

应用纪要

## 环境样品中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的非靶向分析方法

---

Marian Twohig, Gordon Fujimoto, Aarthi Mohan, Kari L. Organtini, Kenneth J. Rosnack, Simon Hird

Waters Corporation, University of Massachusetts Amherst



---

### 摘要

全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)是一组合成化合物，在各种工业应用和消费品均有使用，是已知的环境污染

物。使用串联四极杆质谱仪的靶向方法能够灵敏地检测这些化合物，但只能检出少数潜在的PFAS。非靶向技术可以更全面地表征样品中的PFAS污染。本研究展示了将Xevo G2-XS QToF与经过PFAS方法包组件改良的ACQUITY UPLC I-Class PLUS联用对PFAS进行非靶向分析的工作流程。利用内部PFAS参比谱库为废水和土壤样品中检出的化合物指定推断性鉴定结果。这些谱库包括分子离子、碎片离子、同位素模式的精确质量数信息；如果存在参比标准品，还包括保留时间等色谱特性，用于可靠地为组分指定推断性鉴定结果。随后使用类似的工作流程对废水和土壤样品中检出的PFAS组分进行定量分析。对于UNIFI谱库中不存在的PFAS，可通过自动搜索外部数据库辅以其他软件工具进行发现，包括共有碎片离子、中性丢失和质量数亏损搜索。本文所述非靶向方法适用于各种情形，包括但不限于发现新型PFAS化合物、深入了解环境中的PFAS污染以及用于环境修复目的的污染源指纹图谱分析。

## 优势

- 直接进样法是一种经过简化的样品前处理技术，可避免PFAS损失和结果偏差
- 本地PFAS精确质量数谱库，包含4,000多种化合物，可轻松定制
- 使用多种属性进行组分推断性鉴定的分析解决方案，提高了环境样品中传统和新型PFAS分析结果的可信度

---

## 简介

全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)是一组合成化合物，为普遍存在的环境污染物。其结构为脂肪族碳链，氢原子完全或部分被氟原子取代。此外，这些化合物含有末端官能团，例如羧酸酯基、磷酸酯基、醇基、磺酸酯基或磺胺基<sup>1-3</sup>。碳-氟键的强度赋予了高度氟化的碳化合物优异的稳定性，使其具有抗降解能力和生物累积潜力。因此，在环境和生物样品中均广泛检测到这些化合物。这些化合物在环境中的持久存在引起全球科学家的广泛关注，他们试图了解这些化合物对人类和野生动物可能造成的健康和环境影响<sup>4</sup>。PFOA和PFOS这两种臭名昭著的PFAS化合物由于已知的不良健康影响，在世界上大部分地区已被禁止使用和生产。近年来，制造商设计了具有更短链长的替代化学品，旨在保持功能特性的效用，同时试图减弱传统产品的抗降解特性<sup>5</sup>。与新型制剂产品有关的化学和毒理学信息通常并非广为人知，因此，使用能够提供非靶标分析物以及靶标分析物数据的分析方法具有很大优势，有助于全面评估此类化合物的环境分布<sup>4-10</sup>。此外，据估计，自从引入这些化学品以来，已经制造出4,000-6,000种PFAS类化合物<sup>11</sup>。目前使用串联四极杆质谱仪的靶向方法能够灵敏地检测这些化合物，但仅限于样品中一小部分潜在的PFAS。非靶向技术可以更全面地表征样品中的PFAS污染。

本研究将使用由超高效液相色谱(UPLC)和高分辨率飞行时间质谱(TOF-MS)进行非靶向分析得到的数据展示水和土壤浸出液中PFAS测定的两种工作流程。第一种工作流程是使用内部PFAS参比谱库，包括但不限于全氟烷基羧酸(PFCA)、全氟烷基磺酸(PFSA)、全氟烷基醚羧酸(PFECA)和氟调聚物磺酸(FTSA)亚类，为检出的化合物分配鉴定结果。这些谱库通过计算机模拟和实验数据生成。质谱信息根据已知组分的化学结构进行预测，并

由分析现有确证参比标准品生成的实验数据提供支持。参比谱库包括伪分子离子、碎片离子、同位素模式的精确质量数信息；如果存在参比标准品，还包括保留时间等其他色谱特性用于鉴定组分。然后利用剩余组分的数据，通过ChemSpider自动搜索外部数据库。

---

## 实验

PFAS确证标准品购自Wellington Laboratories（加拿大安大略）。

由于PFAS广泛用于制成品中，因此在分析样品中的PFAS化合物时必须谨慎操作，以免发生程序和仪器污染。必须解决样品采集、前处理和分析中的挑战。应注意避免使用任何含有Teflon或PTFE的材料。从样品采集到分析，都应使用高密度聚乙烯(HDPE)容器和样品瓶。PFAS分析可能会造成系统污染，不过可以采取适当的步骤来减少此类污染。执行PFAS分析之前，必须在UPLC系统上安装沃特世PFAS解决方案安装方法包。该方法包由不含PFAS的组件以及安装在流动相混合器和进样器之间的Isolator色谱柱组成，有助于延迟可能与分析峰共洗脱的残留背景干扰<sup>12</sup>。

### 废水和土壤样品前处理

废水和土壤样品由合作者友情提供，并分别按照ASTM 7979和ASTM 7968进行制备。这些ASTM方法由先稀释，后用针式过滤器过滤，再进行样品分析的步骤组成。每种方法的全部详细信息可参见沃特世应用纪要720006329ZH <<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2018/720006329/720006329-en.pdf>> 和720006764EN <<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2020/720006764/720006764-en.pdf>>。进行样品前处理之前，向样品中添加两种<sup>13</sup>C同位素标记的内标（<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA和<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS）。研究的水样包括地表水、地下水、饮用水和废水。研究的土壤样品包括沙子、淤泥、瘦粘土和富粘土<sup>13-15</sup>。

### 液相色谱条件

液相色谱系统：	ACQUITY UPLC I-Class PLUS，经PFAS方法包改良（部件号：176004548）
检测条件：	Xevo G2-XS QToF质谱仪，ESI负离子模式
样品瓶：	聚丙烯自动进样器样品瓶，用聚乙烯盖密封（部件号：186005230）

色谱柱: ACQUITY UPLC C<sub>18</sub> 2.1 × 100 mm, 1.7 μm (部件号: 186002352)

柱温: 35 °C

样品温度: 10 °C

进样体积: 30 μL

流速: 0.300 mL/min

流动相A: 95:5水:甲醇 (含2 mM醋酸铵)

流动相B: 甲醇 (含2 mM醋酸铵)

### 梯度表

时间 (min)	流速 (mL/min)	%A	%B	曲线
0.0	0.300	100	0	-
1.0	0.300	80	20	6
6.0	0.300	55	45	6
13.0	0.300	20	80	6
14.0	0.300	5	95	6
17.0	0.300	5	95	6
18.0	0.300	100	0	1
22.0	0.300	100	0	1

