2026 年 4 月 色 谱 Vol.44 No.4
April 2026 Chinese Journal of Chromatography 432～443

研究论文 DOI：10.3724/SP.J.1123.2025.07011

全氟及多氟烷基物质非靶向识别中液相色谱-高分辨率质谱数据处理方法评价

张博暄[1,2]，何钦文[1,3]，韩宝苍[1]，马存地[1]，罗竹君[1]，孟祥周[1,2*]

（1. 同济大学环境科学与工程学院，上海 200092；2. 嘉兴同济环境研究院，浙江 嘉兴 314051；3. 上海市公安局物证鉴定中心，上海 200083）

摘要：借助非靶向分析技术识别未知全氟及多氟烷基物质（per- and polyfluoroalkyl substances，PFAS）是环境领域的研究热点之一。液相色谱-高分辨率质谱是实施非靶向分析技术的主要手段。质谱数据的采集模式、峰提取算法及解卷积算法均会影响非靶向识别结果，但尚缺乏系统性评估。本研究基于超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨率质谱联用技术，通过基质加标样品，分别对比了两种软件（MS-DIAL 和 MZmine）的峰提取效果和两类算法（MS2Dec 和 IonDecon）的解卷积性能，评价了数据依赖性采集（DDA）与数据非依赖性采集（DIA）模式对 PFAS 非靶向识别结果的影响。结果表明，MS-DIAL 的峰提取效果优于 MZmine，检出全部 34 种目标物；针对 DIA 模式下的质谱数据，MS2Dec 算法的解卷积效果优于 IonDecon 算法。DDA 模式下识别结果的真阳性率随目标物浓度升高而提升，且阳性预测值保持在较高水平。相比之下，DIA 模式下识别结果的真阳性率为 100%，但其阳性预测值会随浓度升高而下降。最后，基于评价结果优化了 DDA 和 DIA 模式下的数据处理方法，并应用于 3 个实际电镀污泥样品检测，共鉴定出 10 类共计 36 种 PFAS，其主要来源为电镀工艺中铬雾抑制剂的使用。本研究中的质谱数据处理方法可用于复杂环境基质中未知 PFAS 的识别。

关键词：全氟及多氟烷基物质；高分辨率质谱；数据依赖性采集；数据非依赖性采集；峰提取；解卷积；非靶向识别

中图分类号：O658 **文献标识码**：A

Assessment on data processing methods for nontarget identification of per- and polyfluoroalkyl substances using liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry

ZHANG Boxuan[1,2], HE Qinwen[1,3], HAN Baocang[1], MA Cundi[1], LUO Zhujun[1], MENG Xiangzhou[1,2*]

(*1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Jiaxing Tongji Environmental Research Institute, Jiaxing 314051, China; 3. Institute of Forensic Science, Shanghai Municipal Public Security Bureau, Shanghai 200083, China*)

Abstract: The widespread use, persistence, bioaccumulation, and toxicity of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have raised global concern. The number of PFAS types continues to grow, driven by changing industrial demands and regulatory environments. Non-target analysis using high-resolution mass spectrometry (HRMS) is an effective methodology for identifying novel and unknown PFAS in environmental matrices. The efficacy of non-target analysis is critically influenced by the data acquisition mode, peak picking algorithm, and deconvolution strategy. Using

收稿日期：2025-07-14

* **通信联系人**.E-mail：xzmeng@tongji.edu.cn.

基金项目：国家自然科学基金项目（42177378）；国家重点研发计划项目（2024YFC3712002）；嘉兴市公益性研究计划项目（2023AY11053）；上海市法医学重点实验室暨司法部司法鉴定重点实验室开放课题项目（KF202422）.

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 42177378); National Key Research and Development Program of China (No. 2024YFC3712002); Jiaxing Public Welfare Research Project of Jiaxing Science and Technology Bureau (No. 2023AY11053); Shanghai Key Laboratory of Forensic Medicine and Key Laboratory of Forensic Science, Ministry of Justice (No. KF202422).

ultra-high performance liquid chromatography coupled with an Orbitrap mass spectrometer (UHPLC-Orbitrap MS), this study aims to systematically evaluate data processing methods for non-targeted PFAS identification under data-dependent acquisition (DDA) and data-independent acquisition (DIA) modes. A clean sludge sample was spiked with 34 PFAS standards at three levels to assess method performance, alongside the analysis of three electroplating sludge samples. To compare the identification performance between DDA and DIA modes, a multi-step evaluation process was employed. Firstly, we assessed the peak picking capabilities of two widely used data processing software packages, MS-DIAL and MZmine. The key parameters for peak picking process are MS^1 mass tolerance of 0.002 5 Da, MS^2 mass tolerance of 0.01 Da, minimum peak height of 1 000, and retention time alignment tolerance of 0.1 min. Secondly, a comparison was made regarding DIA data deconvolution, specifically between MS2Dec algorithm and IonDecon algorithm. Finally, FluoroMatch was utilized to compare the true positive rate (TPR) and positive predictive value (PPV) of PFAS identification in both DDA and DIA datasets. In the spiked samples, the $[M-H]^-$ precursor ions for 33 PFAS standards and the $[M-CO_2-H]^-$ ion for HFPO-DA were successfully detected and manually verified across all three levels. For peak picking, MS-DIAL demonstrated superior performance, achieving a 100% detection rate in all spiked samples, outperforming MZmine. When comparing deconvolution performance for DIA data, MS2Dec algorithm and the IonDecon algorithm showed similar efficacy, although MS2Dec algorithm exhibited slightly better results for low-concentration samples. In DDA mode, the true positive rate for PFAS identification increased from 80% to 100% with rising analyte concentration, accompanied by a minimal decrease in positive predictive value. Conversely, in DIA mode, the true positive rate remained at 100% across all concentrations, but positive predictive value decreased as concentration increased, primarily due to interferences from in-source fragmentation and adduct ions. The degree of in-source fragmentation of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) decreases with increasing carbon chain length. However, the proportion of adduct ions remains nearly constant across different PFAS, leading to false positive identification of hydrogen-substituted PFAS. Based on the evaluation results, the data processing methods for DDA and DIA modes were optimized. These methods were then applied to three electroplating sludge samples, leading to the identification of 36 PFAS species belonging to 10 classes, including eight perfluorocarboxylic acids (PFCAs), eight perfluorosulfonic acids (PFSAs), one hydrogen-substituted perfluorosulfonic acid (H-PFSA), five unsaturated perfluorosulfonic acids (UPFSAs), one carbonyl perfluorosulfonic acid (KPFSA), one chlorine-substituted perfluorosulfonic acid (Cl-PFSA), one n∶2 fluorotelomer sulfonic acid (n∶2 FTSA), five chlorinated polyfluoroethersulfonic acids (Cl-PFESAs), two hydrogen-substituted polyfluoroethersulfonic acids (H-PFESAs), and four polyfluoroethersulfonic acids (PFESAs). Their presence was largely attributed to the use of chrome mist suppressants in the electroplating process. Combining DDA and DIA data for FluoroMatch input captured more information on unknown PFAS, possibly because the inclusion of multiple samples improves peak extraction. Based on the performance of PFAS identification in spiked and real samples, we developed a processing method that couples DDA and DIA data. This

引用本文:张博暄,何钦文,韩宝苍,马存地,罗竹君,孟祥周. 全氟及多氟烷基物质非靶向识别中液相色谱-高分辨率质谱数据处理方法评价. 色谱,2026,44(4):432-443.

