

# 用于环境样品 PFAS 分析的精确质量谱库以及使用 GC/Q-TOF 鉴定饮用水中污染物的工作流程

## 作者

Luann Wong, Gabrielle Black 和  
Thomas Young  
加州大学戴维斯分校土木与环境  
工程系, 美国加利福尼亚州

Sofia Nieto  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

在环境应用中开发精确质量谱库是扩大监测的化合物范围并以高可信度实现目标物/疑似物检测的关键。此外, 它还有助于使用靶向数据分析方法, 与非靶向筛查相比, 靶向数据分析方法提供了更高的灵敏度和灵活性。

本应用简报介绍了针对 Agilent 7250 GC/Q-TOF 的全氟/多氟烷基化合物 (PFAS) 精确质量个人化合物数据库与谱库 (PCDL) 的开发和应用, 并使用环境样品 (例如饮用水提取物) 展示了如何将 PCDL 应用于靶向和非靶向筛查方法中。本研究还展示了在使用 NIST23 和第三方谱库的非靶向筛查中使用高分辨精确质量 GC/Q-TOF 鉴定饮用水中大量其他工业来源污染物的优势。

## 前言

PFAS 因其环境持久性、毒性和生物累积能力，成为一类越来越受关注的新型污染物。目前已实现商业化生产的 PFAS 超过 6000 种<sup>[1]</sup>，且最近的研究表明，在环境中检测到的许多新型 PFAS 可能具有挥发性或半挥发性<sup>[2-4]</sup>。因此，检测 PFAS 需要用到多种分析技术。气质联用法 (GC/MS) 通常用于检测挥发性和半挥发性非极性 PFAS 化合物。本研究利用 7250 GC/Q-TOF 系统的高分辨率来检测质量亏损与复杂环境基质不同的化合物。

为了确保实现灵敏且可靠的 PFAS 检测，我们创建了一个精确质量谱库，其中包括超过 150 张电子轰击电离 (EI) PFAS 谱图，且同时包含保留时间 (RTs) 和保留指数 (RIs)。

在分析饮用水提取物时，使用靶向和非靶向方法进一步测试了 PFAS PCDL。此外，为了充分利用 GC/Q-TOF 的精确质量能力以及能够实现非靶向检测的全谱采集，我们还使用 NIST23 和第三方谱库 MassBank of North America (MassBank.us<sup>[5]</sup>) 鉴定了饮用水中的其他污染物，并根据精确质量信息有效地避免了假阳性结果。因此，在饮用水中鉴定出许多污染物，包括消毒副产物 (DBPs)、来自个人护理产品的工业化学品、药物以及农药残留。

## 实验部分

### 样品前处理

在美国加利福尼亚州的两个不同地点采集饮用水样品，代表两种不同的水源类别：小型地表水 (Weaverville) 以及地表水与地下水混合水 (Irvine)。将水样 (2.4 L) 在多模式固相萃取 (SPE) 装置上使用 HLB、WAX、WCS 和 Isoelut ENV 吸附剂进行萃取，并用含有 5% 甲基叔丁基醚 (MTBE) 的甲醇 (MeOH)、二氯甲烷 (DCM)、含有 0.5% NH<sub>4</sub>OH 的 1:1 乙酸乙酯 (EtAc):MeOH 以及含有 1.7% 甲酸的 1:1 EtAc:MeOH 进行洗脱。将合并的提取物浓缩，将溶剂置换为 EtAc，并稀释 10 倍。

表 1. 数据采集参数

GC 和 MS 条件	Agilent DB-5ms	Agilent DB-624
MS	Agilent 7250 GC/Q-TOF	
GC	Agilent 8890 GC	
进样口	安捷伦多模式进样口，超高惰性 4 mm 衬管，单锥，带玻璃毛	
进样口温度	70 °C 保持 0.01 min；然后以 300 °C/min 升至 250 °C	
进样量	1 µL	
色谱柱	Agilent J&W DB-5ms 超高惰性柱 (UI), 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm	Agilent DB-624 超高惰性柱, 30 m × 0.25 mm, 1.4 µm
柱温箱升温程序	35 °C 保持 2 min； 以 7 °C/min 升至 210 °C， 以 20 °C/min 升至 300 °C， 保持 4 min	30 °C 保持 2 min； 以 3 °C/min 升至 75 °C， 以 2 °C/min 升至 110 °C， 以 10 °C/min 升至 210 °C， 以 20 °C/min 升至 240 °C， 保持 2 min
色谱柱流速	1.2 mL/min，恒流模式	1 mL/min，恒流模式
载气	氦气	
传输线温度	250 °C	
四极杆温度	150 °C	
离子源温度	200 °C	
电子能量	70 eV	
发射电流	随时间变化，0.01–5 µA	
谱图采集速率	5 Hz	
质量数范围 (调谐)	50–1200 m/z	

### 数据采集和数据处理

采用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7250 GC/Q-TOF 联用系统进行 GC/MS 分析，所用数据采集参数见表 1。适合 GC 分析的 PFAS 类化合物的精确质量质谱图通过采集单独的 PFAS 标准品获得。

采用 Agilent MassHunter 未知物分析软件 11.1 版进行色谱解卷积和谱库搜索。使用 Agilent MassHunter 定性分析软件 10.0 版将精确质量电子轰击电离 (EI) 碎片转换为理论 m/z，并将谱图导出至精确质量安捷伦个人化合物数据库与谱库 (PCDL) 管理软件 (PCDL Manager) 8.0 版中。利用 Agilent GC/Q-TOF 农药 PCDL、PFAS PCDL、NIST23 以及 MassBank.us 进行初步化合物鉴定。在使用 MassBank.us 进行谱库搜索之前，用 Agilent ChemVista 软件 1.0 版将谱图与来自该数据库的元数据信息一起以 PCDL 格式导出，如其他文献所述<sup>[6-7]</sup>。利用 RIs 和精确质量信息确认化合物鉴定结果。使用 Agilent Mass Profiler Professional (MPP) 15.1 版进行统计分析。

## 结果与讨论

### PFAS 精确质量谱库

为了创建精确质量 GC/MS PCDL, 采集了超过 100 种挥发性和半挥发性 PFAS 化合物的谱图。使用 MassHunter 定性分析

软件, 根据精确质量信息和同位素比自动标注精确质量碎片离子的分子式 (图 1)。验证碎片离子的分子式标注, 必要时进行更正, 并将其自动转换为理论  $m/z$ 。