## 质谱条件

质谱系统:	Xevo G2-XS QToF质谱仪
电离模式:	ESI-
采集范围:	50-1200 Da
毛细管电压:	0.5 kV
锥孔电压:	10 V
碰撞能量:	低能量: 4 eV 高能量: 20-70 eV
脱溶剂气温度:	350 °C
离子源温度:	100 °C
脱溶剂气流速:	1000 (L/h)
锥孔气流速:	100 (L/h)
实时校正参比化合物:	亮氨酸脑啡肽, 200 ng/mL

## 数据管理

色谱软件:	UNIFI v1.9.4
质谱软件:	UNIFI v1.9.4
信息学软件:	UNIFI v1.9.4

## 谱库生成

利用数据非依赖型采集模式（称为MS<sup>E</sup>）通过单次进样采集母离子和子离子的精确质量数测量结果<sup>16</sup>。当使用

多种属性（即保留时间、精确质量数、预期碎片离子）搜索化合物谱库中的条目时，假阳性结果发生率显著降低，大幅提高了鉴定的可信度。将分析现有确证标准品得到的处理后数据文件与相关的.mol结构文件相结合，创建目标化合物的自定义谱库。也可以先从Microsoft Excel文件中导入这些信息，然后在UNIFI中创建谱库。对于不存在参比标准品的化合物，利用EPA CompTox谱库中化合物的其他结构生成一个额外的谱库，其中化合物总数超过4,200种<sup>17</sup>。这些PFAS谱库可以从Waters Marketplace (<https://marketplace.waters.com/home>)下载。图1所示为PFTreDA的谱库条目示例。

The screenshot displays the UNIFI software interface for the PFTreDA database. On the left, a search bar and a list of compounds are visible, with 'PFTreDA' selected. The main window shows the details for 'PFTreDA (119820 PFAS Library)'. The 'Property Value' table includes:

Property	Value
Item type	Compound
Item description	PFAS: carboxylate: legacy
IUPAC name	
Formula	C14HF27O2
Hill formula	C14HF27O2
Average molar mass	714.1134
Monoisotopic mass	713.9545
Item tag	
InChI	15/C14HF27O2/c15-2(16.1, 42)43(17.18)4(19.20)5 (21.22)6(23.24)7(25.26)8 (27.28)9(29.30)10(31.32)11 (33.34)12(35.36)13(37.38) 14(39.40)41/h(42,43)

The chemical structure of Perfluorotetradecanoic acid is shown as a ball-and-stick model. Below the structure is a 'Detection results' table:

Priority	Neutral Mass (Da)	Adduct	Charge	Fragmentation type	Expected m/z	Observed...	Expected RT (min)	Ionization technique	Detail type
Instrument model: Unknown, Instrument serial no.: Manually created, Created by administrator on Aug 11, 2020 (1 items)									
Imported from spreadsheet									
1	713.9545	-H	-1	None	712.9473		15.320	ESI-	MSe
2				CID	668.9574		15.320	ESI-	MSe
4				CID	218.9862		15.320	ESI-	MSe
3				CID	168.9894		15.320	ESI-	MSe

图1. PFTreDA（全氟十四酸）的数据库条目示例，显示了母离子和碎片离子的预期m/z、加合物和保留时间。

## 结果与讨论

方法示意图见图2。将ACQUITY UPLC系统与Xevo G2-XS质谱仪联用生成全面的数据集，以便使用UNIFI进行组分化和后续评估。首先对照UNIFI谱库条目检查组分，使用参比标准品（如果有）对任何阳性匹配结果进行定量分析。然后使用其余各组分中所有离子的精确质量测量结果确定元素组成，以搜索外部数据库（例如，通过ChemSpider搜索）。最终需要开展进一步实验用于结构确认，例如MS/MS以及与参比标准品数据比较。

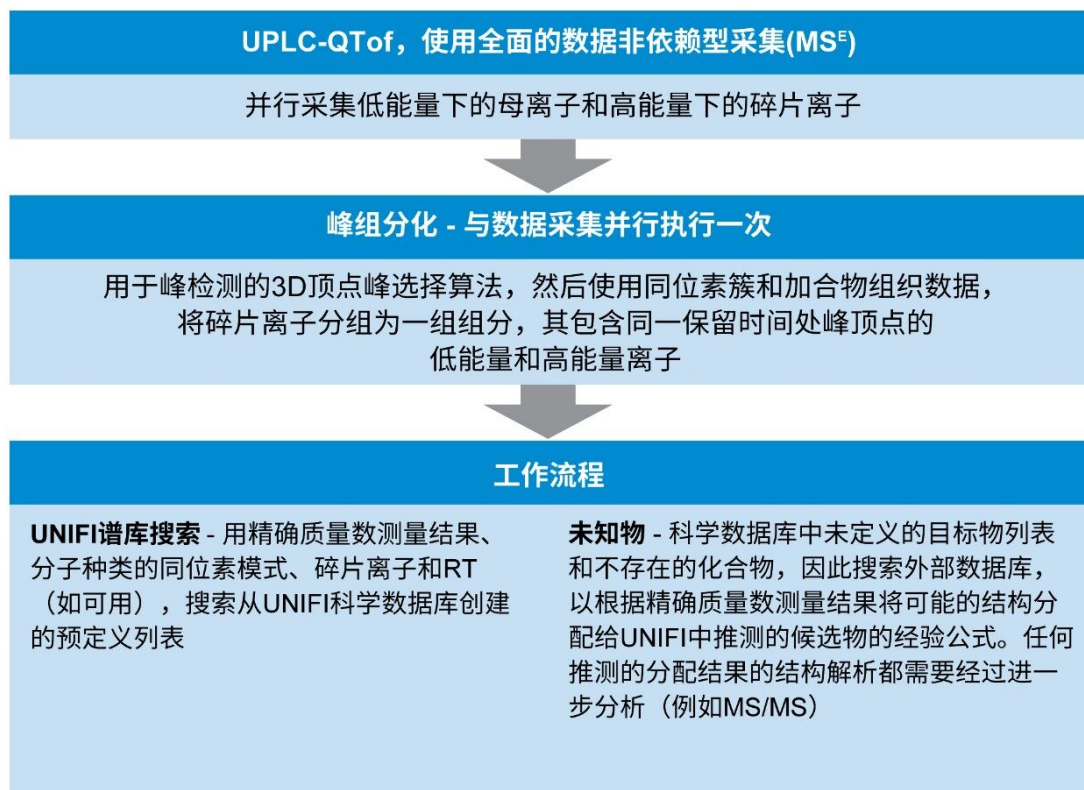


图2. 非靶向分析方法示例

使用废水以及土壤样品开展了一系列实验。一开始通过定性实验鉴定样品中检出的PFAS化合物。随后开展定量实验以测定所检出分析物的含量。

## 使用UNIFI谱库检测废水中的PFAS

通过分析添加有30种PFAS化合物的废水来评估靶向筛选工作流程的性能。表1汇总了用于验证所检出PFAS的鉴定结果准确度的标准, 其中包括实测 $m/z$ 、质量精度、预期保留时间和实测保留时间以及检测到的加合物。检测废水空白中加入的各种化合物并正确分配, 质量精度范围为0至-1.1 mDa。

