

应用SCIEX LC-MS/MS液质联用系统快速测定水中13种卤代苯醌类化合物及其降解产物

Rapid Detection of 15 halobenzoquinones and degradation products in water with SCIEX LC-MS/MS System

艾梦杰, 杨总, 刘冰洁

Ai Mengjie, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX, China

Key words: SCIEX Triple Quad; halobenzoquinones;

引言

卤代苯醌类化合物 (halobenzoquinones, HBQs), 卤代苯醌类化合物是一类非常重要的环境污染物和生物毒性物质。它们通常不是被直接生产和使用, 而是作为更常见化合物的氧化降解或消毒副产物形成。作为消毒副产物 (DBPs), 当含有天然有机物 (NOM) 和溴/碘离子的水进行氯化消毒时, 会生成卤代酚, 这些卤代酚进一步氧化即可形成卤代苯醌。广泛使用的杀虫剂、防腐剂 (如五氯酚) 等在环境中的光解或生物降解会产生四氯苯醌等物质。

卤代苯醌 (如TCBQ) 已被证明能在体外和体内实验中引起DNA损伤和基因突变, 是潜在的致癌物。作为高毒性消毒副产物, 即使在很低浓度 (ng/L级别) 也可能对饮用水安全构成威胁, 是当前环境工程和公共健康领域的研究热点。因此精准分析饮用水消毒后生成的HBQs种类和含量, 对饮用水中HBQs暴露的健康风险评估、生物效应归因以及饮用水水质安全保障都具有重要意义。

目前卤代苯醌类化合物检测方法, 常用方法包括气相色谱法 (GC)、高效液相色谱法 (HPLC) 和高效液相色谱串联质谱法 (HPLC-MS/MS)。GC需对目标物进行衍生化处理, 步骤繁琐; HPLC的灵敏度和定性能力较弱, 容易出现假阳性结果; HPLC-MS/MS结合了色谱和质谱技术的优势, 其样品适用范围广, 前处理简单快速, 方法灵敏度高且选择性好。

针对以上问题, SCIEX开发了一种同时检测水中13种卤代苯醌类化合物的分析方法, 具有以下优势:

- 1、高效便捷:** 样品无需复杂前处理, 采样直接进样法, 一针进样分析13种HBQs;
- 2、灵敏度高:** 方法灵敏度可以达到pg级别以下, 足以满足行业检测要求;
- 3、降解规律:** 详细研究了化合物的稳定性及降解规律, 降解产物的结构解析;
- 4、稳健可靠:** 方法经过充分验证, 线性关系良好, 稳定性好, 符合方法学要求。

仪器设备

SCIEX Exion LC™系统 + SCIEX Triple Quad™系统



化合物信息

表1. 化合物信息

化合物名称	缩写	CAS号	分子式
2,5-二氯-1,4-苯醌	2,5-DCBQ	615-93-0	C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₂
2,6-二氯-1,4-苯醌	2,6-DCBQ	697-91-6	C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₂
2,5-二溴-1,4-苯醌	2,5-DBBQ	1633-14-3	C ₆ H ₂ Br ₂ O ₂
2,6-二溴-1,4-苯醌	2,6-DBBQ	19643-45-9	C ₆ H ₂ Br ₂ O ₂
2,6-二氯-3-甲基-1,4-苯醌	DCMBQ	40100-98-9	C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂
2,3,5-三氯-1,4-苯醌	TriCBQ	634-85-5	C ₆ HCl ₃ O ₂
2,6-二碘-1,4-苯醌	2,6-DIBQ	20389-01-9	C ₆ H ₂ I ₂ O ₂
2,6-二溴-3,5-二甲基-1,4-苯醌	2,6-DBDMBQ	87405-27-4	C ₈ H ₆ Br ₂ O ₂
2,3-二溴-5,6-二甲基-1,4-苯醌	2,3-DBDMBQ	38969-08-3	C ₈ H ₆ Br ₂ O ₂
3,4,5,6-四溴-1,2-苯醌	TB-1,2-BQ	2435-54-3	C ₆ Br ₄ O ₂
2,3,5,6-四溴-1,4-苯醌	TBBQ	488-48-2	C ₆ Br ₄ O ₂
3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌	TC-1,2-BQ	2435-53-2	C ₆ Cl ₄ O ₂
2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌	TCBQ	118-75-2	C ₆ Cl ₄ O ₂
3,4,5,6-四氯氢醌	TC-1,2-HQ	1198-55-6	C ₆ H ₂ Cl ₄ O ₂
2,3,5,6-四氯氢醌	TCHQ	87-87-6	C ₆ H ₂ Cl ₄ O ₂