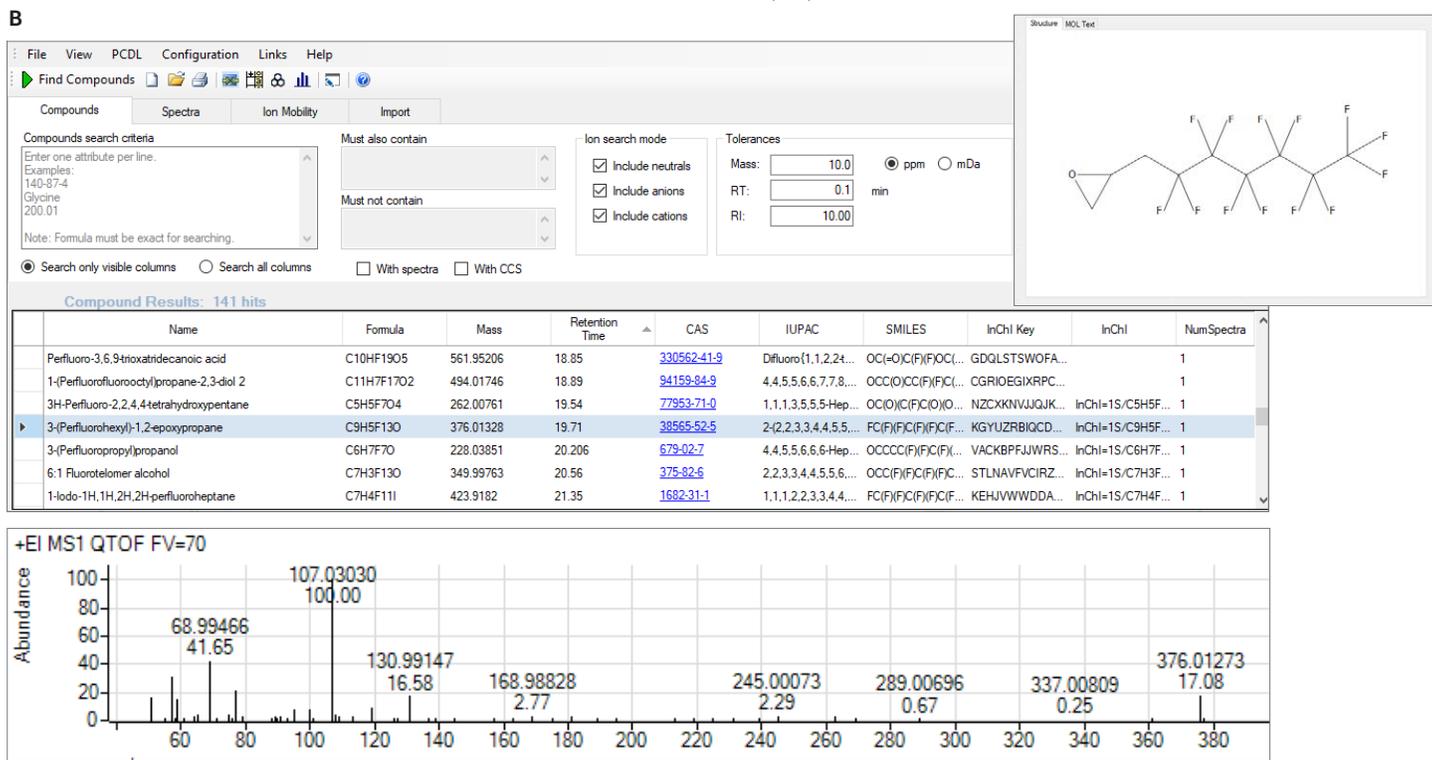
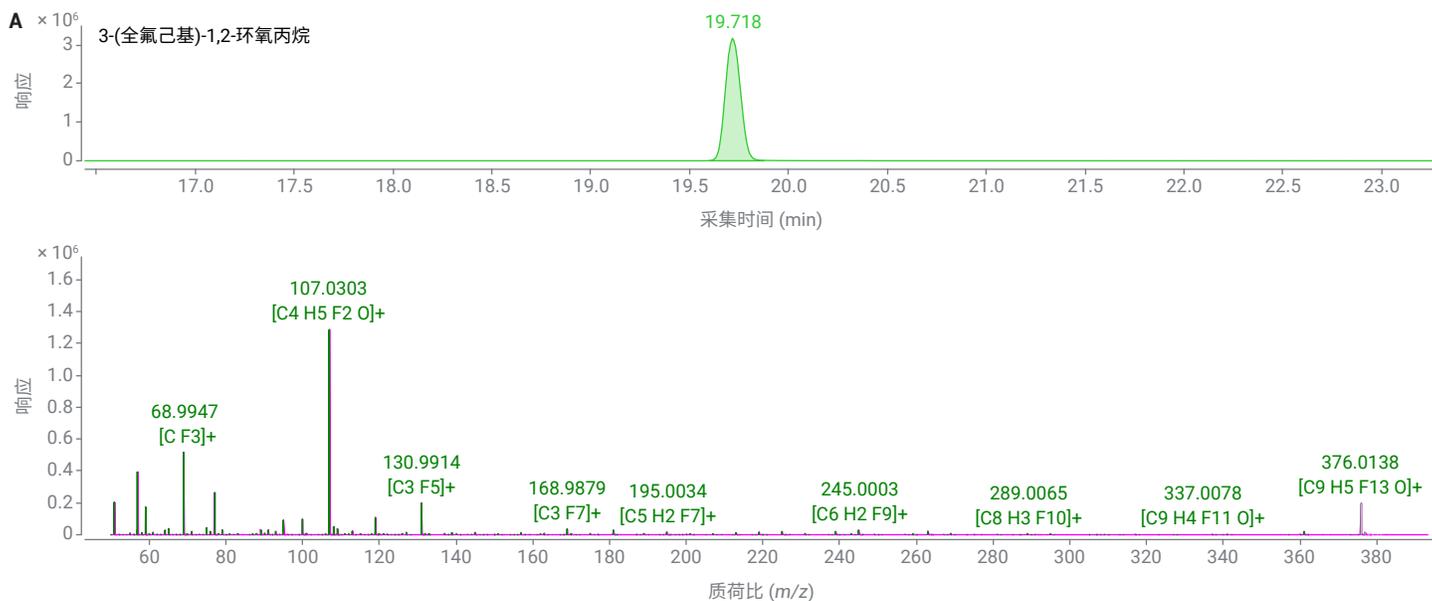


图 1. (A) Agilent MassHunter 定性分析软件中一种 PFAS 化合物的分子离子的提取离子色谱图 (EIC) 和已标注碎片离子分子式的质谱图。(B) PFAS PCDL 包含 EI 质谱图以及元数据, 包括分子结构和数据库标识符

PFAS 化合物类别包括全氟烷基碘化物 (PFAIs)、氟调聚碘化物 (FTIs)、氟调聚醇 (FTOHs)、氟调聚烯烃 (FTOs)、氟调聚丙烯酸酯 (FTACs)、氟调聚甲基丙烯酸酯 (FTMACs)、氟调聚羧酸 (FTCA)、氟调聚不饱和羧酸 (FTUCA)、全氟烷烃磺胺类 (FASA) 等 (图 2)。

为了采集 PFAS PCDL 谱图, 使用中等极性 DB-624 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 1.4 μm) 以确保具有挑战性的挥发性 PFAS 实现理想的保留和分离。除 RTs 以外, 还计算了所有化合物针对中等极性色谱柱固定相的 RIs。使用 PFAS PCDL 时, 在气相色谱柱固定相保持不变的情况下, 增加 RIs 可以提高气相色谱方法的灵活性。

使用 PCDL Manager 添加其余元数据, 包括化合物结构和数据库标识符。

精确质量 PFAS PCDL 与 NIST23 谱库之间挥发性和半挥发性 PFAS 类别的化合物重叠情况如表 2 所示。

表 2. PFAS PCDL 与 NIST23 谱库之间的化合物重叠情况

	PCDL 特有化合物的百分比	总数
All	53	158
PFCA	55	29
FTO	50	6
PFAI 和 FTI	17	6
FTCA 和 FTUCA	67	9
FTAC 和 FTMAC	25	8
FTOH	40	15
FASA	8	12