ZHANG Boxuan, HE Qinwen, HAN Baocang, MA Cundi, LUO Zhujun, MENG Xiangzhou. Assessment on data processing methods for nontarget identification of per- and polyfluoroalkyl substances using liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(4): 432-443.

method can generate a composite list of identified PFAS while keeping data files independent, increasing the true positive rate and efficiency of identification. This study systematically evaluated nontargeted PFAS data processing methods, clarifying the optimal combination of tools for key steps (acquisition mode, peak picking, and deconvolution), and validating its application potential in complex environmental matrices.

Keywords: per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS); high-resolution mass spectrometry (HRMS); data-dependent acquisition (DDA); data-independent acquisition (DIA); peak picking; deconvolution; nontarget identification

全氟及多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)具有优异的热稳定性、化学惰性及疏水疏油特性,被广泛应用于消费品和工业领域[1]。然而,部分 PFAS 表现出环境持久性、生物累积性及潜在毒性,对生态系统和人类健康构成潜在风险[2],已成为全球性关注议题。依据经济合作与发展组织(Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD)的定义,分子结构中含有至少一个全氟化甲基(-CF_3)或亚甲基(-CF_2-)基团的化学物质均被归类为 PFAS。目前,PubChem 数据库中收录的此类化合物已逾七百万种[3],且其数量持续增长。为发现环境中未知的 PFAS,人们构建了非靶向识别技术,这弥补了靶向检测方法覆盖率有限的不足[4]。该技术主要依托高分辨率质谱(high-resolution mass spectrometry, HRMS)检测,并综合运用质量亏损过滤、同系物筛查、特征碎片离子匹配等多种数据处理与分析策略,以实现样品中 PFAS 的特征识别及结构解析[5]。

在高分辨率质谱驱动的 PFAS 非靶向识别中,数据采集模式的选择至关重要,直接决定了母离子(first stage of mass spectrometry, MS^1)及二级质谱碎片(second stage of mass spectrometry, MS^2)谱图信息的获取质量与范围。当前主流的采集策略包括数据依赖性采集(data-dependent acquisition, DDA)和数据非依赖性采集(data-independent acquisition, DIA)[6]。典型的 DDA 模式(如 TopN)基于全扫描(full scan)数据,迭代选择丰度最高的前 N 个母离子进行碎裂。然而,该策略固有的丰度偏向性限制了低丰度母离子的碎裂及相应 MS^2 谱图的获取。相较之下,DIA 模式则对所有可检测的母离子进行碎裂,显著提升了对未知特征离子的 MS^2 覆盖率。此外,DIA 模式能够捕获 DDA 模式中通常缺失的关键信息,例如,低丰度碎片离子的同位素模式、二聚体/多聚体离子、各类加合物离子以及源内裂解产物的碎裂信息。在 DIA 模式下,由于母离子碎裂过程缺乏选择性,不同母离子产生的二级质谱碎片可能发生重叠。同时,共洗脱的 PFAS 分子及其他基质组分也可能产生相同质荷比的碎片离子,从而导致假阳性识别风险升高。

质谱峰提取与谱图解卷积也是非靶向识别流程中的关键步骤。该过程通过对高分辨率质谱数据的离子流信息进行提取、整合与关联,为后续结构识别提供可靠输入。Nason 等[7]分别采用商用软件 Compound Discoverer 和开源平台 FluoroMatch 对土壤中未知 PFAS 进行识别,发现鉴定结果的主要差异源于峰提取阶段对 PFAS 特征离子的覆盖度,这一结论得到 Jacob 等[8]的证实。DIA 模式数据的解卷积核心在于利用母离子(MS^1)与其潜在二级质谱碎片(MS^2)在色谱维度上的洗脱曲线(峰形)相似性,建立离子间的归属关系。例如,Koelmel 等[9]应用基于离子流相关性的 IonDecon 算法对 DIA 数据进行解卷积,结果表明相较于 DDA 模式,DIA 结合解卷积策略可将 PFAS 注释数量提升 3 倍以上。当前研究多倾向于使用集成化分析平台(如 FluoroMatch[10]、FindPFΔS[11]、APP-ID[12])提升 PFAS 非靶向识别效率。然而,尚未充分评估不同数据处理算法所致的特征离子信息的损失。优化峰提取与解卷积方法有助于最大限度捕获样品中存在的未知 PFAS 特征。

本研究基于超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨率质谱联用技术,旨在系统评价 DDA 和 DIA 两种模式下 PFAS 非靶向数据处理方法,比较不同方法对基质加标样品中 PFAS 特征峰的提取效率及解卷积效果。在此基础上,优化 PFAS 非靶向识别分析流程,并将其应用于实际样品(电镀污泥)中的 PFAS 非靶向筛查。此外,本研究还初步分析了 PFAS 化合物的源内裂解行为及加合离子形成

规律。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Vanquish Flex 超高效液相色谱仪-Orbitrap Exploris 240 静电场轨道阱高分辨率质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。

34 种 PFAS 标准品和 11 种同位素内标均购自加拿大 Wellington 实验室,Pierce FlexMix 校准溶液购自美国 Thermo Fisher 公司。甲醇(色谱纯)、氨水(色谱纯)和乙酸铵(纯度>99%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,Supelco ENVI-Carb 固相萃取柱(250 mg,3 mL)购自德国 Merck 公司。

1.2 溶液的配制

PFAS 标准使用液:准确移取 250 μL 质量浓度为 2 μg/mL 的 34 种 PFAS 标准品混合溶液至 1.5 mL 聚丙烯小瓶中,加入 750 μL 甲醇定容后混匀,即为质量浓度为 500 μg/L 的 PFAS 标准使用液,现用现配。

PFAS 标准工作液:分别准确移取适量体积的 500 μg/L 的 PFAS 标准使用液至 1.5 mL 聚丙烯小瓶中,以甲醇为溶剂,配制质量浓度为 50、100、200 μg/L 的 PFAS 标准工作液。

同位素内标使用液:准确移取 250 μL 质量浓度为 2 μg/mL 的 11 种同位素内标混合溶液至 1.5 mL 聚丙烯小瓶中,加入 750 μL 甲醇定容后混匀,即为质量浓度为 500 μg/L 的同位素内标使用液,现用现配。

同位素内标工作液:准确移取 400 μL 质量浓度为 500 μg/L 的同位素内标使用液至 1.5 mL 聚丙烯小瓶中,加入 600 μL 甲醇定容后混匀,配制质量浓度为 200 μg/L 的同位素内标工作液。

1.3 样品制备与前处理

为评估质谱采集模式对 PFAS 非靶向识别效能的影响,并优化构建相应的数据处理方法,本研究采用基质加标样品进行方法开发与验证。加标样品基质取自温州某电镀园区污水处理厂污泥(经前期分析确证无 PFAS 污染)。基质经冷冻干燥(24 h)、研磨、过筛后,于-20 ℃保存备用。具体加标流程如下:分别称取 3 份 0.5 g 样品,依次加入 5 μL 质量浓度为 50 μg/L、25 μL 质量浓度为 100 μg/L 和 125 μL 质量浓度为 200 μg/L 的 PFAS 标准工作液,相应编号为 SM1、SM2、SM3。为验证所构建数据处理流程的适用性,本研究将其应用于实际环境样品的 PFAS 非靶向分析。实际样品同样来源于温州某电镀园区污水处理厂,系处理不同类型电镀废水过程中产生的污泥(编号 ES1、ES2、ES3)。样品经相同流程(冷冻干燥、研磨、过筛)处理后备用。