实验方法

1. 色谱条件

色谱柱：C18 1.7 μm 2.1×100 mm（就说C18，T3是waters的，不是咱们的品牌）

流动相：A：水（含0.1%甲酸）；B：甲醇；

流速：0.35 mL/min；

柱温：40℃；

洗脱程序：梯度洗脱（表2）

2. 质谱条件

喷雾电压IS: -4500 V 源温度 TEM: 500℃

气帘气 CUR: 35 psi 碰撞气 CAD: 11

雾化气 GS1: 55 psi 辅助气 GS2: 55 psi

表2. 梯度条件

Time (min)	B(%)
0	20
8	50
11	95
13	95
13.1	20
16	20

表3. 离子对参数

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
2,5-DCBQ 1	5.34	177	113	-85	-23
2,5-DCBQ 2	5.34	177	35	-85	-40
2,6-DCBQ 1	5.51	177	113	-85	-23
2,6-DCBQ 2	5.51	177	35	-85	-40
2,5-DBBQ 1	6.41	266.9	81	-90	-75
2,5-DBBQ 2	6.41	266.9	79	-90	-75
2,6-DBBQ 1	6.74	266.9	81	-90	-75
2,6-DBBQ 2	6.74	266.9	79	-90	-75
DCMBQ 1	8.02	191	127	-95	-41
DCMBQ 2	8.02	190	35	-95	-23
TriCBQ 1	8.18	210.9	175	-95	-18
TriCBQ 2	8.18	210.9	35	-95	-40
2,6-DIBQ 1	8.49	360	127	-80	-36
2,6-DIBQ 2	8.49	361	127	-80	-36
2,6-DBDMBQ 1	10.1	294	81	-70	-46
2,6-DBDMBQ 2	10.1	294	79	-70	-46
2,3-DBDMBQ 1	10.3	294	81	-70	-46
2,3-DBDMBQ 2	10.3	294	79	-70	-46
TB-1,2-BQ 1	11.67	424.7	81	-85	-75
TB-1,2-BQ 2	11.67	424.7	79	-85	-68
TBBQ 1	10.63	424.7	81	-85	-75
TBBQ 2	10.63	424.7	79	-85	-68
TC-1,2-BQ 1	11.5	245	35	-110	-47
TC-1,2-BQ 2	11.5	247	35	-110	-47

表3. 离子对参数（续）

ID	RT(min)	Q1	Q3	DP	CE
TCBQ 1	10.13	245	209	-85	-20
TCBQ 2	10.13	247	211	-85	-20
TC-1,2-HQ 1	11.5	245	35	-110	-47
TC-1,2-HQ 2	11.5	247	35	-110	-47
TCHQ 1	10.13	245	209	-85	-20
TCHQ 2	10.13	247	211	-85	-20

实验结果

1. 实验条件的优化

实验中对色谱条件进行了详细优化，通过比较不同品牌和型号的色谱柱以及流动相组成，进一步提高了方法的灵敏度，从而实现了更准确的定量结果。

在优化流动相的过程中，化合物四氯代苯醌和四溴苯醌本身无法电离，需要在溶液上加酸，转换为氯代苯酚或溴代苯酚的结构，然后负离子模式进行检测，其加和形式为[M+H]⁻。因此流动相中必须加入甲酸，使其转化后电离（图1）。对比流动相A使用0.1%甲酸水和纯水的结果，以在纯水3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌为例，在纯水条件下不出峰，而在0.1%甲酸水条件信号高，因此选择0.1%甲酸水作为流动相A（图2）。并且，由于四氯代苯醌和四氯代氢醌之间存在转化，因此两类化合物不能同时检测。

2. 方法线性和重复性

采用空白基质加标法配制系列标准工作溶液。结果显示，13种苯醌类物质在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数(r)均大