可以看出有显著数量的 PFAS 化合物 (超过 50%) 仅存在于 PFAS PCDL 中。特别是, 许多全氟/多氟羧酸、氟调聚烯烃和氟调聚醇的谱图是该 PCDL 所特有的, 由此凸显了精确质量 PFAS 谱库在 PFAS 研究中的价值。

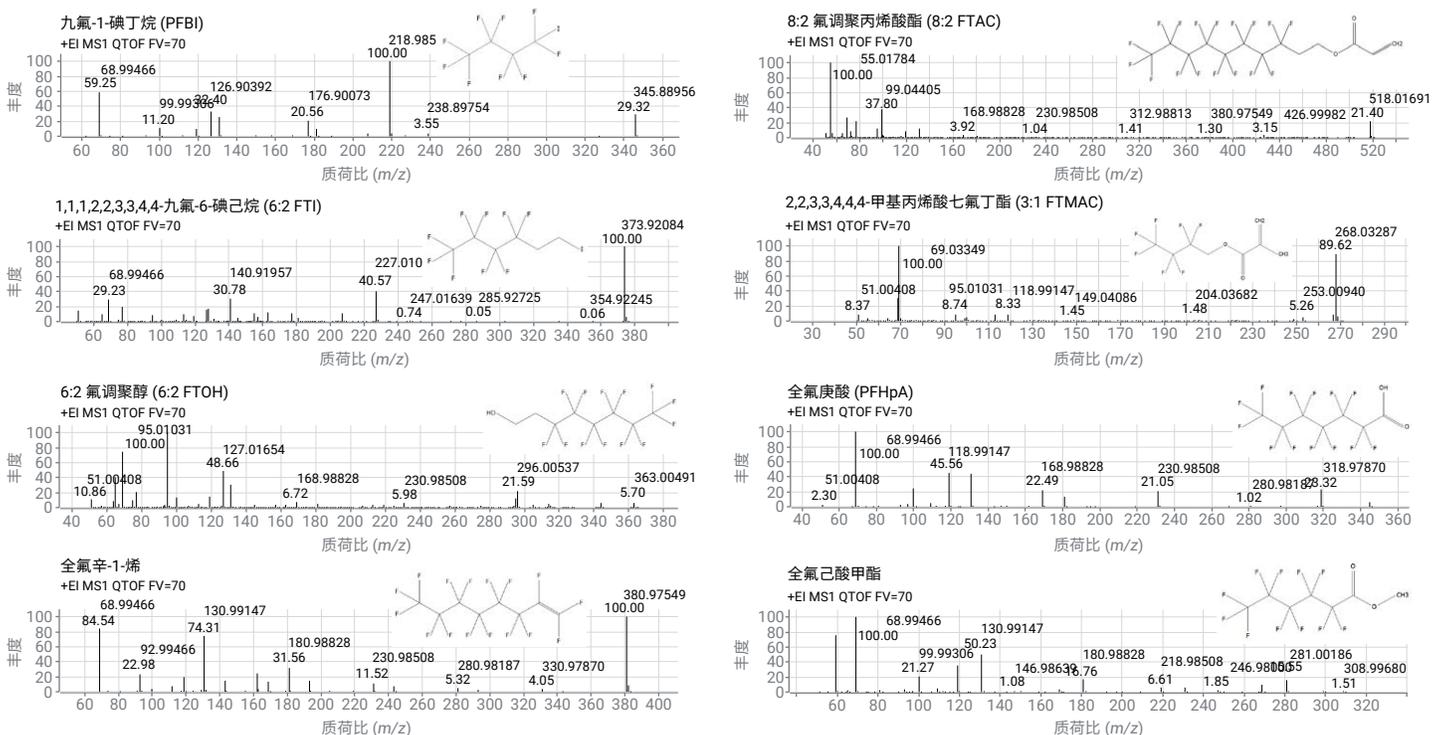


图 2. 由 PFAS PCDL 得到的不同 PFAS 化合物类别的示例

### 饮用水提取物中的 PFAS

饮用水提取物中的 PFAS 检测使用 DB-624 色谱柱进行分离，并使用 7250 GC/Q-TOF 进行分析。为了能够检测早流出的挥发性 PFAS，分段设置发射电流，如表 1 所示，从而将溶剂峰排除在检测范围之外。

使用 PFAS PCDL 对靶向和非靶向方法均进行了评估。当进行非靶向分析时，在 MassHunter 未知物分析软件中使用

SureMass 算法进行色谱解卷积，该算法针对复杂的高分辨 EI 数据进行了优化。然后使用 PFAS PCDL 通过 RT 匹配搜索解卷积质谱图。使用这种方法在饮用水提取物中鉴定出一种 PFAS，即全氟羧酸的转化产物（图 3A）。非靶向筛查的另一个优势在于可以同时使用多个谱库（包括含有单位质量质谱图的谱库）进行搜索。