组分名	中性质量数 (Da)	实测中性质量数 (Da)	实测 m/z	质量数误差 (mDa)	加合物	预期RT (min)	实测RT (min)
11Cl-PF3OUdS	631.8965	631.8960	630.8887	-0.5	-H	14.4	14.39
4:2 FTS	327.9816	327.9805	326.9732	-1.1	-H	8.69	8.7
6:2 FTS	427.9752	427.9742	426.967	-0.9	-H	11.57	11.58
8:2 FTS	527.9688	527.9681	526.9609	-0.7	-H	13.43	13.43
9Cl-PF3ONS	531.9029	531.9024	530.8952	-0.4	-H	13.07	13.06
ADONA	377.9762	377.9756	376.9683	-0.6	-H	10.55	10.55
FBSA	298.9663	298.9657	297.9585	-0.5	-H	8.89	8.85
FHxSA	398.9599	398.9596	397.9523	-0.2	-H	12.04	12
FOSA	498.9535	498.9530	497.9458	-0.5	-H	13.92	13.92
GenX	329.9750	329.9749	284.9778	-0.1	-HCO <sub>2</sub> , -H	9.31	9.31
N-EtFOSAA	584.9903	584.9896	583.9824	-0.6	-H	14.13	14.11
N-MeFOSAA	570.9746	570.9735	569.9662	-1.1	-H	13.78	13.78
PFBA	213.9865	213.9856	168.9885	-0.9	-HCO <sub>2</sub> , -H	3.96	3.96
PFBS	299.9503	299.9497	298.9424	-0.6	-H	7.32	7.31
PFDA	513.9673	513.9670	512.9597	-0.3	-H	13.43	13.42
PFDoDA	613.9609	613.9606	612.9533	-0.4	-H	14.7	14.71
PFDS	599.9311	599.9308	598.9235	-0.3	-H	14.14	14.11
PFHpA	363.9769	363.9762	362.9689	-0.7	-H	10.43	10.42
PFHpS	449.9407	449.9405	448.9333	-0.2	-H	11.71	11.7
PFHxA	313.9801	313.9790	312.9717	-1.1	-H	8.86	8.85
PFHxS	399.9439	399.9435	398.9362	-0.4	-H	10.59	10.57
PFNA	463.9705	463.9702	462.9629	-0.3	-H	12.6	12.6
PFNS	549.9343	549.9339	548.9266	-0.4	-H	13.43	13.43
PFOA	413.9737	413.9731	412.9658	-0.6	-H	11.64	11.62
PFOA [M+8]	422.0005	422.0003	420.993	-0.3	-H	11.64	11.62
PFOS	499.9375	499.9374	498.9302	-0.1	-H	12.63	12.64
PFOS [M+8]	507.9643	507.9645	506.9572	0.1	-H	12.63	12.63
PFPeA	263.9833	263.9822	262.9749	-1.1	-H	6.7	6.69
PFPeS	349.9471	349.9462	348.939	-0.8	-H	9.15	9.17
PFTreDA	713.9545	713.9545	712.9472	0	-H	15.32	15.32
PFTriDA	663.9577	663.9573	662.95	-0.5	-H	15.09	15.09
PFUnDA	563.9641	563.9634	562.9562	-0.7	-H	14.12	14.12

表1.组分概要表，显示了30种PFAS化合物以及废水基质中加标的两种内标（浓度1000 ng/L，上样量0.03 ng）的信息

为促进高效的数据审查，可以在数据集中应用自定义视图筛选器，将分配结果限制为仅满足某些标准，例如，在指定的保留时间窗口内、检出碎片离子、处于质量数亏损区域内。使用此类筛选器，将仅显示符合这些相关特征的化合物/组分（图3）。



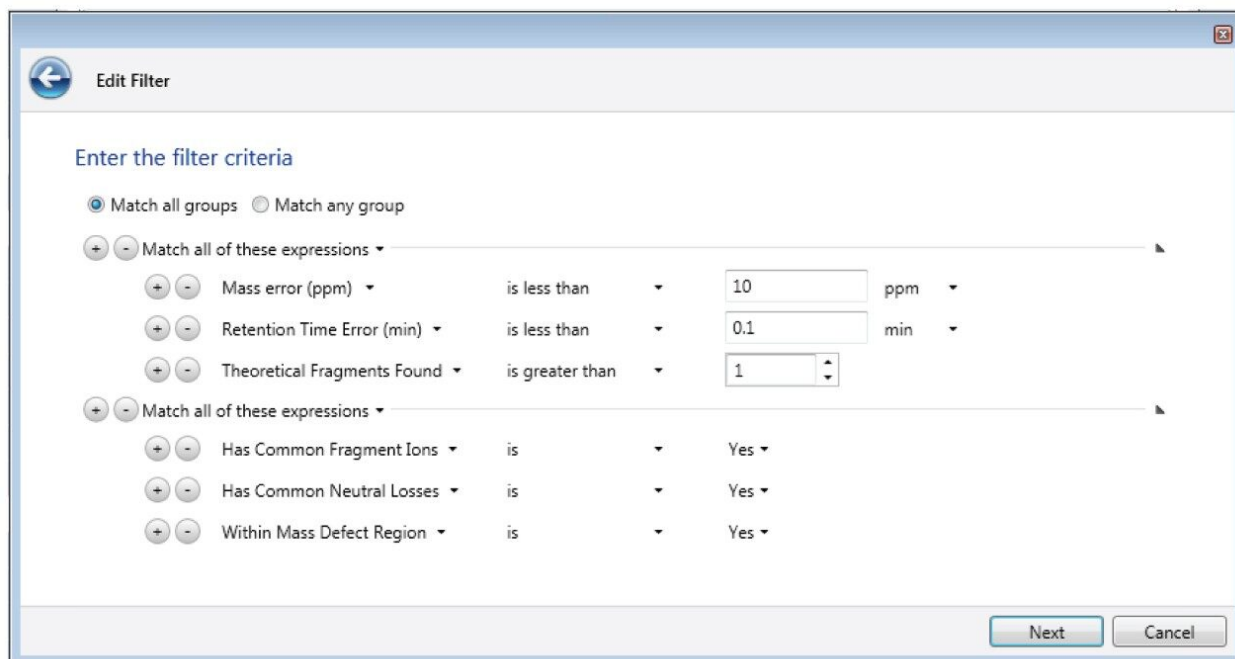


图3.可定制视图筛选器窗口，以控制组分概要表中的数据呈现方式。

图4显示了通过分析添加有一系列PFAS（加标浓度1000 ng/L）的废水提取物检出的其中一种化合物的组分概要。ADONA条目突出显示，展示了母离子和碎片离子EIC、相关的谱图数据以及结构归属结果。自定义工作流程如图中左侧所示。列表中各条目均可更改，以表示任何分析的数据审查的自然进程。选择Identified Components（已鉴定组分）步骤，将自动显示软件鉴定的所有谱库组分。组分概要表显示了与已鉴定分析物相关的信息，包括m/z、质量数误差、保留时间和检测到的加合物。还展示了分析物结构以及预测的碎片离子结构和相关的质量数误差。以上信息均在同一个视图中展示，有助于轻松解释结果并提高鉴定的可信度。