分别准确称取约 0.5 g 基质加标样品(SM1、SM2、SM3)及实际环境样品(ES1、ES2、ES3),置于离心管中,分别加入 25 μL 质量浓度为 200 μg/L 的同位素内标工作液,静置 1 h。加入 4 mL 含 0.2%(质量分数)氨水的甲醇溶液,经涡旋充分混匀后,于 25 ℃下超声萃取 15 min。随后以 5 000 r/min 离心 15 min,收集上清液。重复此萃取步骤(加入 4 mL 氨水/甲醇溶液、涡旋、超声、离心、收集上清液)一次。继而加入 4 mL 含 100 mmol/L 乙酸铵的甲醇溶液,重复上述完整的提取流程(涡旋、超声、离心、收集上清液)。合并 3 次萃取所得上清液,在 50 ℃、32 kPa 条件下减压旋转浓缩至约 1 mL。将浓缩液转移至预先经甲醇活化的 Envi-Carb 固相萃取(SPE)柱进行净化。以适量 0.2%(质量分数)氨水甲醇淋洗 SPE 柱,收集淋洗液。合并的淋洗液在温和氮气流下吹扫浓缩至近干。残留物以甲醇溶解并定容至 500 μL。所得溶液经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后,转移至进样瓶,于-20 ℃保存待测。

1.4 仪器分析

色谱条件 采用 ACQUITY Premier BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)进行分离,柱温 35 ℃。流动相组成如下:A 相为含 2 mmol/L 乙酸铵的水溶液,B 相为甲醇。洗脱梯度程序设定如下:0~1 min, 5%B; 1~3 min, 5%B~70%B; 3~10 min, 70%B~95%B; 10~12 min, 95%B; 12~12.1 min, 95%B~5%B; 12.1~15 min, 5%B。流速恒定为 0.3 mL/min,进样量为 5.0 μL。

质谱条件 离子化采用电喷雾离子源,在负离子模式下运行。喷雾电压设置为-1.5 kV。离子传输管温度 200 ℃,离子源雾化器温度 350 ℃。鞘气(氮气)流速 50 arb,辅助气(氮气)流速 12.5 arb,吹扫气(氮气)流速 0 arb。

1.5 数据采集与分析

本研究分别构建了基于 DDA 和 DIA 模式的数据处理方法,用于比较高分辨率质谱数据中 PFAS 的非靶向识别效果(图 1)。

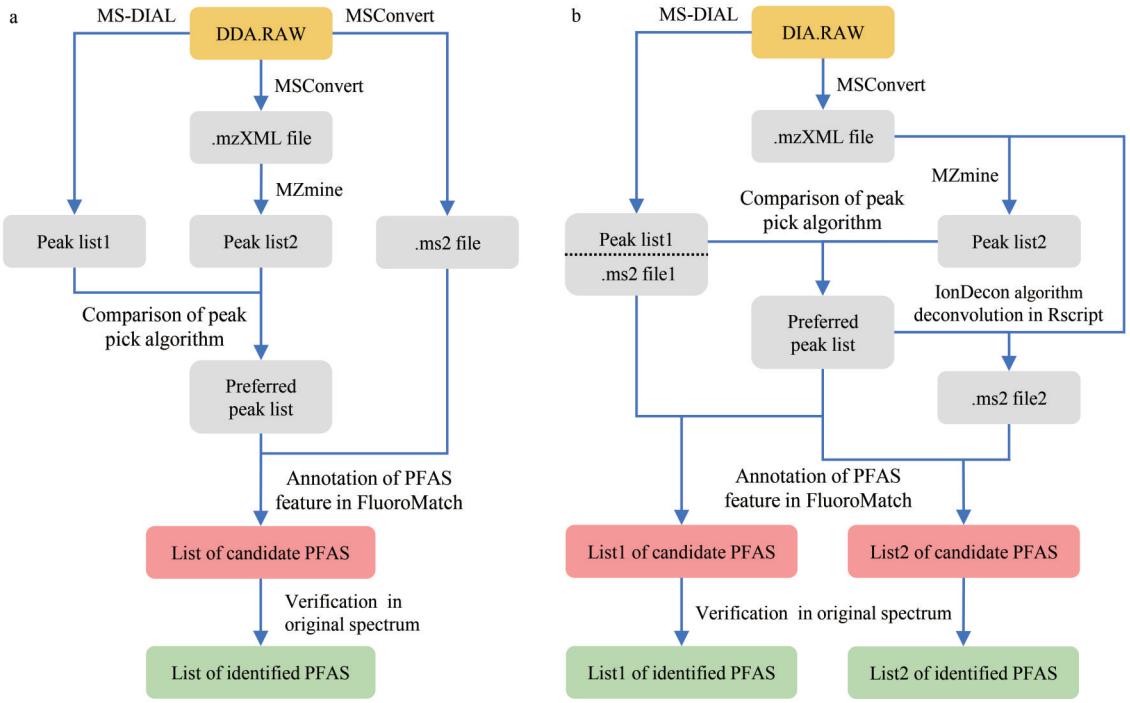


图 1 PFAS 非靶向识别中(a)DDA 模式与(b)DIA 模式质谱数据处理方法

Fig. 1 Workflow for processing mass spectral data acquired via (a) data-dependent acquisition (DDA) and (b) data-independent acquisition (DIA) modes in the nontarget identification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)

1.5.1 DDA 模式

采集模式 一级全扫描:分辨率 120 000 FWHM,扫描范围 *m/z* 80~1 000。射频透镜电压水平设为 70%。自动增益控制模式为标准,最大注入时间设为自动。二级碎片离子扫描:基于一级扫描数据进行依赖性触发。分辨率 15 000 FWHM,每周期选择丰度最高的前 20 个母离子(TopN=20)进行碎裂。隔离窗口宽度 0.5 Da。采用阶梯式碰撞能量,分别为 10、30 和 60 eV。扫描范围为自动设定。基质加标样品(SM1~SM3)及实际环境样品(ES1~ES3)在 DDA 模式下各进样分析一次。

峰提取与解卷积 原始数据(DDA.RAW)首先使用 MS-DIAL(Version 5.5)直接进行峰提取,生成峰列表 1(peak list1)。同时,使用 MSConvert(Version 3.0)将原始数据转换为包含一级和二级质谱信息的 mzXML 文件(.mzXML file),随后导入 MZmine(Version 2.26)进行峰提取,获得峰列表 2(peak list2)。峰提取过程关键参数 MS^1 质量容差为 0.002 5 Da,二级质量容差为 0.01 Da,最小峰高为 1 000,保留时间对齐容差为 0.1 min。对两份峰列表在 34 种目标 PFAS 特征离子的提取效能进行评估(基于检出数量),选择检出 PFAS 特征更多的一份峰列表(preferred peak list)用于后续分析。最后,利用 MSConvert 将原始数据转换为 ms2 格式文件(.ms2 file),并与优选出的峰列表一同导入 FluoroMatch 软件(Version 5.6),执行 PFAS 特征识别与结构鉴定。