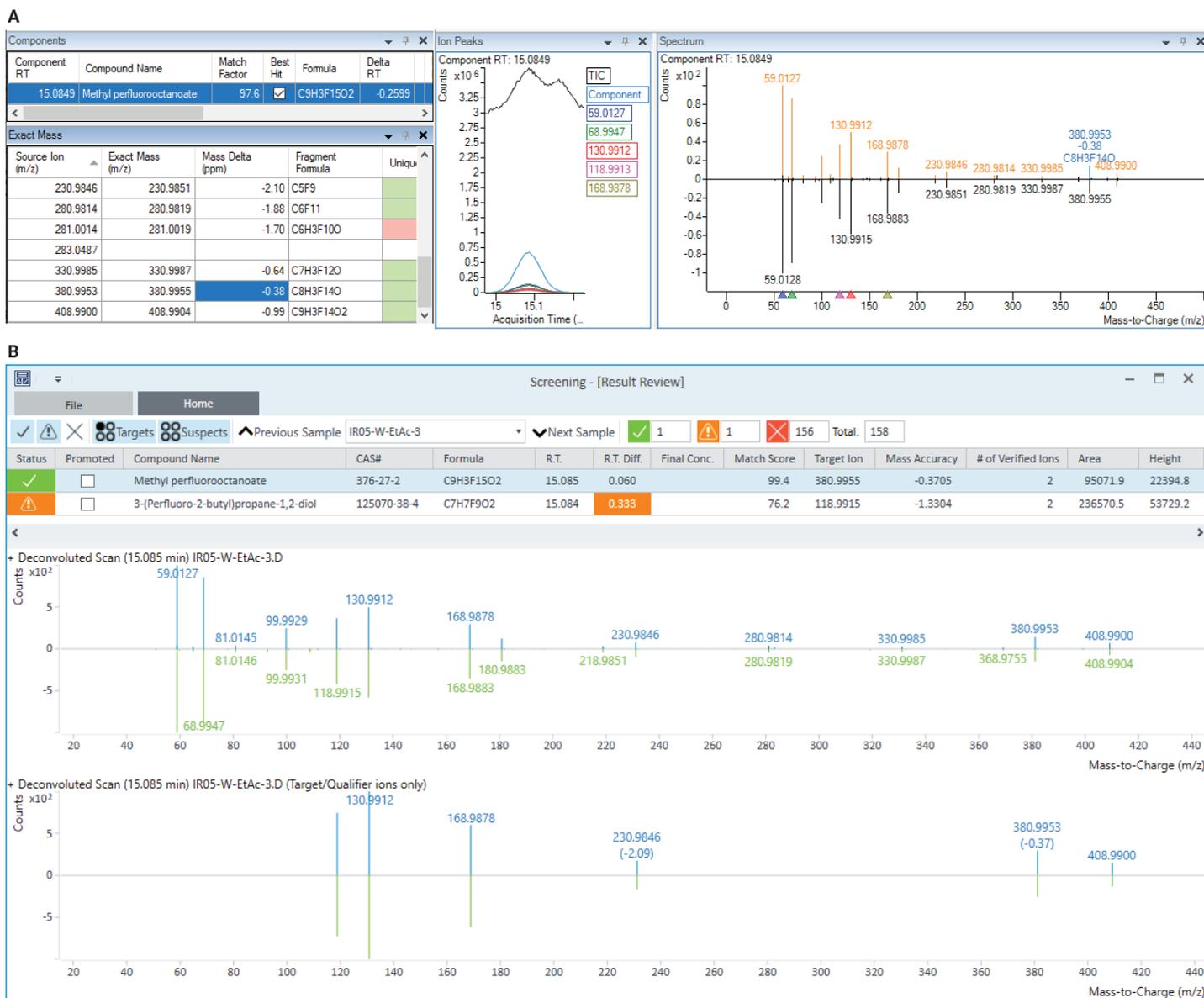


图 3. 使用 PFAS PCDL，通过 (A) Agilent MassHunter 未知物分析软件以非靶向方法和 (B) 靶向 GC/Q-TOF 筛查方法在饮用水样品中鉴定出的 PFAS（全氟辛酸甲酯）示例

基于 MassHunter 定量分析软件的 GC/Q-TOF Screener 工具 (详细信息参见之前的文献<sup>[8]</sup>) 和 PCDL 的靶向方法的其中一项优势是在方法中对每种化合物的所有参数进行单独设置。在数据处理层面进行筛选方法优化时, 该方法具有出色的灵活性, 能够实现高灵敏度和特异性。这种方法的另一个显著优势在于, 它可以节省通常用于审查结果的时间。GC/Q-TOF Screener 算法基于离群值验证定量离子和定性离子, 并且对于大多数化合物, 可自动确认其存在或排除该化合物。仅有少数化合物仍然会被着重标注, 表明可能需要人工审查来确认化合物鉴定结果。

使用 GC/Q-TOF Screener 同样检测到了使用非靶向方法在饮用水提取物中鉴定出的 PFAS 化合物 — 全氟辛酸甲酯, 且谱库匹配得分 (LMS) > 99 (图 3B)。之前的文献指出, 当存在甲醇时, 全氟烷基羧酸可转化为相应的甲酯<sup>[9]</sup>, 从而合理地解释了饮用水提取物中为何存在 PFOA 甲酯。

### 饮用水样品中其他污染物的鉴定

使用 GC/Q-TOF 农药 PCDL、NIST23 谱库和 MassBank.us, 以非靶向方式筛查饮用水样品中的其他污染物。选择 DB-5ms UI 色谱柱, 在搜索 NIST23 谱库的同时能够进行 RI 匹配, 从而增强化合物鉴定的可信度。采用 MassHunter 未知物分析软件中的 ExactMass 工具, 根据精确质量信息和匹配结果的分子式, 避免假阳性结果。这在使用单位质量谱库, 如 NIST23 (图 4A) 和 MassBank.us 时特别实用。

无需重新进样, 使用样品的精确质量信息 (图 4A 和 4B 以及表 3 和 4) 鉴定并确认了 100 多种污染物。

在鉴定出的污染物中, 一组重要的化合物是消毒副产物, 它们由氯和溴与有机物相互作用而形成。这些化合物包括卤代甲烷和卤乙酸, 它们是最常见的消毒副产物。其他主要的污染物类别包括源自工业过程的化合物 (例如用于清洁产品以及塑料、染料和药物生产的化合物)、PAHs 及其衍生物以及农药。

使用 MassBank.us, 在每个样品中检测到约 400 个 LMS > 70 的匹配结果, 其中包括 20 多种污染物, 主要是 DBPs 和 PAHs。由于该谱库不包含大多数化合物的 RI 信息, 因此许多匹配结果可能为假阳性。其中一个例子如图 5 所示。由 MassBank.us 得到的匹配结果为 1-溴辛烷, LMS 较高 (88.3), 而根据 NIST23, RI 为 1134。这使得匹配结果与所讨论的化合物之间相差超过 400 个 RI 单位, 表明该鉴定结果可能不正确。而 NIST23 匹配结果的 RI 与化合物 RI 之间的差异仅为 10 个 RI 单位 (图 5B)。请注意, 由 NIST23 和 MassBank.us 得到的匹配结果与 ExactMass 表中显示的精确质量信息完全匹配 (图 5)。