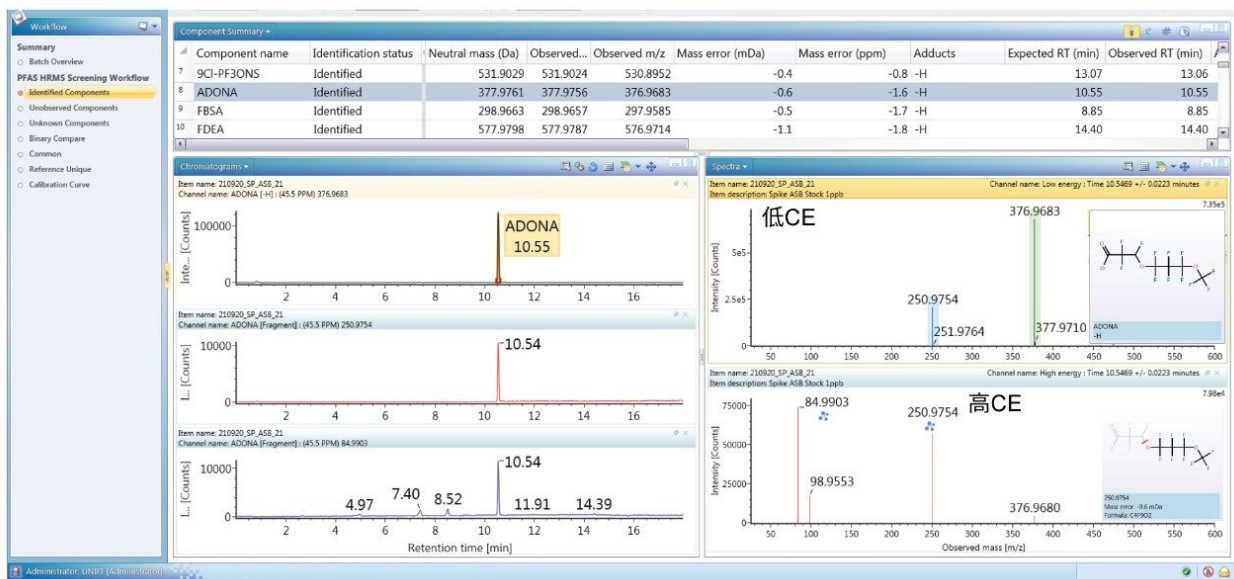


图4.废水样品提取物中ADONA的鉴定结果，加标浓度1000 ng/L，进样30  $\mu$ L，上样量0.03 ng。母离子 ( $m/z$  376.9683，质量数误差-0.6 mDa) 和碎片离子 ( $m/z$  分别为250.9754和84.9903，质量数误差分别为-0.6 mDa和-0.3 mDa) 的EIC。展示了低碰撞能量 (上图) 和高碰撞能量谱图。

## 使用UNIFI谱库检测土壤中的PFEEESA

土壤样品的分析数据用同样的方式处理。UNIFI中数据审查的第一步展示了搜索PFAS谱库所分配的所有检测到的化合物。这些化合物列于组分概要表中。图5显示了用于检测和分配PFEEESA的组分概要表示例。在色谱图窗口中，针对谱库中记录的母离子和检测到的任何碎片离子生成提取离子色谱图(EIC)。母离子谱图显示在低碰撞能量谱图 (上图) 中，高能量碎片离子谱图见下图。使用计算机模拟碎裂算法生成分配给碎片离子的结构

。

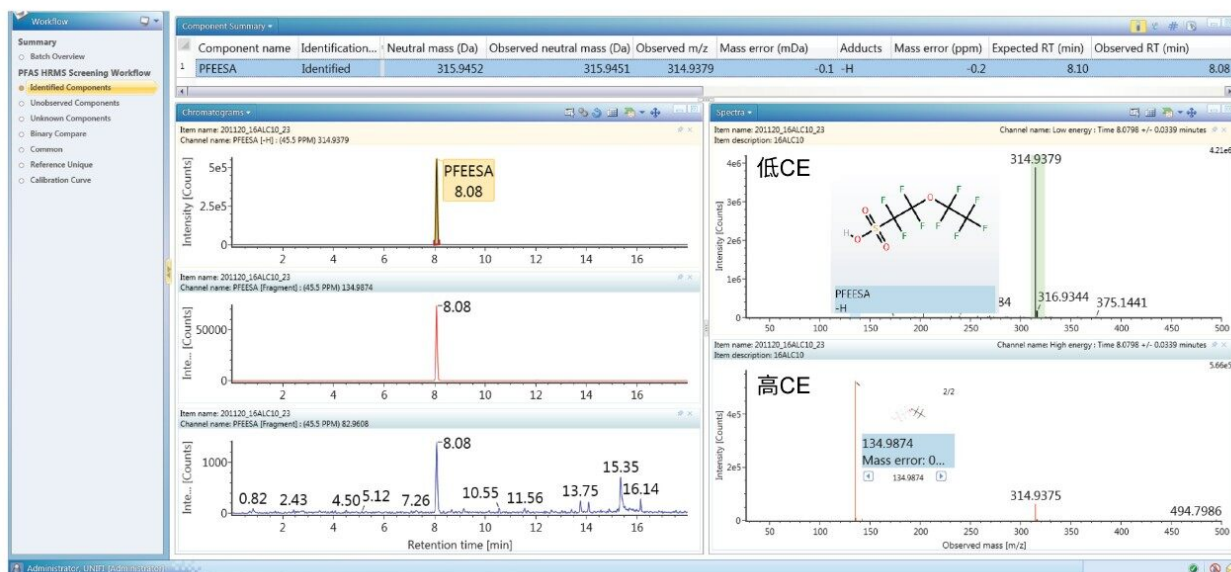
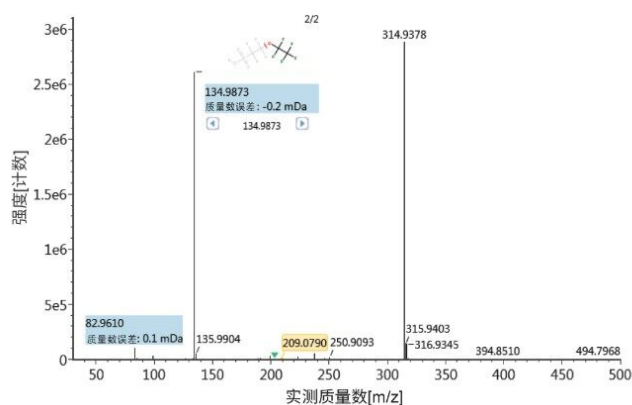