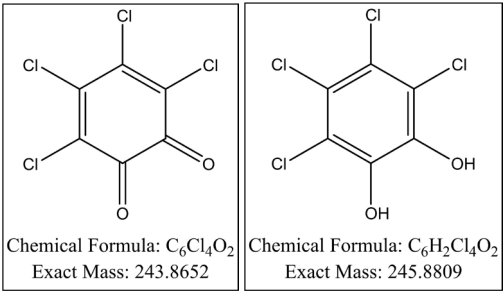


图1. 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌和3,4,5,6-四氯氢醌的结构式（左：3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌；右：3,4,5,6-四氯氢醌）

于0.995。以TriCBQ为例，相关系数(r)为0.997（图3）。连续进样6次，各化合物峰面积的相对标准偏差（RSD）较小。以TriCBQ为例，在浓度为0.05ng/mL的峰面积RSD为8.2%（图4），表明该方法重复性良好。综上所述，本方法灵敏度、线性及精密度均符合痕量残留定量分析的要求。

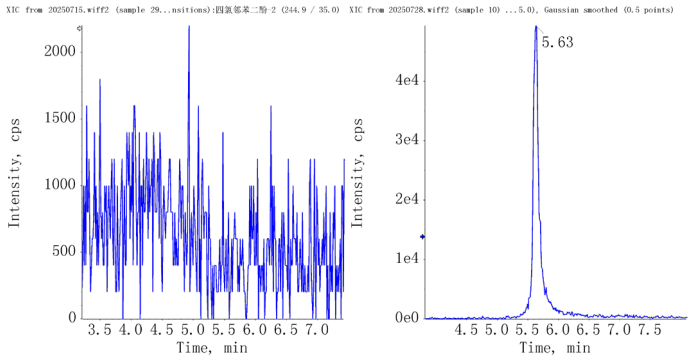


图2. 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌的典型色谱图（左：纯水；右：0.1%甲酸水）

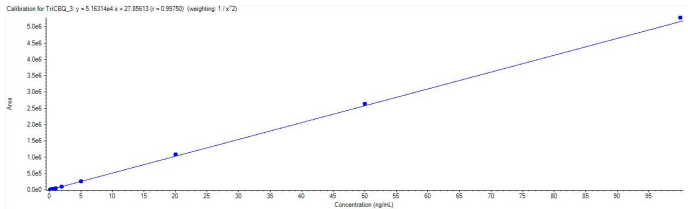


图3. TriCBQ的标准曲线

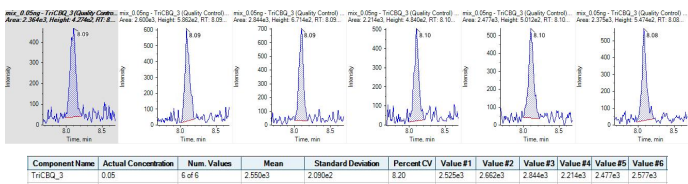


图4. 双酚A的重复性结果（n=6）

3. 化合物的稳定性及降解产物

为体现样品卤代苯醌类化合物的真实浓度，很有必要对HBQs的稳定性开展研究。以3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌和2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌为例，分别在纯水、纯甲醇、20%甲醇水（含0.25%甲酸）溶剂

条件下，记录在自动进样器放置0h、24h、36h的相对峰面积变化情况。结果二者在20%甲醇水（含0.25%甲酸）溶剂条件下更加稳定，因此采集后的样本及标曲的配置过程中，应使用20%甲醇水（含0.25%甲酸）为溶剂，并且尽可能在短时间内完成检测以确保检测结果的准确性。

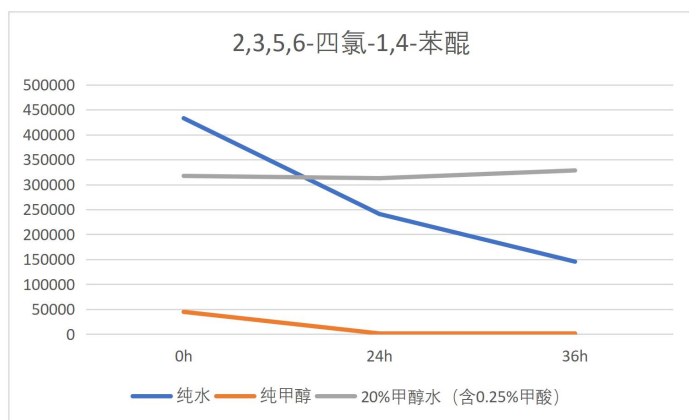


图5. 2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌在不同溶剂中放置0h、24h、36h的相对峰面积变化