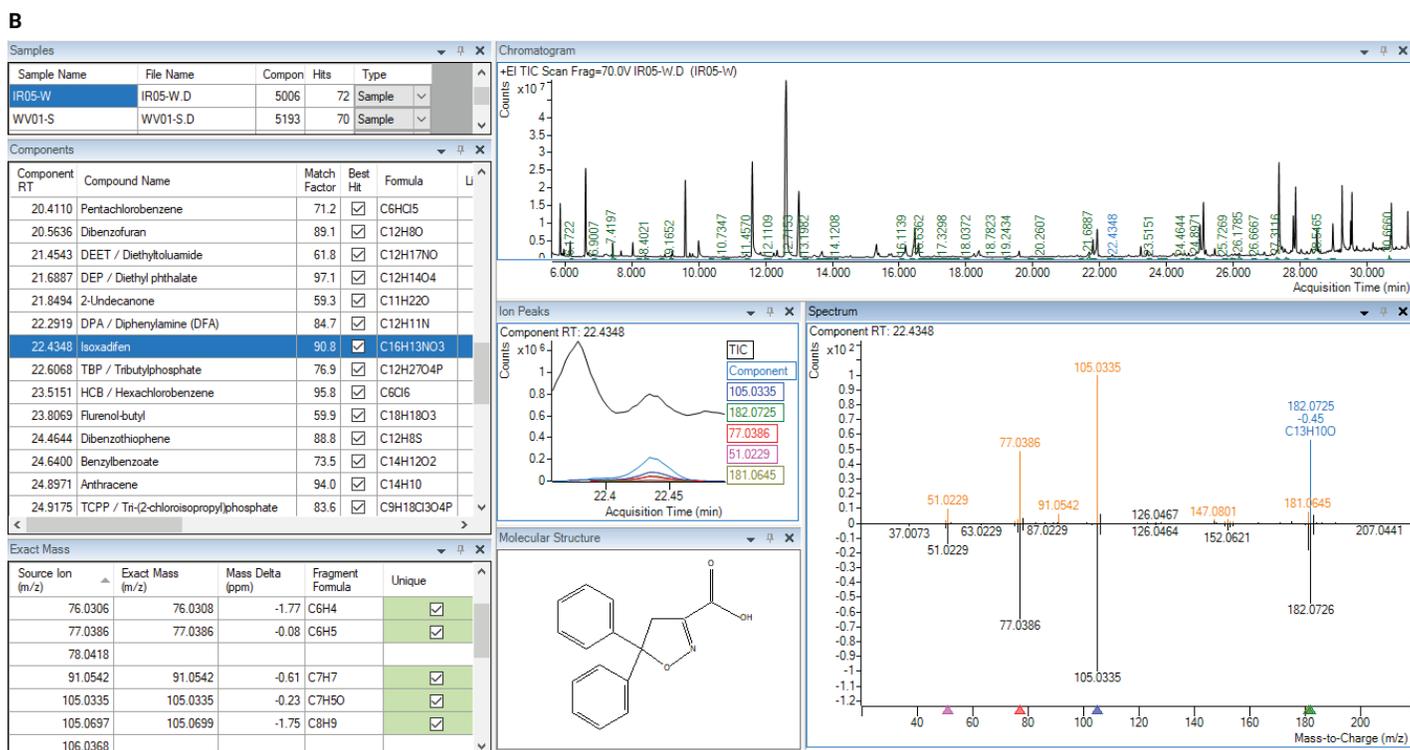
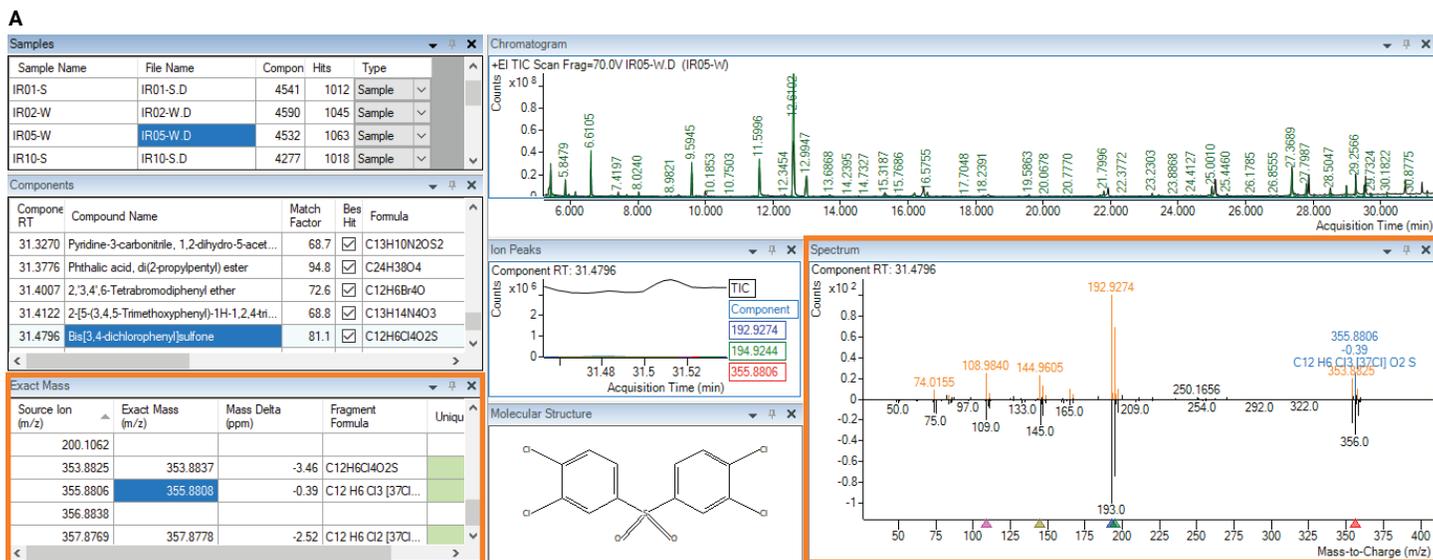


图 4. 使用 (A) NIST23 和 (B) 安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL 在饮用水提取物中鉴定出的污染物示例。ExactMass 工具 (如橙色框所示) 有助于根据精确质量进一步确认单位质量谱库匹配结果。当  $m/z$  与谱库匹配结果的分子式相对应时, 镜像图中的化合物离子将突出显示

表 3. 使用 NIST23 谱库鉴定出的饮用水中 LMS > 75 的污染物。\*星号表示在计算  $\Delta$ RI 时采用的是预测 RIs 而非实验值（无实验数据）。一些主要的消毒副产物以红色突出显示

RT	化合物名称	匹配得分	分子式	RI 差值
4.79	溴二氯甲烷	95.4	CHBrCl <sub>2</sub>	-56
4.81	氯醛	78.8	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O	-9
4.91	二氯乙腈	86.4	C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub> N	-76
4.95	氯甲基甲硫醚	94	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClS	-59*
5.11	二甲基二硫醚	98.4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	-35
5.35	甲基二烯丙基胺	85.7	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N	-50*
5.47	溴乙腈	82.8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrN	1
5.95	二溴氯甲烷	95.5	CHBr <sub>2</sub> Cl	-25
6.01	四氯乙烯	96.5	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-12
6.04	1,1-二甲基-3-氯丙醇	88.4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ClO	7
6.34	溴丙酮	87.8	C <sub>2</sub> HBrClN	-3
6.59	二氯乙酸甲酯	89.2	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-7*
7.67	三溴甲烷	98.2	CHBr <sub>3</sub>	-10
8.24	溴(氯)乙酸甲酯	77.4	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> BrClO <sub>2</sub>	-3
8.31	二溴乙腈	86.6	C <sub>2</sub> HBr <sub>2</sub> N	-15
10.63	2,2-二氯乙酰胺	83.5	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> NO	-4*
10.73	1,2-二氯苯	98.5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	9
14.12	萘	81.9	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-4
15.45	己内酰胺	89.6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	3
16.43	2-甲基萘	89.3	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	-1
16.64	邻苯二甲酸酐	92.5	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	5
16.98	苯甲酰胺	82.8	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO	18
18.05	联苯	83.2	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	-1
18.18	苯乙酰胺	84.3	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO	13
19.27	邻苯二甲酸二甲酯	75.1	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	8
19.96	萘	91.2	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	-4
20.18	4-甲基联苯	79.4	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	-4
20.28	2,4-二叔丁基苯酚	90.2	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	10
20.56	二苯并咪唑	92.4	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	-5
21.23	1-溴十二烷	75.7	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	-10
21.45	避蚊胺 (DEET)	78.1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	10
21.69	邻苯二甲酸二乙酯	96	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	8
21.71	芴	75.3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	-4
22.01	2-(甲硫基)苯并噻唑	77.8	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>	2
22.43	二苯甲酮	94.8	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	4
22.60	磷酸三丁酯	93	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	7
23.51	六氯苯	97.2	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	9