特征识别与结构鉴定 基于样品的一级质谱精确质量数、二级质谱特征碎片离子、色谱保留时间、标准品匹配结果以及一级质谱同位素分布模式等信息,未知化合物的鉴定置信度被划分为 1~5 级[13]。针对 PFAS,FluoroMatch 开发者基于此置信度体系建立了 PFAS 分级规则[14]。等级 A(可靠鉴定)需满足以下任一条件:(1)通过标准品确认结构(对应置信度 1);(2)依据精确质量数及 PFAS 特异性碎片离子推断分子结构(对应置信度 2~3 级)。等级 B(推定鉴定)基于精确质量数及 PFAS 常见碎片离子进行结构推断,需进一步实验验证或人工审查确认(对应置信度 3~5 级)。本研究将等级 A 与等级 B 化合物纳入候选 PFAS 清单(list of candidate PFAS)。经复核原始谱图中的候选物同位素分布模式与碎片离子匹配性,并排除源内裂解产物及加合离子干扰后,最终将置信度为 1~3 级的 PFAS 判定为鉴定结果(list of identified PFAS)。

1.5.2 DIA 模式

采集模式　该模式包括两个扫描通道,通道 1(一级全扫描):分辨率 120 000 FWHM,扫描范围 *m/z* 80~1 000。其他参数设置同 DDA 模式的一级扫描。通道 2(二级碎片离子扫描):非依赖性触发,进行全范围碎裂,分辨率 15 000 FWHM。采用宽隔离窗口,宽度 100 Da。扫描范围为自动设定。隔离窗口间设置 5 Da 的质量重叠以确保覆盖连续性。其余二级参数设置同 DDA 模式。基质加标样品(SM1~SM3)及实际环境样品(ES1~ES3)在 DIA 模式下各进样分析一次。

峰提取与解卷积　利用与 DDA 采集模式相同的方法进行峰提取,获得优选特征峰列表(preferred peak list)。随后,分别实施两种解卷积路径:(1)使用 MS-DIAL 的 MS2Dec 算法直接对原始数据(DIA.RAW)进行解卷积处理[15],生成 ms2 格式文件 1(.ms2 file1),关键参数 Sigma 窗口值为 0.7;(2)使用 MSConvert 将原始数据转换为 mzXML 格式文件(.mzXML file),再将该文件与优选峰列表(preferred peak list)共同输入含有 IonDecon 算法的 R 语言脚本进行解卷积处理[9],生成 ms2 格式文件 2(.ms2 file2),关键参数峰相关系数为 0.7。

特征识别与结构鉴定　将上述优选峰列表分别与解卷积结果 1 和解卷积结果 2 输入 FluoroMatch 软件,进行 PFAS 的特征识别与结构鉴定,获得候选 PFAS 清单(list1 of candidate PFAS 和 list2 of candidate PFAS)。经复核原始谱图中的候选物同位素分布模式与碎片离子匹配性,并排除源内裂解产物及加合离子干扰后,分别获得基于两种解卷积算法(MS2Dec 与 IonDecon)识别的 PFAS 列表(list1 of identified PFAS 和 list2 of identified PFAS),用于后续方法学比较。

1.5.3 评价方法

为了评价不同采集模式下 PFAS 非靶向识别结果,本文使用了真阳性率(true positive rate, TPR)和阳性预测值(positive predictive value, PPV)两个指标[8]。真阳性率衡量了非靶向识别技术识别样品中存在的 PFAS 特征的能力,反映了该技术的灵敏度。阳性预测值衡量了非靶向识别过程避免对样品中不存在的 PFAS 特征进行错误注释的能力,反映了该技术的准确性。

$$TPR=TP/(TP+FN) \quad (1)$$

$$PPV=TP/(TP+FP) \quad (2)$$

在非靶向识别中,真阳性(TP)是指:一个实际存在于样品中的化合物(或特征)被正确识别并报告的结果;假阴性(FN)是指:一个实际存在于样品中的化合物(或特征)被错误报告为不存在;假阳性(FP)是指:一个实际不存在样品中的化合物(或特征)被错误地报告为存在。

1.6　质量控制与质量保证

样品采集、运输、前处理及仪器分析全程禁止使用含聚四氟乙烯(PTFE)材质的器材。实验过程中设置了现场空白、实验程序空白和仪器溶剂空白进行污染监控。所有样品均制备 3 份平行样。为最大程度降低管路背景污染与吸附效应,仪器流路系统采用聚醚醚酮(PEEK)及不锈钢材质。分析前使用标准校准液对质量检测器进行校准,确保质量偏差控制在<10^{-6}(<1 ppm)。系统适用性测试要求进样序列前、中、后时段注入的 50 ng/mL PFAS 标准工作液中,目标分析物峰面积的相对标准偏差(RSD)<10%。基质加标样品中同位素标记内标的峰面积 RSD 应<20%。针对非靶向数据处理,仅选取实际样品中信号强度(峰面积)超过空白样品对应信号 5 倍的特征峰进行后续分析。

2　结果与讨论

2.1　非靶向识别效果

2.1.1 峰提取

使用 Xcalibur 软件对原始数据进行手动识别,确定了 34 种 PFAS 及 10 种同位素内标在高分辨率质谱中的分析结果(表 1)。在 3 个基质加标样品(SM1、SM2、SM3)中均检出 33 种 PFAS 的[M−H]$^-$母离子峰以及 HFPO-DA 的[M−CO_2−H]$^-$离子峰;而 HFPO-DA 的[M−H]$^-$离子峰仅在 SM2 和 SM3 样品中出现。这是因为 HFPO-DA 属于全氟醚羧酸(perfluoroalkyl ether carboxylic acid,PFECA),在质谱分析中极易发生源内裂解,导致其[M−H]$^-$母离子在离子源内分解成碎片[16]。本研究的质谱分析温度(离子传输管 200 ℃和雾化器 350 ℃)在 PFAS 的分子离子响应和源内裂解控制两方面取得了平衡[17],但高于专门分析 PFECA 类物质的温度设置(离子传输管 150 ℃和雾化器 200 ℃)[18]。这种较高的温度会进一步削弱 PFECA 类物质[M−H]$^-$母离子的响应强度,导致其在低浓度样品中离子峰的缺失。

表 1 基质加标样品中 PFAS 信息、保留时间及质谱参数

Table 1 Compound information, retention times, and MS parameters of PFAS in spiked samples