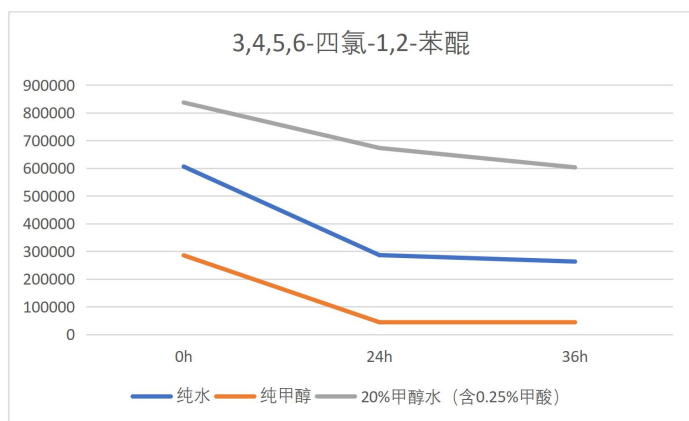


图6. 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌在不同溶剂中放置0h、24h、36h的峰面积变化

4. 3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌和2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌的降解产物

采用高分辨质谱X500R，对3,4,5,6-四氯-1,2-苯醌和2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌的可能的降解产物进行研究。以50%甲醇水溶解2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌，高分辨仪器的一级谱图结果显示，出现明显含氯

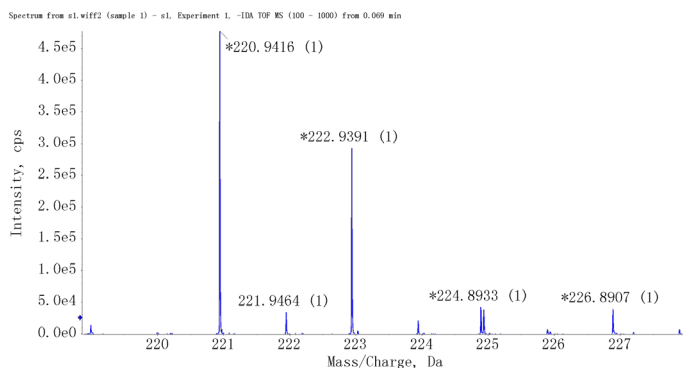
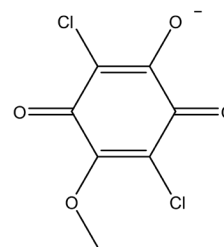


图7. 50%甲醇水溶解2,3,5,6-四氯-1,4-苯醌标准品的一级质谱图



Chemical Formula: $C_7H_3Cl_2O_4^-$
Exact Mass: 220.9414

离子特征峰簇。通过分子式拟合，显示220.09峰簇的分子式可能为 $C_7H_3Cl_2O_4^-$ ，因此判断降解反应可能出现苯环脱去Cl，变成羟基和甲氧基。

总结

本方案基于SCIEX先进的LC-MS/MS技术平台，成功建立了水中13种苯醌类化合物的高通量快速检测方法。该方案显著克服了传统方法前处理繁琐、分析周期长、通量低等瓶颈，具备操作简便、灵敏度高、重现性好的显著优势，并且对化合物的稳定性和降解产物进行研究。可为环境监测部门、第三方检测机构及科研单位提供高效可靠的技术手段，有力支撑HBQs的日常监测、风险筛查与相关科学研究，为保障环境生态安全与公众健康提供精准、高效的检测数据支撑。

参考文献

- [1] Xue W, Li N, Zhang Z, et al. Dummy template based molecularly imprinted solid-phase microextraction coating for analysis of trace disinfection by-product of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone using high-performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2022, 239:123065. DOI:10.1016/j.talanta.2021.123065.
- [2] 王园媛, 李璐璐, 吕佳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定饮用水中13种卤代苯醌类消毒副产物[J]. 色谱, 2023, 41(6):482-489. DOI:10.3724/SP.J.1123.2022.12006.
- [3] 朱晶晶, 张颖. 饮用水中消毒副产物卤代苯醌的污染及水解特征研究[J]. 环境科学学报, 2023. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2022.0216.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36620-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园科学园路
18号院A座一层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390

全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333

官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](#)