图5.瘦粘土土壤样品浸出液中PFEEESA的鉴定结果。母离子 ( $m/z$  314.9379, 质量数误差-0.1 mDa) 和碎片离子 ( $m/z$  134.9874, 质量数误差0.0 mDa;  $m/z$  82.9608, 质量数误差0.0 mDa) 的EIC以及低碰撞能量 (上图) 和高碰撞能量 (下图) 谱图及相关结构。

随后用17 ev的固定碰撞能量, 对初始筛选数据中的疑似阳性结果进行确认性靶向MS/MS实验。将PFEEESA的确认标准品在保留时间8.10分钟处洗脱的色谱峰与土壤样品浸出液中同一保留时间处的峰进行质谱图比较, 结果发现两者匹配, 如图6所示。

确证标准品  
t<sub>R</sub> 8.12处m/z 314.9379的MS/MS谱图



瘦粘土浸出液  
t<sub>R</sub> 8.12处m/z 314.9379的MS/MS谱图

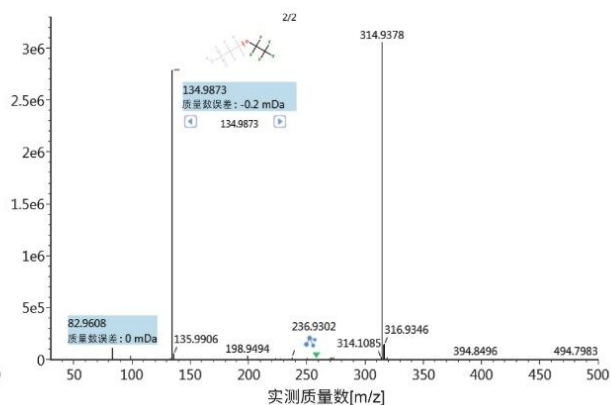


图6.在确证标准品和瘦粘土土壤样品浸出液中, 针对靶标m/z 314.9379的确认性靶向MS/MS实验。还显示了预测的碎片离子结构和质量数误差。

使用相同的MS和LC方法开展定量实验，基于在溶剂（含0.1%乙酸的50/50甲醇/水）中制备的标准曲线，使用母离子m/z的EIC测定土壤样品中PFEESA的浓度（图7）。测得样品浸出液中PFEESA的浓度为1730 ng/L，或原始土壤样品中PFEESA的浓度8.65 ng/g。

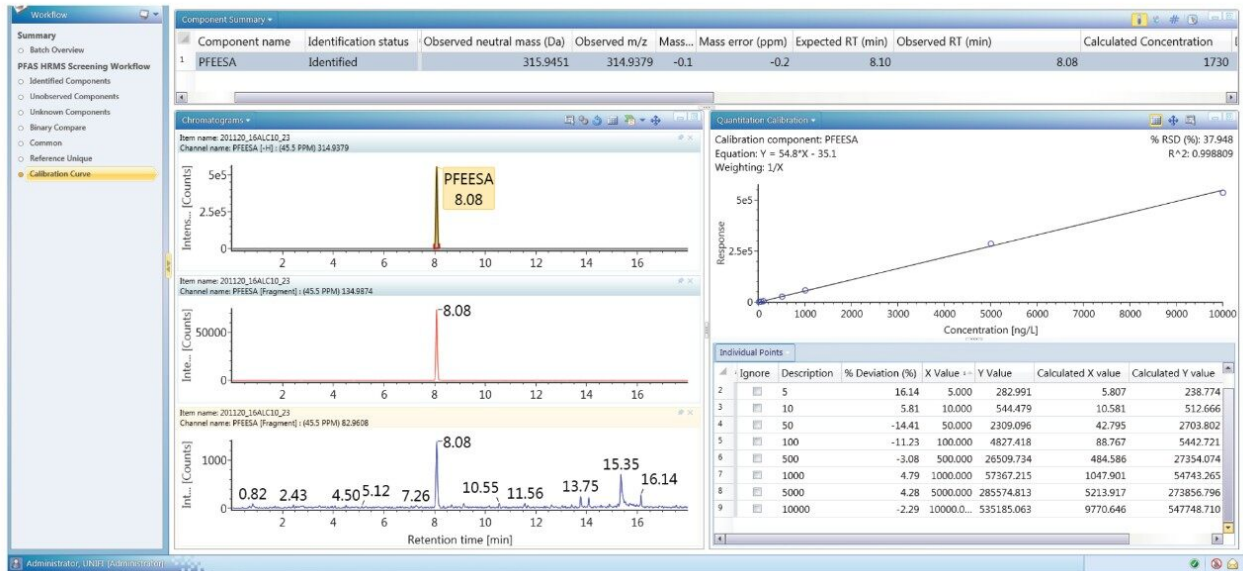


图7. PFEESA母离子(m/z 314.9379)和碎片离子(m/z 134.9874, m/z 82.9608)的EIC，在瘦粘土土壤浸出液中测得的PFEESA浓度为1730 ng/L（在土壤中的浓度为8.65 ng/g）。还显示了范围(5–10,000 ng/L)内的线性标准曲线。

## 结构解析工具

### 共有碎片离子搜索

UNIFI软件中有一套工具，可以帮助鉴定并解析样品中存在，但UNIFI谱库中不存在的PFAS。有助于分配样品中任何其余PFAS的工具包括共有碎片离子、中性丢失和质量数亏损搜索。在组分化后采用所有结构解析工具，可通过新的方式连续查询并解析单个数据集，而无需重新处理样品。

许多PFAS亚类的化学结构通常具有相似的结构，当它们发生碰撞诱导解离(CID)时可能出现共有的特征碎片离子。这些共有结构信息可以在疑似物分析中使用。鉴定出共有碎片离子后，可输入处理方法的搜索标准中，以自动搜索这些共有的结构特征。图8的组分概要表显示了根据共有碎片离子m/z 79.9573 (SO<sub>3</sub>)和m/z 98.9557 (FSO<sub>3</sub>)得到的PFAS的鉴定结果。碎片离子EIC还反映了样品中具有这些共同特征的多种组分。筛选共有碎片离子是鉴定谱库中可能不存在的潜在未知PFAS的一种策略。一旦使用共有碎片离子筛选完成了潜在化合物鉴定，即可使用发现工具解析组分，以鉴定未知组分的潜在结构。