Compound	Abbr.	Formula	Ion type	Theoretical exact mass (*m/z*)	Measured accurate mass (*m/z*)	Retention time/min	Mass error/ 10^{-6} (ppm)
Perfluorobutanoic acid	PFBA	$C_4HF_7O_2$	$[M-H]^-$	212.97920	212.97920	4.88	0.00
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	$C_5HF_9O_2$	$[M-H]^-$	262.97601	262.97614	5.33	0.49
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	$[M-H]^-$	312.97281	312.97294	5.74	0.42
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	$[M-H]^-$	362.96962	362.96916	6.19	1.27
Perfluorooctanoic acid	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	$[M-H]^-$	412.96643	412.96620	6.73	0.55
Perfluorononanoic acid	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	$[M-H]^-$	462.96323	462.96325	7.29	0.04
Perfluorodecanoic acid	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	$[M-H]^-$	512.96004	512.96020	7.84	0.32
Perfluoroundecanoic acid	PFUndA	$C_{11}HF_{21}O_2$	$[M-H]^-$	562.95684	562.95696	8.38	0.21
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	$C_{12}HF_{23}O_2$	$[M-H]^-$	612.95365	612.95374	8.87	0.15
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	$C_{13}HF_{25}O_2$	$[M-H]^-$	662.95046	662.95079	9.32	0.50
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	$C_{14}HF_{27}O_2$	$[M-H]^-$	712.94726	712.94746	9.71	0.28
Perfluoro-2-methyl-3-oxahexanoic acid	HFPO-DA	$C_6HF_{11}O_3$	$[M-H]^-$	328.96773	328.96777	5.85	0.12
4,8-Dioxa-3*H*-perfluorononanoic acid	NaDONA	$C_7H_2F_{12}O_4$	$[M-H]^-$	376.96887	376.96847	6.22	1.06
2*H*,2*H*-Perfluorooctanoic acid	6∶2 FTCA	$C_8H_3F_{13}O_2$	$[M-H]^-$	376.98527	376.98483	6.38	1.17
2*H*,2*H*-Perfluorodecanoic acid	8∶2 FTCA	$C_{10}H_3F_{17}O_2$	$[M-H]^-$	476.97888	476.97876	7.52	0.25
2*H*,2*H*-Perfluorododecanoic acid	10∶2 FTCA	$C_{12}H_3F_{21}O_2$	$[M-H]^-$	576.97249	576.97272	8.63	0.40
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	$C_4HF_9O_3S$	$[M-H]^-$	298.94299	298.94285	5.38	0.47
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	$C_5HF_{11}O_3S$	$[M-H]^-$	348.93980	348.93918	5.76	1.77
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	$[M-H]^-$	398.93660	398.93606	6.21	1.36
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	$C_7HF_{15}O_3S$	$[M-H]^-$	448.93341	448.93278	6.73	1.41
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	$[M-H]^-$	498.93022	498.92957	7.27	1.30
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	$C_9HF_{19}O_3S$	$[M-H]^-$	548.92702	548.92683	7.82	0.35
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	$C_{10}HF_{21}O_3S$	$[M-H]^-$	598.92383	598.92415	8.35	0.53
Perfluoro-4-ethylcyclohexane	PFECHS	$C_8HF_{15}O_3S$	$[M-H]^-$	460.93341	460.93286	6.64	1.19
1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorohexane sulfonic acid	4∶2 FTSA	$C_6H_5F_9O_3S$	$[M-H]^-$	326.97429	326.97424	5.70	0.15
1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorooctane sulfonic acid	6∶2 FTSA	$C_8H_5F_{13}O_3S$	$[M-H]^-$	426.96790	426.96759	6.73	0.73
1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluorodecane sulfonic acid	8∶2 FTSA	$C_{10}H_5F_{17}O_3S$	$[M-H]^-$	526.96152	526.96155	7.88	0.06
9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	6∶2 Cl-PFESA	$C_8HF_{16}ClO_4S$	$[M-H]^-$	530.89558	530.89514	7.47	0.83
11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	8∶2 Cl-PFESA	$C_{10}HF_{20}ClO_4S$	$[M-H]^-$	630.88919	630.88940	8.49	0.33
Perfluorobutane sulfonamide	FBSA	$C_4H_2F_9SNO_2$	$[M-H]^-$	297.95898	297.95868	6.03	1.01
Perfluorohexane sulfonamide	FHxSA	$C_6H_2F_{13}SNO_2$	$[M-H]^-$	397.95259	397.95197	7.23	1.56
Perfluorooctane sulfonamide	FOSA	$C_8H_2F_{17}SNO_2$	$[M-H]^-$	497.94620	497.94577	8.51	0.86
N-Methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	*N*-MeFOSAA	$C_{11}H_6F_{17}NO_4S$	$[M-H]^-$	569.96733	569.96753	8.13	0.35
N-Ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	*N*-EtFOSAA	$C_{12}H_8F_{17}NO_4S$	$[M-H]^-$	583.98298	583.98309	8.38	0.19
Perfluoro-*n*-($^{13}C_4$)butanoic acid	$^{13}C_4$-PFBA	$^{13}C_4HF_7O_2$	$[M-H]^-$	216.99262	216.99263	4.88	0.05
Perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)pentanoic acid	$^{13}C_2$-PFHxA	$^{13}C_2{}^{12}C_4HF_{11}O_2$	$[M-H]^-$	314.97952	314.97961	5.74	0.29
Perfluoro-*n*-(1,2,3,4-$^{13}C_4$)octanoic acid	$^{13}C_4$-PFOA	$^{13}C_4{}^{12}C_4HF_{15}O_2$	$[M-H]^-$	416.97984	416.97955	6.73	0.70
Perfluoro-*n*-(1,2,3,4,5-$^{13}C_5$)nonanoic acid	$^{13}C_5$-PFNA	$^{13}C_5{}^{12}C_4HF_{17}O_2$	$[M-H]^-$	467.98001	467.97977	7.29	0.51
Perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)decanoic acid	$^{13}C_2$-PFDA	$^{13}C_2{}^{12}C_8HF_{19}O_2$	$[M-H]^-$	514.96675	514.96667	7.84	0.16
Perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)undecanoic acid	$^{13}C_2$-PFUnDA	$^{13}C_2{}^{12}C_9HF_{21}O_2$	$[M-H]^-$	564.96355	564.96362	8.38	0.12
Perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)dodecanoic acid	$^{13}C_2$-PFDoA	$^{13}C_2{}^{12}C_{10}HF_{23}O_2$	$[M-H]^-$	614.96036	614.96008	8.87	0.46

表 1 （续）
Table 1 （Continued）

Compound	Abbr.	Formula	Ion type	Theoretical exact mass (m/z)	Measured accurate mass (m/z)	Retention time/min	Mass error/10^{-6} (ppm)
Perfluoro-1-hexane($^{18}O_2$)sulfonic acid	$^{18}O_2$-PFHxS	$C_6HF_{13}{}^{18}O_2{}^{16}OS$	$[M-H]^-$	402.94510	402.94455	6.21	1.36
Perfluoro-1-(1,2,3,4-$^{13}C_4$)octanesulfonic acid	$^{13}C_4$-PFOS	$^{13}C_4{}^{12}C_4HF_{17}O_3S$	$[M-H]^-$	502.94364	502.94348	7.27	0.32
1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluoro(1,2-$^{13}C_2$) octane sulfonic acid	$^{13}C_2$-6:2 FTSA	$^{13}C_2{}^{12}C_6H_5F_{13}O_3S$	$[M-H]^-$	428.97461	428.97440	6.73	0.49
1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-Perfluoro(1,2-$^{13}C_2$) decane sulfonic acid	$^{13}C_2$-8:2 FTSA	$^{13}C_2{}^{12}C_8H_5F_{17}O_3S$	$[M-H]^-$	528.96823	528.96828	7.88	0.09

本研究比较了 MS-DIAL 和 MZmine 对 PFAS 标准物质离子峰的检测率,以及 DDA 和 DIA 采集模式下二级质谱图的生成率(图 2)。在 3 个基质加标样品中,MS-DIAL 均成功识别出全部 34 种 PFAS 的特征峰,其峰提取能力优于 MZmine。该结果与文献[19]结论一致:MS-DIAL 的峰提取结果与人工核查吻合度最高。MZmine 作为 FluoroMatch 工作流的默认配置[10],实际分析中研究者常直接采用软件或脚本的默认参数提取特征峰,但缺乏对算法特征覆盖率的系统验证。