RT	化合物名称	匹配得分	分子式	RI 差值
24.19	9H-芴-9-酮	97.1	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	8
24.26	9H-芴-9-醇	81.5	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	9*
24.90	葱	94.4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0
24.91	磷酸三(2-氯异丙基)酯	82.2	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	27
25.02	苯并[h]喹啉	88.2	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	-2
25.53	2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯	76.5	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	8
25.55	苯并[i]喹啉	91.1	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	-1
25.73	咪唑	76.8	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	-4
25.96	邻苯二甲酸二仲丁酯	90.8	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	-2
26.09	3,3-二苯基-2-丙烯腈	82.7	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N	18*
26.27	3-甲基二苯并噻吩	80.8	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	-5
26.66	3-甲基菲	84	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	1
27.00	2-甲基葱	88.5	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	-27
27.31	邻苯二甲酸二丁酯	92.4	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	9
27.59	9,10-葱二酮	93.2	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	-27
28.21	八氯苯乙烯	88.6	C <sub>8</sub> Cl <sub>8</sub>	-7
28.36	环八原子硫	93.1	S <sub>8</sub>	-18
28.51	甲酚曲唑	82.3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	-5
28.53	荧葱	97.8	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	-12
28.54	苯茚二酮	79	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	-28*
28.91	二苯并噻吩亚砷	87.2	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> OS	-41*
28.94	芘	89.3	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	-25
29.02	1-氮杂芘	78.4	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N	2
29.34	双酚 A	84.1	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	26*
29.37	2-氨基-9-芴酮	83.3	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO	2*
29.69	双(4-氯苯基)砷	77	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	-1
29.87	2,2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	87.5	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2
30.79	苯并[b]萘并[1,2-d]噻吩	77.2	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	13
30.90	7H-苯并[de]葱-7-酮	89.2	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	85
30.94	苯并[b]萘并[2,1-d]噻吩	81.3	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	-16
31.04	邻苯二甲酸二(2-丙基戊基)酯	94.8	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	-5
31.38	双[3,4-二氯苯基]砷	82.3	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	3*
31.48	布美三唑	78.6	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	57
31.51	苯并(a)葱-7,12-二酮	76.1	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	-48*
31.82	双(2-乙基己基)间苯二甲酸酯	84.7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	-35
32.37	十氯联苯	94.3	C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	-81

表 4. 使用安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL 在饮用水中鉴定出的其他污染物

RT	化合物名称	匹配因子	分子式
6.17	2-甲基吡啶	96.7	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
6.90	甲磺酸甲酯	79.6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S
8.17	PPD/对苯二胺	80.0	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
8.40	邻甲苯胺	82.3	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
8.93	敌稻瘟	83.9	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S
9.17	苯甲醛	98.5	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O
9.52	苯酚	89.6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
11.46	苯乙酮	94.3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O

RT	化合物名称	匹配因子	分子式
11.99	2,4,5-三甲苯胺	82.7	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
12.90	2-硝基苯酚	77.1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>
22.29	DPA/二苯胺 (DFA)	84.7	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N
22.44	双苯噁唑酸	93.3	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
24.64	苯甲酸苄酯	83.0	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
25.96	DIBP/邻苯二甲酸二异丁酯	86.1	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
27.00	1-甲基萘	85.3	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>

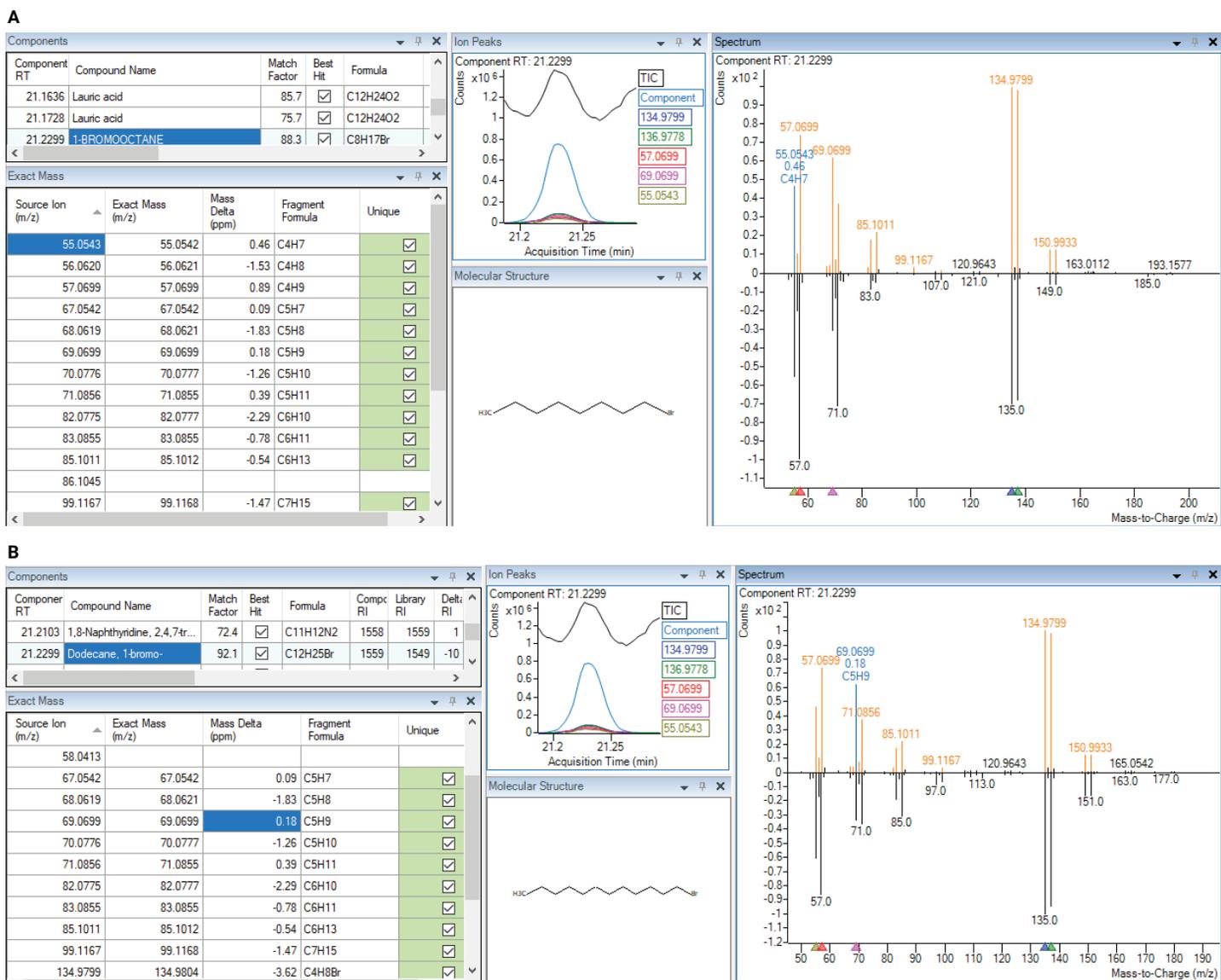


图 5. 由于缺乏 RI 信息, MassBank.us 未能正确鉴定化合物。(A) MassBank.us 匹配结果。(B) NIST23 匹配结果

此外，在一个 RI 为 1858 的化合物中观察到了有趣的现象，其中 MassBank.us 可能提供了正确的鉴定结果（LMS 为 85.8），而 NIST23 则未能提供（图 6），证明了在化合物鉴定工作流程中纳入第三方谱库的价值。该化合物最可能的鉴定结果为噻吨，NIST23 实验 RI 为 1977，AI 预测的 RI 为 1876。用于 NIST23 谱库搜索的噻吨的实验 RI 具有显著的  $\Delta$ RI (124 个 RI 单位)。然而，该化合物的实验 RI 仅基于一个数据点，因此可能不准确。AI 预测的 NIST23 RI 的  $\Delta$ RI 明显更小 (18 个 RI 单位)。由于噻吨的化合物 RI 与 NIST23 实验 RI 之间的 RI 差异较大，因此选择了另一个 NIST23 匹配结果，即 1-甲基二苯并噻吩，其 LMS 略低 (81.1) (图 6B)。