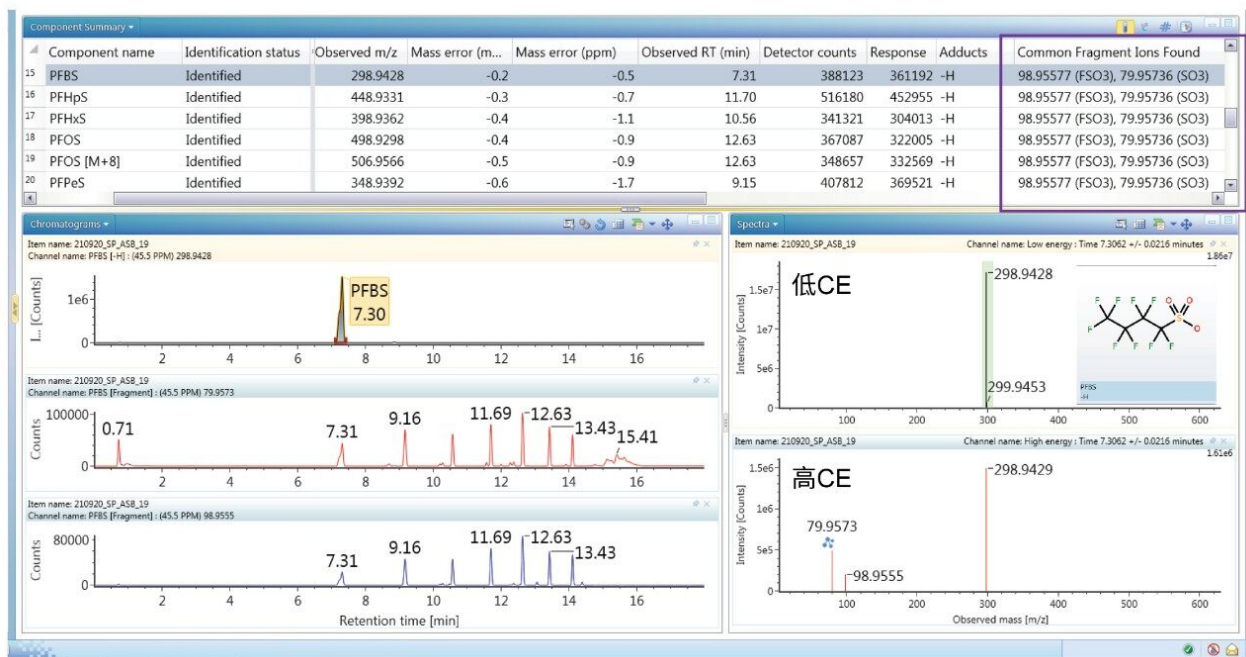


图8.组分概要，显示了加标废水样品中包含共有碎片离子m/z 79.9573和98.9557的分析物列表。碎片离子EIC显示了具有一个或两个碎片离子的其他组分。

## 中性丢失和质量数亏损搜索

搜索中性丢失可提取与PFAS亚类有关的数据，这些亚类共有结构特征并在CID过程中丢失共同的中性部分。软件算法在定义的质量数偏差范围内搜索目标列表中指定的母离子精确质量数：中性丢失精确质量数。该方法可用于发现情况下，以确定与已知化合物具有相似子结构的新组分。

CO<sub>2</sub>HFHF的丢失是调聚物酸FHEA、FOEA和FDEA所共有的。基于处理方法中的目标中性丢失列表和视图筛选器来鉴定所有三种组分并将其分到一组，以显示检测到中性丢失的组分（图9）。参比谱库中的信息可用于填充处理方法，帮助鉴定相关化合物和同系物。

也可以采用质量数亏损筛选搜索潜在的未知PFAS化合物。许多氢原子被氟原子取代，导致低质量数亏损或负质量数亏损，与其他数据筛选方法相结合，可以帮助发现和鉴定<sup>7</sup>。

这些结构解析工具有助于进一步解析数据，以寻找科学数据库中不包含的新型PFAS。

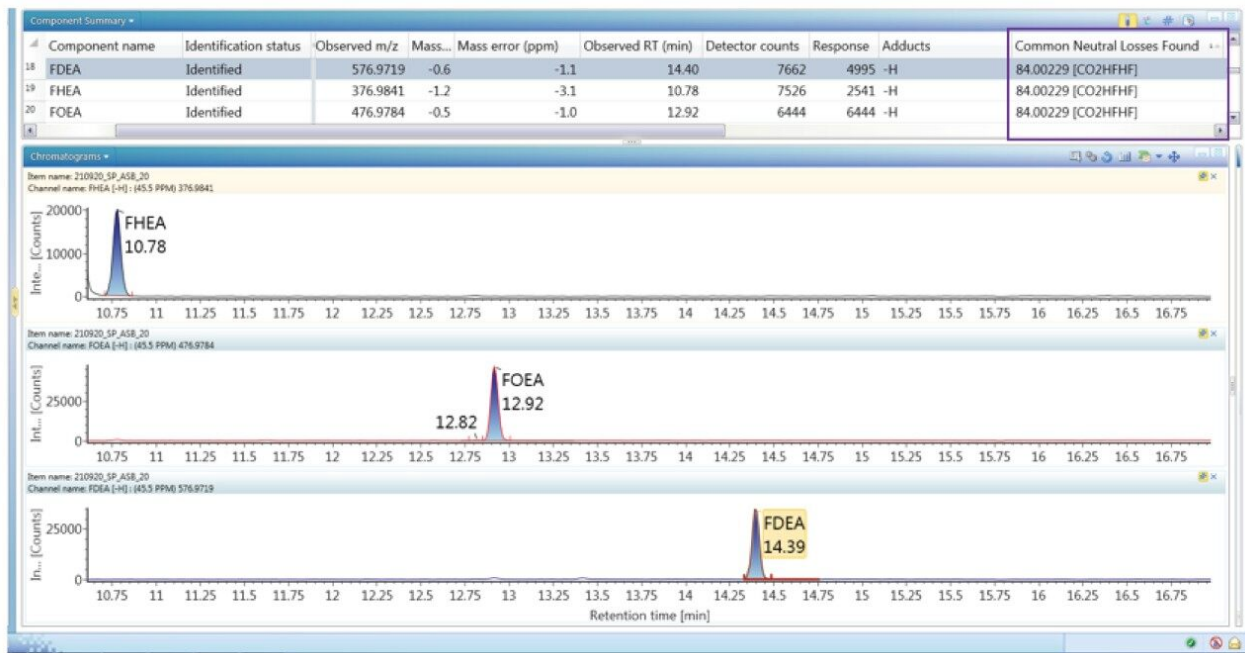


图9.组分概要显示了已鉴定出的调聚物酸FDEA、FHEA和FOEA。软件注明了CO2HFHF的共有丢失。

## 检测废水中存在，但UNIFI谱库中不存在的其他PFAS

可采用UNIFI发现工具鉴定现有UNIFI谱库中不包含的组分。发现工具通过使用原始数据中提供的所有信息（包括母离子和碎片离子的精确质量数）来研究感兴趣的未知候选质量数，生成可能的分子式列表用于自动搜索外部数据库（例如ChemSpider）。对废水样品中检出的未鉴定组分进行的数据审查揭示了一种可疑的化合物，其处于质量亏损区域内，并且已被软件标记为具有共有碎片离子（图10）。