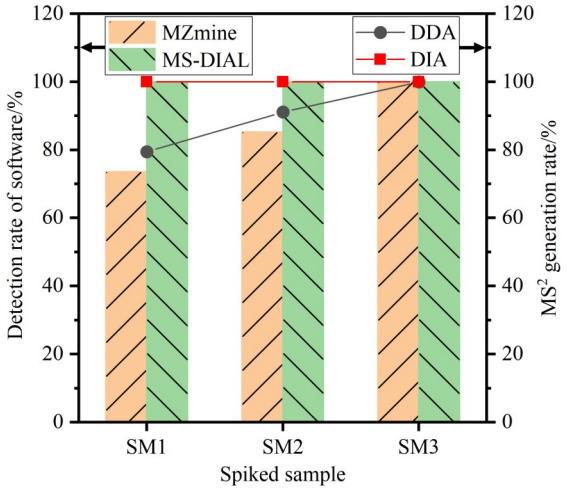


图 2　DDA 模式与 DIA 模式下目标 PFAS 的峰检出率及其 MS^2 生成率

Fig. 2　Peak detection rate and MS^2 generation rate of targeted PFAS via DDA and DIA modes

采用高覆盖率算法可显著降低化合物漏检风险,从而提升非靶向识别的整体识别效能。DDA 模式下采集的二级质谱信息通常少于 DIA 模式,特别是在低浓度样品中(SM1)。随着目标 PFAS 浓度升高,DDA 模式下的二级质谱生成率从 80% 提升至 100%,而 DIA 模式下的二级质谱生成率均为 100%,Li 等[20]也发现了类似的变化趋势,表明化合物浓度是影响 DDA 采集效果的关键因素。

2.1.2　解卷积算法

图 3 对比了 DIA 数据(分别由 IonDecon 与 MS2Dec 算法解卷积)与 DDA 数据的 PFAS 非靶向识别的真阳性率(TPR)与阳性预测值(PPV)。两种解卷积算法的 TPR 与 PPV 表现相近,但在 SM1 样品中 MS-DIAL 解卷积效果更优。DIA 模式在 3 个基质加标样品中的 TPR 均为 100%,但其阳性预测值随样品中 PFAS 浓度升高呈现下降趋势。主要原因是高浓度样品在离子源内产生更为复杂的源内裂解碎片和加合离子,解卷积算法可能将其误判为独立的化合物,导致假阳性识别增加。

尽管 DIA 模式在单位保留时间窗口内产生较高通量的共洗脱碎片,致使其解卷积生成的二级质谱图质量普遍低于 DDA 模式[6],但对基于碎片匹配的识别方法影响有限(TPR 未显著降低)。而对于依赖谱图相似性比对的筛选方法[21,22],则需对二级质谱进行严格过滤[20]。相比之下,DDA 模式虽具有较高阳性预测值,但 TPR 均低于两种解卷积算法下的 DIA 数据。化合物浓度是影响 DDA 模式识别效率的关键因素,即使在高浓度条件下,目标化合物的碎片生成率仍可能受非目标特征干扰和质谱采集随机性抑制,导致谱图获取不全。

2.1.3　源内裂解与加合离子

源内裂解和加合离子现象诱导单一母体 PFAS 产生多重碎片峰,形成“伪分子离子簇”,显著增加自动特征提取与后续数据分析的复杂性。部分能量被消耗于碎片离子生成,真实分子离子$[M-H]^-$的丰度随之降低,极端情况下甚至完全消失,导致母体化合物被误判为假阴性(如 HFPO-DA 的漏检)。图 4 展示了 3 类羧酸 PFAS 母离子($[M-H]^-$)与常

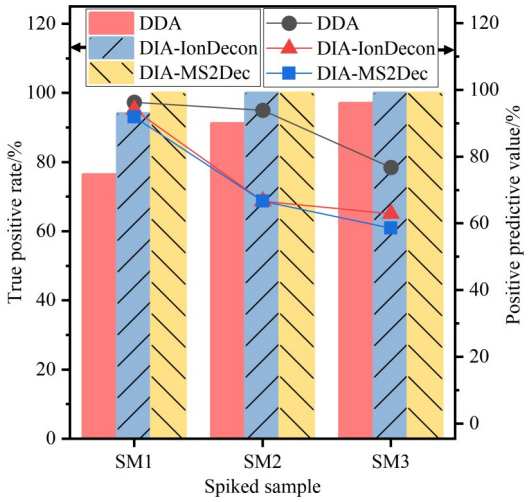


图 3 DDA 模式与 DIA 模式下目标 PFAS 的真阳性率和阳性预测值

Fig. 3 True positive rate and positive predictive value of targeted PFAS identification via DDA and DIA modes

见源内裂解离子([M−CO_2−H]⁻和[M−CF_2O−H]⁻)及加合离子([M+CH_3COONa−H]⁻)的占比分布[17,23]。值得注意的是,同一化合物在不同浓度中维持高度一致的离子组分比例。随着碳链长度增加,[M−CO_2−H]⁻离子占比持续下降,这归因于 CF_2−CO_2⁻键解离能随链长升高[17],造成源内裂解程度与链长呈负相关。

相较于文献[24]条件,本研究采用更低的离子源电压与温度,有效抑制了源内裂解作用,故[M−CF_2O−H]⁻仅在较高浓度样品中微量检出。而加合离子[M+CH_3COONa−H]⁻在所有样品中保持恒定占比(约 10%),证明了流动相与基质效应对分子离子检测的显著影响。需要特别注意,[CH_3COONa](*m/z* 82.003 07)与氢取代 PFAS 碎片[C_2HF_3]⁻(*m/z* 82.003 03)的质量数接近,易导致[M+CH_3COONa−H]⁻型离子被错误识别为氢取代 PFAS 离子峰[23,25]。通过系统检查不同 PFAS 特征的保留时间,可有效降低此类氢取代 PFAS 的假阳性识别风险[26]。

2.2 实际样品 PFAS 非靶向识别

2.2.1 DDA 模式与 DIA 模式差异

基于 2.1 节的评估结果,使用 MS-DIAL 软件对实际样品的 DDA 和 DIA 模式采集的数据进行峰提取和解卷积,并利用 FluoroMatch 软件对电镀污泥样品进行 PFAS 非靶向识别。图 5 展示了 DDA 与 DIA 模式下污泥样品中 PFAS 的识别结果。受限于