使用所有三个谱库在饮用水提取物中鉴定出的响应最高的污染物主要是 PAHs、DBPs 和邻苯二甲酸酯类 (图 7)。同一组中的各个饮用水样品代表不同的家庭。

在饮用水提取物中检测到的污染物的浓度范围跨度较大，估计从低 ppb 和亚 ppb (对于农药) 至数百 ppb (存在 PAHs 的情况)，表明该应用可能需要更宽的动态范围。

在 MPP 软件中进行统计分析，对 Weaverville 与 Irvine 水源之间的差异 (每组  $n = 5$ ) 进行了评估，并显示在了火山图中 (图 8)。火山图显示了倍数变化与统计显著性，用于快速检测两组之间的差异。与 Weaverville 相比，Irvine 水提取物中浓度更高的化合物以红色标出并显示在右上象限中。与 Irvine 相比，Weaverville 水提取物中浓度更高的化合物以蓝色标出并显示在左上象限中。与 Weaverville 相比，Irvine (人口更密集的城市地区) 饮用水中大多数污染物的浓度更高。

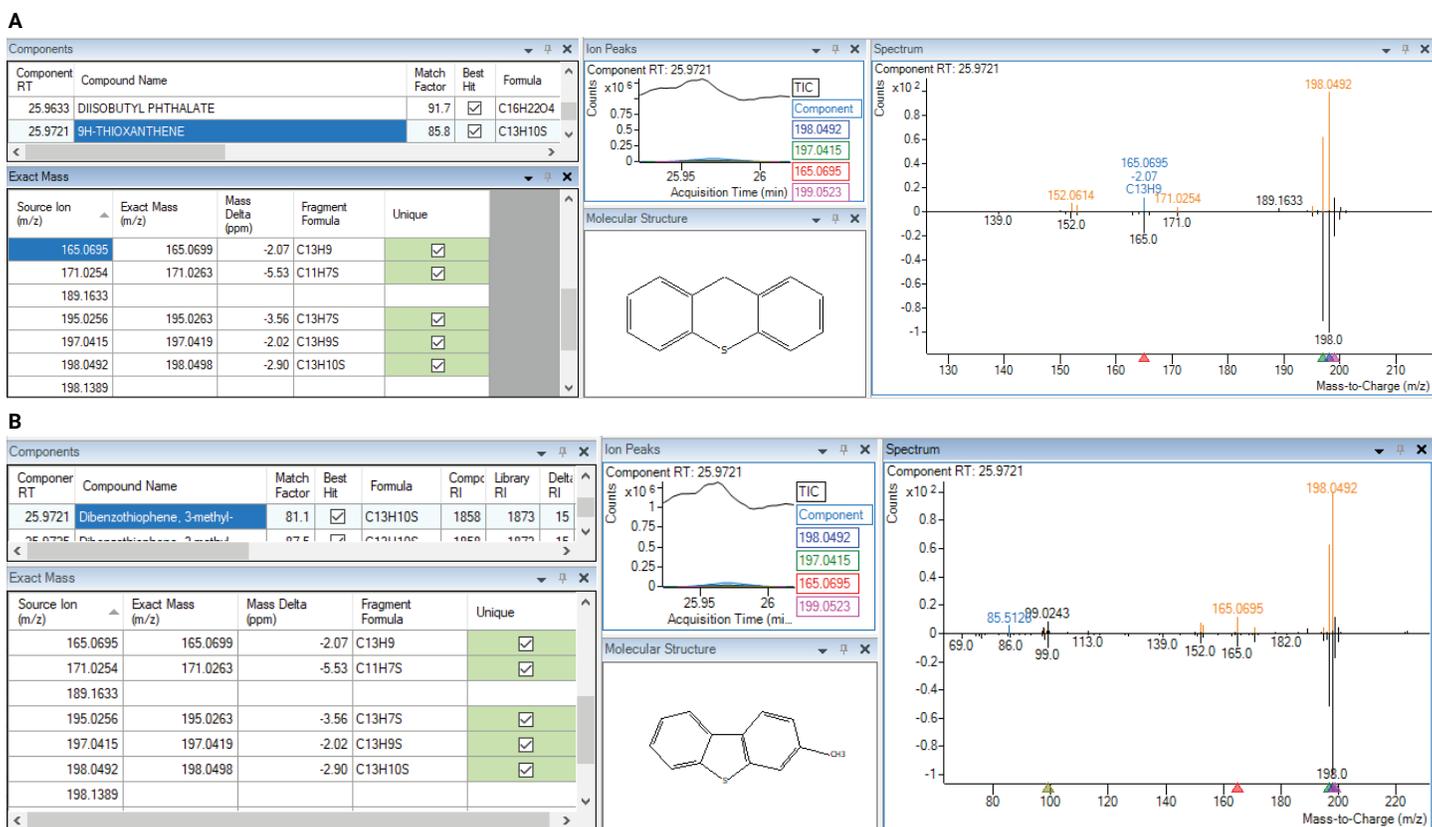


图 6. 由于实验 RI 信息仅基于一个数据点，NIST23 可能对该化合物进行了错误鉴定。(A) MassBank.us 匹配结果。(B) NIST23 匹配结果

