨水调节流动相的 pH 为 7.0 ~ 8.0),建立了同时检测合成反应液中苯并噻唑和 2-巯基苯并噻唑的液相分析方法. 该方法具有良好的精密度和准确度,可在 7 min 内完成合成反应液的全部分析,可用于苯并噻唑合成工艺优化及其他相关研究中.

### 参考文献:

- [1] 海鹏,万力,徐冰,等. 苯并噻唑衍生物的合成及皮革防霉性能研究[J]. 西部皮革,2009,31(13):20-23.
- [2] 洪艳平,宋宝安,吴平,等. 苯并噻唑类农药生物活性研究进展[J]. 安徽农业科学,2005,33(7):1254-1257.
- [3] 陈江. 高品质二巯基苯并噻唑及其衍生物合成工艺研究[D]. 青岛:青岛科技大学化工学院,2012.
- [4] 刘俊峰,冯桂英,王象清等. 2-巯基苯并噻唑氧化合成苯并噻唑[J]. 化工生产与技术,2012,19(3):8-9.
- [5] 欧阳晃澈. 苯并噻唑及苯并咪唑异噻啉的化合物合成方法研究[D]. 温州:温州大学化学与材料工程学院,2011.
- [6] 孙桂英. 用高效液相色谱仪测定 2-巯基苯并噻唑纯度的方法:中国,CN102435685A[P]. 2012-05-02.
- [7] 安静. 苯并噻唑的液相色谱分析方法:中国,CN102435686A[P]. 2012-05-02.
- [8] 蒋宏丽. 工业废水中硫化促进剂 M 的 HPLC 分析及吸附分析法[J]. 中国环境监测,1996,12(1):24-25.
- [9] 程传玲,宋辉,汪文良,等. 流动相和流速对高效液相色谱分析果糖胺的影响[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2012,27(4):65-68.
- [10] 赵建宏,李亚芳,王建设. 高效液相色谱法同时测定噻啉酸和噻啉[J]. 郑州大学学报:工学版,2013,34(4):73-76.

## The Simultaneous Determination of Benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole in the Reaction Liquid by High Performance Liquid Chromatography

ZHAO Jian-hong, ZHANG Mei-mei, CHENG Xiang-lin, WANG Jian-she,  
WANG Liu-cheng, SONG Cheng-ying, ZHANG Jia-li

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A method was presented for the simultaneous determination of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole in the reaction liquid by high performance liquid chromatography (HPLC). The analysis was performed on a Hypersil C18 column (150 mm  $\times$  4.6 mm i. d) with 50:50 methanol-water as the mobile phase (mobile phase with ammonia, pH = 7.0 ~ 8.0) at a flow rate of 0.9 mL/min. The samples were detected at 254 nm with an UV detector and the column temperature was 30  $^{\circ}$ C. It was found that benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole could be well separated under the chromatographic conditions. The linear ranges of the mass concentration were 0.047 ~ 0.426 g/L and 0.059 g/L ~ 0.273 g/L respectively. The recoveries for them were 98.20% ~ 101.03% and 98.78% ~ 99.76%. The maximum relative standard deviations were 0.45% and 0.63% for benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole.

**Key words:** high performance liquid chromatography; benzothiazole; 2-mercaptobenzothiazole