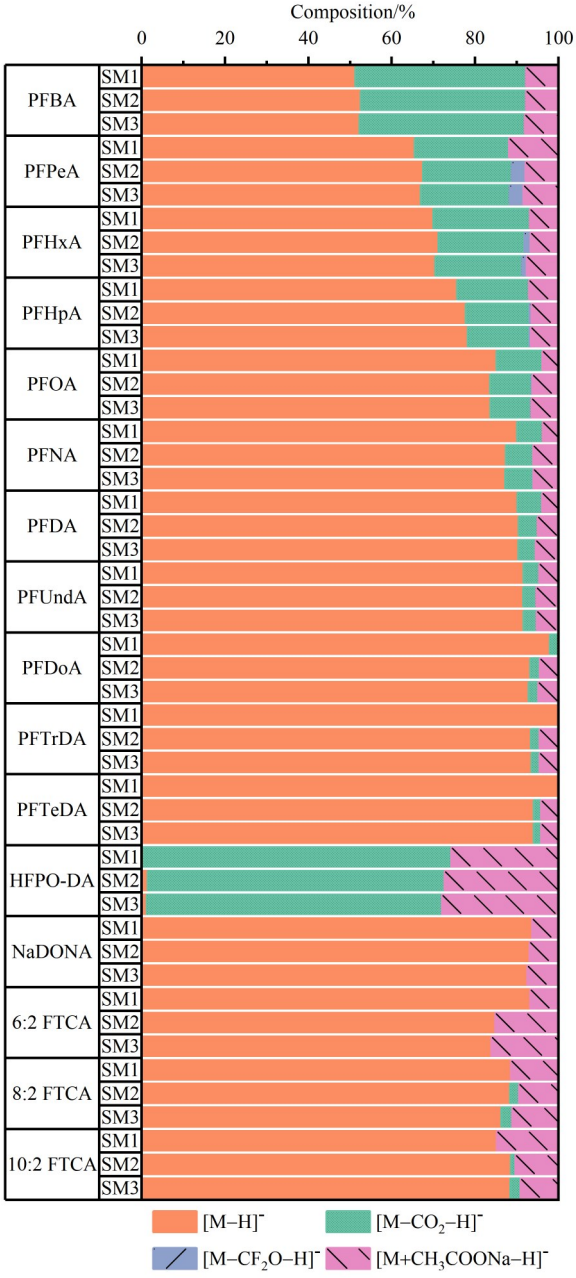


图 4 羧酸类 PFAS 母离子、源内裂解离子和加合离子的峰面积占比

Fig. 4 Peak composition of precursor ions, in-source fragmentation ions, and adduct ions of perfluorocarboxylic acids

特定样品的基质特性,两种模式下识别出的 PFAS 数量未见显著差异。在整体识别比例上,DIA 模式表现出更高的特征离子覆盖率,凸显了其在复杂体系中化合物特征识别方面的技术优势[6]。FluoroMatch 软件采用基于碎片离子匹配的算法进行结构解析。DIA 模式对所有母离子进行全碎裂,导致解卷积过程中可用于匹配的二级谱图信息显著增加,从而大幅提高了单个化合物获得有效碎片匹配

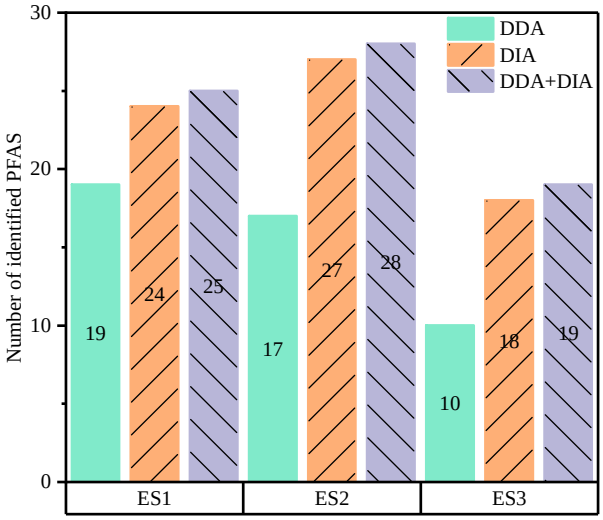


图 5　实际样品(电镀污泥)中 PFAS 非靶向识别数量

Fig. 5　Numbers of the identified PFAS in electroplating sludge samples by nontarget analysis

ES1: electroplating sludge sample 1; ES2: electroplating sludge sample 2; ES3: electroplating sludge sample 3.

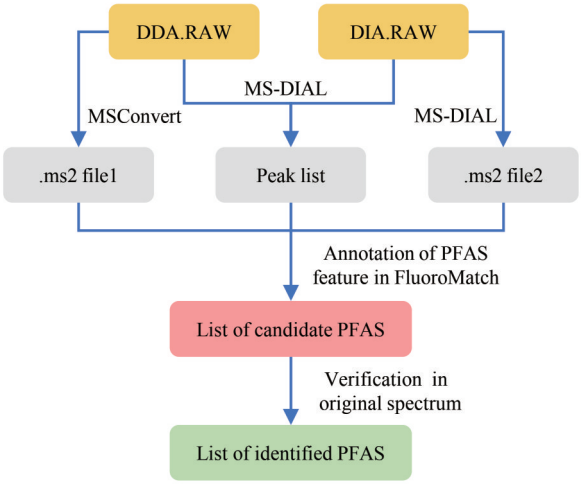


图 6　PFAS 非靶向识别中质谱数据处理优化方法

Fig. 6　Optimized workflow for processing mass spectral data in the nontarget identification of PFAS

的概率。与单独处理 DDA 模式或 DIA 模式下采集的数据相比,将两种采集模式的数据整合并导入 FluoroMatch 软件,可识别出更多潜在的 PFAS 特征。这主要源于低丰度特征离子易受响应强度波动影响,导致峰形不规则。多批次样品间的峰对齐处理可有效校正此类峰形畸变,提升峰积分精度。另外,通过纳入同一样品的多次进样或同批次检测多个样品数据进行联合识别可显著提升识别结果的可靠性[27]。

基于加标样品和实际样品中 PFAS 识别的效果,我们建立了耦合 DDA 和 DIA 数据的处理方法,如图 6 所示。将 DDA 和 DIA 数据同时导入 MS-DIAL 进行峰提取得到峰列表。使用 MSConvert 将 DDA 数据转化为 ms2 文件 1,使用 MS-DIAL 对 DIA 数据进行解卷积得到 ms2 文件 2。将上述得到的峰列表和所有 ms2 文件一起导入 FluoroMatch 进行 PFAS 识别,该方法可在保持文件数据独立的情况下获得复合的识别 PFAS 清单,提高识别真阳性率和效率。

2.2.2　非靶向 PFAS 检出情况

从 3 个样品中共识别出 10 类 36 种 PFAS,包括 8 种全氟羧酸(PFCA)、8 种全氟磺酸(PFSA)、1 种氢取代全氟磺酸(H-PFSA)、5 种不饱和全氟磺酸(UPFSA)、1 种羰基全氟磺酸(KPFSA)、1 种氯取代全氟磺酸(Cl-PFSA)、1 种 n:2 氟调聚磺酸(n:2 FTSA)、5 种氯代多氟醚磺酸(Cl-PFESA)、2 种氢取代多氟醚磺酸(H-PFESA)和 4 种多氟醚磺酸(PFESA)(见表 2)。其中,H-PFSA、UPFSA、KPFSA 和 Cl-PFSA 作为消防泡沫中 PFSA 的副产物或杂质被检出[28]。在电镀行业,这些物质更可能来源于以全氟辛烷磺酸(PFOS)为主要成分的铬雾抑制剂[29]。H-PFESA 通常被视为 Cl-PFESA 的合成副产物或环境转化产物[30,31],而 PFESA 类物质则可能作为 Cl-PFESA 的替代品用于铬雾抑制剂配方中[29]。本次非靶向识别出 17 种目标 PFAS,其中大部分已在电镀生产环节广泛报道[32,33],其余非目标 PFAS 的检出结果具有重要的环境意义,亟需予以充分重视,以便更准确地评估 PFAS 的环境赋存状况及其潜在生态与健康风险。

表 2　实际样品(电镀污泥)中非靶向识别的 PFAS 信息、保留时间及质谱参数

Table 2　Compound information, retention times and MS parameters of identified PFAS in electroplating sludge samples

Compound class	Abbr.	Formula	Theoretical exact mass (m/z)	Measured accurate mass (m/z)	Retention time/min	Mass error/10^{-6}(ppm)
Perfluorocarboxylic acid	PFCA	$C_3HF_5O_2$	162.98240	162.98228	2.88	0.74
		$C_4HF_7O_2$	212.97920	212.97929	4.89	0.42
		$C_5HF_9O_2$	262.97601	262.97597	5.36	0.15