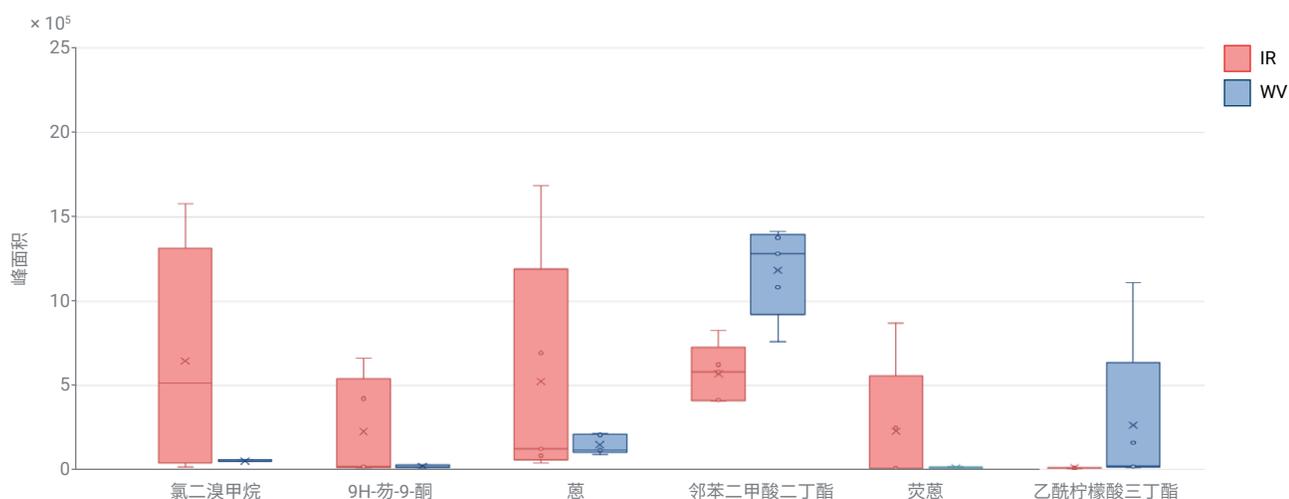


图 7. 在来自 Irvine (IR) 和 Weaverville (WV) 的不同家庭 (每组 n = 5) 的饮用水中发现的高含量污染物

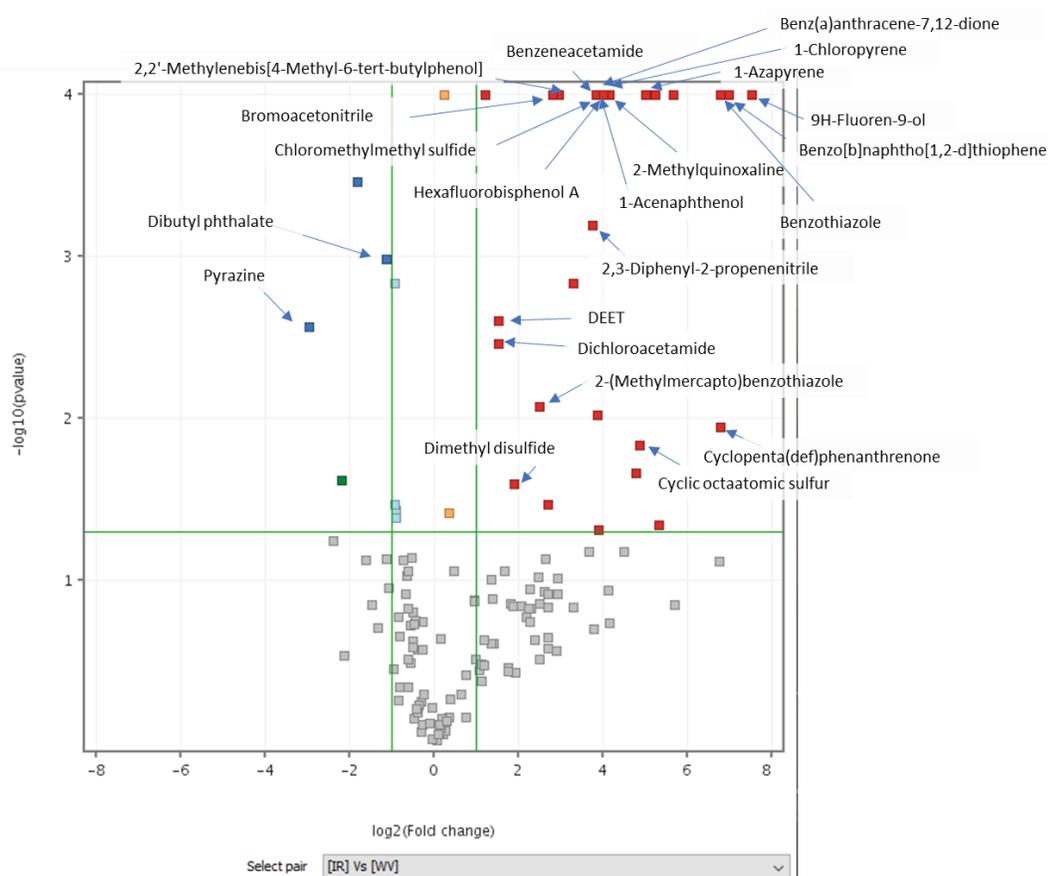


图 8. 通过火山图比较了来自 Irvine 与 Weaverville 的水, 显示了倍数变化 (FC) 的  $\log_2$  与 p 值的  $-\log_{10}$  值

## 结论

环境污染物（如 PFAS）的精确质量谱库扩展了环境样品中筛查的疑似物范围，提高了污染物鉴定的可信度。本应用简报中所述的精确质量谱库包含超过 150 张 PFAS EI 谱图，其中包括若干新型挥发性 PFAS，能够同时使用非靶向和靶向工作流程鉴定饮用水样品中的 PFAS。

在两种不同来源的饮用水中鉴定出了其他污染物，包括消毒副产物、PAHs、农药和其他工业污染物。对两种饮用水源进行了比较，结果表明，与 Weaverville 相比，在 Irvine 水提取物中鉴定出更多污染物。

## 致谢

非常感谢美国国家环境保护局 (EPA) 制备 PFAS 标准品并通过材料转让协议将其提供给安捷伦科技公司。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE50093873

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023  
2023 年 12 月 5 日, 中国出版  
5994-6966ZHCN

## 参考文献

1. Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) Overview and Current Activities. <https://www.loudounwater.org/residential-customers/facts-about-pfas>
2. Hammer, J.; Endo, S. Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients. *Environ. Sci. Technol.* **2022** Nov 15, 56(22), 15737–15745. DOI: 10.1021/acs.est.2c05804
3. Liu, X. Understanding Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Indoor Dust. *Indoor Built Environ.* **2022** Jan 10, 31(2), 291–298. DOI: 10.1177/1420326x211070859
4. Del Vento, S.; Halsall, C.; Gioia, R.; Jones, K.; Dachs, J. Volatile Per- and Polyfluoroalkyl Compounds in the Remote Atmosphere of the Western Antarctic Peninsula: an Indirect Source of Perfluoroalkyl Acids to Antarctic Waters? *Atmos. Pollut. Res.* **2012**, 3(4), 450–455. DOI: <https://doi.org/10.5094/APR.2012.051>
5. Wohlgemuth, G.; Mehta, S. S.; Mejia, R. F.; Neumann, S.; Pedrosa, D.; Pluskal, T.; Schymanski, E. L.; Willighagen, E. L.; Wilson, M.; Wishart, D. S.; et al. SPLASH, a Hashed Identifier for Mass Spectra. *Nat. Biotechnol.* **2016**, 34, 1099–1101. <https://massbank.us/>
6. Agilent ChemVista Library Manager (Agilent ChemVista 谱库管理软件), 安捷伦科技公司技术概述, 出版号 5994-5924EN, **2023**
7. Valdiviez, L.; Fiehn, O.; Nieto, S. 使用高分辨 GC/Q-TOF 分析心力衰竭患病个体的代谢特征差异, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-6858ZHCN, **2023**
8. Van Gansbeke, W.; Albertsdóttir, A. D.; Polet, M.; Van Eenoo, P.; Nieto, S. 用于反兴奋剂检测的基于 AssayMAP Bravo 样品前处理平台的半自动 GC/Q-TOF 筛查, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-6702ZHCN, **2023**
9. Hanari, N.; Itoh, N.; Ishikawa, K.; Yarita, T.; Numata, M. Variation in Concentration of Perfluorooctanoic Acid in Methanol Solutions During Storage. *Chemosphere* **2014** Jan, 94, 116–20. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.040