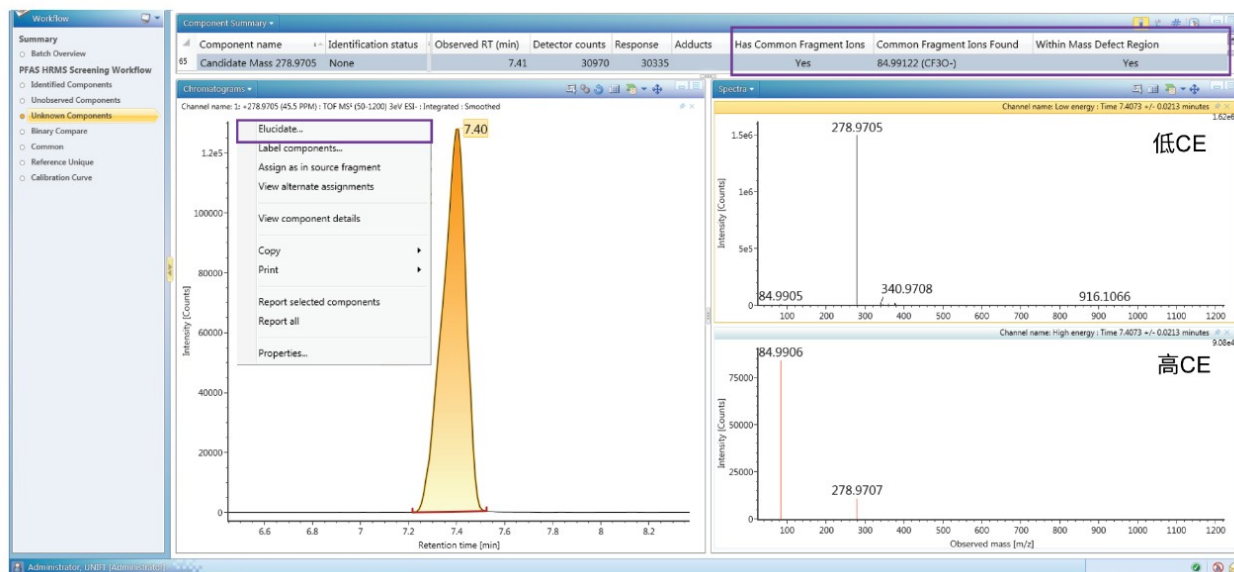


图10.组分概要显示了废水中检出的未知组分，m/z 278.9705，保留时间7.41 min。共有碎片离子和质量数亏损搜索已将候选物标记为目标组分。

对可疑组分的解析揭示了多种可能的推测结果，但是，列表中只有一种推测结构具有匹配的碎片离子。推测的最佳匹配化合物的元素组成为 $C_5HF_9O_3$ ，是全氟-4-甲氧基丁酸。该组分的引用数（表明该推测组分在数据库中的引用频率）也最高。除推测组分的元素组成和常用名以外，表中还提供了有关碎片离子匹配和引用数的信息。可以对推测组分进行排序，展示碎片离子匹配和/或引用最多的结构，从而有助于优先考虑列表中最可能的候选组分（图11）。还列出了各种推测组分的别名，如果常用名并非最常用的标识，则可以使用这些别名进行鉴定。

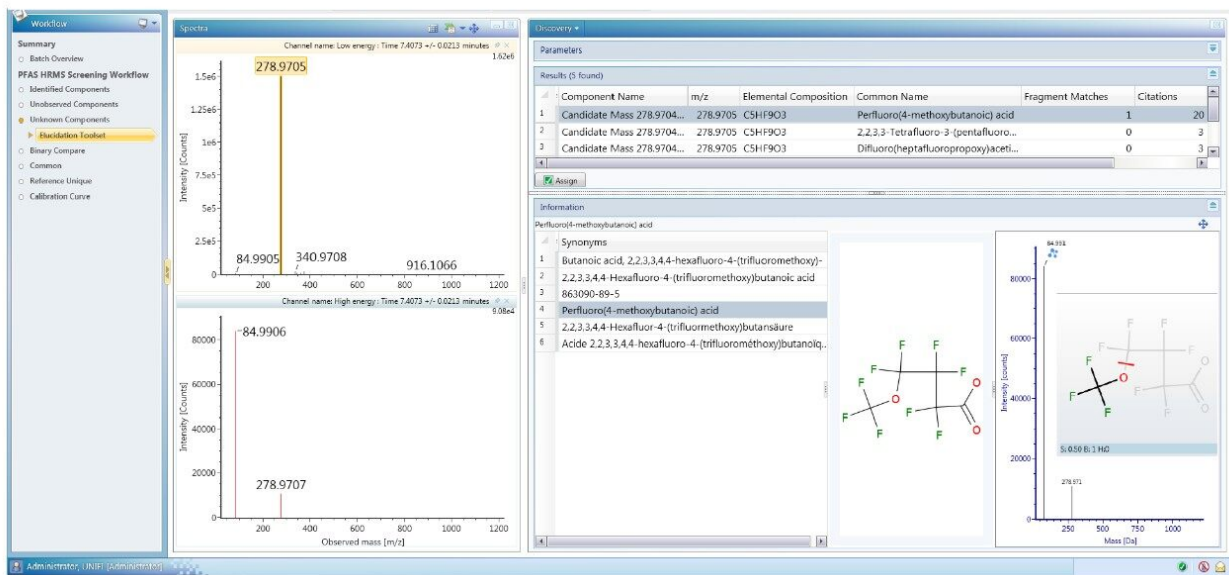
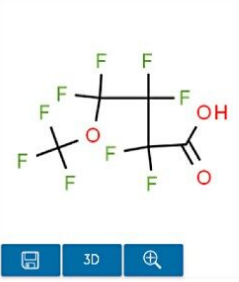


图11.可使用UNIFI发现工具查看疑似候选组分。表中列出了常用名、匹配的碎片离子数和引用数。还显示了推测的母离子和子离子碎片结构。

通过访问UNIFI软件中的ChemSpider条目，可以找到有关推测的候选组分的更多信息（图12）。





**Perfluoro(4-methoxybutanoic) acid**

Molecular Formula: C<sub>5</sub>HF<sub>9</sub>O<sub>3</sub>  
 Average mass: 280.045 Da  
 Monoisotopic mass: 279.978210 Da  
 ChemSpider ID: 23955753

▼ More details:

This record has not been tagged. + TAG

Names Properties Searches Spectra Vendors Articles More ▼

Names and Synonyms

Validated by Experts, Validated by Users, Non-Validated, Removed by Users EDIT

**2,2,3,3,4,4-Hexafluor-4-(trifluoromethoxy)butansäure** [German] [ACD/IUPAC Name]  
**2,2,3,3,4,4-Hexafluoro-4-(trifluoromethoxy)butanoic acid** [ACD/IUPAC Name]  
**863090-89-5** [RN]  
**Acide 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-4-(trifluorométhoxy)butanoïque** [French] [ACD/IUPAC Name]  
**Butanoic acid, 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-4-(trifluoromethoxy)-** [ACD/Index Name]  
**Perfluoro(4-methoxybutanoic) acid**  
 MFCD07784238 [MDL number]  
 Perfluoro-4-methoxybutanoic acid  
 Perfluoro-4-methoxybutanoic acid (PFMOBA)

图12.全氟-4-甲氧基丁酸的ChemSpider数据库条目

通过使用确认性MS/MS实验和全氟-4-甲氧基丁酸的确证标准品（数据未显示）匹配保留时间和碎片离子来确认化合物鉴定结果。一旦鉴定出未知组分，可以将检测结果保存至UNIFI数据库，并用于后续搜索。

## 结论

自定义谱库对于分配废水和土壤样品中检测到的PFAS化合物有很大帮助。该谱库由化合物结构、精确质量数以及其他特性（例如保留时间和碎片离子）组成，这些特性基于现有确证标准品创建。组分鉴定基于多种属性（包括保留时间、精确质量数母离子和碎片离子谱图以及同位素分布），提高了分配的可信度。其他PFAS结构文件可以轻松添加到谱库中，方便筛选大量分析物。生成包含特定组分的谱图和色谱指纹图谱的数据库，并结合与已知结构特征有关的信息，可用作发现传统和新型PFAS化合物的有用工具，提供有关它们在环境中存在和分布的更多认知。

此外，UNIFI软件提供了一组工具，可使用共有碎片离子、中性丢失和质量数亏损搜索来帮助识别谱库中不存

在的潜在未知PFAS。利用这些工具可以轻松筛选潜在的未知PFAS，将可能的鉴定结果数减少至最有可能的候选物可控列表。所有处理过程均与数据采集无关，意味着可使用单一方法和进样来采集数据，但是可通过不同方式连续查询和筛选数据，以挖掘未知PFAS的数据。数据库搜索与解析工具相结合，可以对环境样品中的各种PFAS进行深入筛选，这是使用靶向MS/MS技术无法实现的。将Xevo G2-XS QToF与UNIFI数据处理结合使用的非靶向技术可用于各种情形下，包括但不限于发现新型PFAS化合物、深入了解环境中的PFAS污染以及用于环境修复目的的污染源指纹图谱分析。

---

## 参考资料

1. V Mulabagal, L Liu, J Qi, C Wilson, JS Hayworth. A Rapid UHPLC-MS/MS Method for Simultaneous Quantitation of 23 Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Estuarine Water. *Talanta*.2018, 190, 95–102.
2. RC Buck, J Franklin, U Berger, JM Conder, IT Cousins, P de Voogt, AA Jensen, K Kannan, SA Mabury, SPJ van Leeuwen. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr Environ Assess Manag*, 2011, 7,4, 513–541.
3. Md. Al Amin, Z Sobhani, Y Liu, R Dharmaraja, S Chadalavada, Ravi Naidua, JM. Chalker, C Fang. Recent Advances in the Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) – a Review. *Environmental Technology and Innovation*.2020, 19, 100879.
4. S Ullah, T Alsberg, U Berger. Simultaneous Determination of Perfluoroalkyl Phosphonates, Carboxylates, and Sulfonates in Drinking Water. *J Chrom A*.2011, 1218, 6388-6395.
5. M Strynar, S Dagino, R McMahan, S Liang, A Lindstrom, E Andersen, L McMillian, M Thurman, I Ferrer, C Ball. Identification of Novel Perfluoroalkyl Carboxylic Acid (PFECAs) and Sulfonic Acids (PFESAs) in Natural Waters Using Accurate Mass Time-of-flight Mass Spectrometry (TOF MS). *Environ Sci Technol*.2015, 49, 11622-11630.
6. J McCord, M Strynar. Identification of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Cape Fear River by High Resolution Mass Spectrometry and Nontargeted Screening. *Environ Sci Technol*.2019, 53, 4717-4727.
7. Y Liu, LA D' Agostino, G Qu, G Jiang, JW Martin. High Resolution Mass Spectrometry Methods for Nontarget Discovery and Characterization of Poly- and Per-fluoroalkyl Substances (PFASs) in Environmental and Human Samples. *Trends Analyt Chem*.2019, 121, 115420.

8. WA Gebbink, L van Asseldonk, SPJ van Leeuwen. Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in River and Drinking Water near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands. *Environ Sci Technol.* 2017, 51, 11057–11065.
9. S Newton, R McMahan, JA Stoeckel, M Chislock, A Lindstrom, M Strynar. Novel Polyfluorinated Compounds Identified Using High Resolution mMass Spectrometry Downstream of Manufacturing Facilities near Decatur Alabama. *Environ Sci Technol.* 2016, 51, 3, 1544–1552.
10. L Mullin, DR. Katz, N Riddell, R Plumb, JA Burgess, LWY Yeung, I Ericson Jogsten. Analysis of Hexafluoropropylene Oxide-Dimer Acid (HFPO-DA) by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS): Review of Current Approaches and Environmental Levels. *Trends Analyt Chem*, 2019, 118, 828–839.
11. The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Toward a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 list of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), OECD Ser. Risk Manag. 2018.
12. L Mullin, J Burgess. 采用PFAS分析试剂盒对全氟烷基化合物(PFAS)进行超低浓度检测. 沃特世公司技术简报. 720005701ZH <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720005701en.pdf>> .
13. ASTM D7968, Standard Test Method for Determination of Polyfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, <https://www.astm.org> <<https://www.astm.org>> .
14. K Organtini, K Rosnack. A Large Volume Injection Technique Using Simplified Sample Preparation for Perfluorinated Alkyl Substance in Soils in Accordance with ASTM 7968. Waters Application Note 720006764EN <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720006764en.pdf>> .
15. K Organtini, G Cleland, K Rosnack, 参照ASTM 7979-17利用大体积直接进样法分析环境水样品中的全氟烷基化合物(PFAS). 720006329ZH <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720006329en.pdf>> .
16. An Overview of the Principles of MS<sup>E</sup>, the Engine that Drives MS Performance. Waters White Paper 720004036EN <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720004036en.pdf>> .
17. U.S. Environmental Protection Agency. CompTox Chemicals Dashboard. [https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical\\_lists/pfasmaster](https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster) <[https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical\\_lists/pfasmaster](https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster)> . Accessed September 2020.

---

## 特色产品

ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/134613317>>

Xevo G2-XS QToF四极杆飞行时间质谱仪 <<https://www.waters.com/134798222>>

UNIFI科学信息系统 <<https://www.waters.com/134801648>>

720007184ZH, 2021年3月

© 2021 Waters Corporation. All Rights Reserved.