表 2 （续）
Table 2 （Continued）

Compound class	Abbr.	Formula	Theoretical exact mass (*m/z*)	Measured accurate mass (*m/z*)	Retention time/min	Mass error/10^{-6} (ppm)
		$C_6HF_{11}O_2$	312.97281	312.97296	5.74	0.48
		$C_7HF_{13}O_2$	362.96962	362.96927	6.18	0.96
		$C_8HF_{15}O_2$	412.96643	412.96603	6.73	0.96
		$C_{10}HF_{19}O_2$	512.96004	512.96021	7.77	0.33
		$C_{11}HF_{21}O_2$	562.95684	562.95728	8.26	0.78
Perfluorosulfonic acid	PFSA	$C_4HF_9O_3S$	298.94299	298.94324	5.42	0.84
		$C_5HF_{11}O_3S$	348.93980	348.93918	5.75	1.77
		$C_6HF_{13}O_3S$	398.93660	398.93606	6.18	1.36
		$C_7HF_{15}O_3S$	448.93341	448.93278	6.73	1.41
		$C_8HF_{17}O_3S$	498.93022	498.92957	7.22	1.30
		$C_9HF_{19}O_3S$	548.92702	548.92683	7.78	0.35
		$C_{10}HF_{21}O_3S$	598.92383	598.92415	8.26	0.53
		$C_{11}HF_{23}O_3S$	648.92064	648.92060	8.76	0.06
Hydrogen-substituted perfluorosulfonic acid	H-PFSA	$C_8H_2F_{16}SO_3$	480.93964	480.93940	7.03	0.50
Unsaturated perfluorosulfonic acid	UPFSA	$C_7HF_{13}SO_3$	410.93660	410.93661	6.21	0.02
		$C_8HF_{15}SO_3$	460.93341	460.93301	6.63	0.87
		$C_9HF_{17}SO_3$	510.93022	510.93011	7.11	0.22
		$C_{10}HF_{19}SO_3$	560.92702	560.92720	7.59	0.32
		$C_{11}HF_{21}SO_3$	610.92383	610.92384	7.96	0.02
Carbonyl perfluorosulfonic acid	KPFSA	$C_8HF_{15}SO_4$	476.92833	476.92812	6.80	0.44
Chlorine-substituted perfluorosulfonic acid	Cl-PFSA	$C_8HF_{16}ClSO_3$	514.90067	514.90100	7.17	0.64
n:2 fluorotelomer sulfonic acid	*n*:2 FTSA	$C_8H_5F_{13}SO_3$	426.96790	426.96716	6.62	1.73
Chlorinated polyfluoroethersulfonic acid	Cl-PFESA	$C_7HF_{14}ClSO_4$	480.89878	480.89886	7.01	0.17
		$C_8HF_{16}ClSO_4$	530.89558	530.89514	7.47	0.83
		$C_{10}HF_{20}ClSO_4$	630.88919	630.88940	8.49	0.33
		$C_{11}HF_{22}ClSO_4$	680.88600	680.88519	8.84	1.19
		$C_{12}HF_{24}ClSO_4$	730.88281	730.88342	9.33	0.83
Hydrogen-substituted polyfluoroethersulfonic acid	H-PFESA	$C_8H_2F_{16}SO_4$	496.93455	496.93442	6.41	0.26
		$C_{10}H_2F_{20}SO_4$	596.92817	596.92828	7.33	0.18
Polyfluoroethersulfonic acid	PFESA	$C_7HF_{15}SO_4$	464.92833	464.92822	6.85	0.24
		$C_8HF_{17}SO_4$	514.92513	514.92487	7.31	0.50
		$C_9HF_{19}SO_4$	564.92194	564.92200	7.76	0.11
		$C_{11}HF_{23}SO_4$	664.91555	664.91571	8.55	0.24

3 结论

本研究基于液相色谱-高分辨率质谱的 DDA 和 DIA 采集模式数据，系统比较了不同峰提取方法及解卷积算法的性能，确立了最优分析流程。该方法在 DIA 模式下实现了加标样品中所有目标 PFAS 的全面识别。进一步研究发现，融合 DDA 与 DIA 数据进行非靶向分析，可有效提升未知 PFAS 的发现能力。应用优化方法对实际电镀污泥样品进行分析，共识别出 10 类 36 种 PFAS，包括 28 种磺酸类 PFAS 和 8 种羧酸类 PFAS。分析表明，其主要来源于电镀工艺中铬雾抑制剂的使用。本研究为环境介质 PFAS 的识别提供了可靠分析策略，有助于支撑我国新污染物治理工作。

参考文献：

[1] Glüge J, Scheringer M, Cousins I T, et al. Environ Sci: Processes Impacts, 2020, 22(12): 2345

[2] Evich M G, Davis M J B, McCord J P, et al. Science, 2022,

375(6580): eabg9065
[3] Schymanski E L, Zhang J, Thiessen P A, et al. Environ Sci Technol, 2023, 57(44): 16918
[4] Liu Y, D'Agostino L A, Qu G, et al. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 121: 115420
[5] Bugsel B, Zweigle J, Zwiener C. TrAC-Trends Anal Chem, 2023, 40: e00216
[6] Guo J, Huan T. Anal Chem, 2020, 92(12): 8072
[7] Nason S L, Koelmel J, Zuverza-Mena N, et al. J Am Soc Mass Spectrom, 2021, 32(4): 840
[8] Jacob P, Wang R, Ching C, et al. Environ Sci: Processes Impacts, 2021, 23(10): 1554
[9] Koelmel J P, Kummer M, Chevallier O, et al. J Am Soc Mass Spectrom, 2023, 34(11): 2525
[10] Koelmel J P, Paige M K, Aristizabal-Henao J J, et al. Anal Chem, 2020, 92(16): 11186
[11] Zweigle J, Bugsel B, Zwiener C. Anal Chem, 2022, 94(30): 10788
[12] Wang X, Yu N, Jiao Z, et al. Sci Adv, 2024, 10(21): eadn1039
[13] Schymanski E L, Jeon J, Gulde R, et al. Environ Sci Technol, 2014, 48(4): 2097
[14] Koelmel J P, Stelben P, McDonough C A, et al. Anal Bioanal Chem, 2022, 414(3): 1201
[15] Tsugawa H, Cajka T, Kind T, et al. Nat Methods, 2015, 12(6): 523
[16] Lai G Z, Dai J Y, Sheng N. Chinese Science Bulletin, 2024, 69: 774
来冠铮, 戴家银, 盛南. 科学通报, 2024, 69(6): 774
[17] Wang K, Wang R, Shan W, et al. Environ Sci Technol, 2024, 58(51): 22766
[18] Yao J, Sheng N, Guo Y, et al. Environ Sci Technol, 2022, 56(12): 7986
[19] Aigensberger M, Bueschl C, Castillo-Lopez E, et al. Anal Chim Acta, 2025, 1336: 343491
[20] Li L, Gao R, Wang X, et al. SWATH-F: Anal Chem, 2023, 95(39): 14551
[21] Tan X M. Zhang Y W, Jiao Z Y, et al. Chinese Joural of Chromatography, 2025, 43(1): 33
谈晓梅, 张雨薇, 焦昭钰, 等. 色谱, 2025, 43(1): 33
[22] Ji Y, Pan Y, Miao X, et al. Environ Sci Technol, 2025, 59(1): 869
[23] Jiao Z, Yu N, Mao J, et al. J Hazard Mater, 2023, 458: 131868
[24] Tang C, Liang Y, Wang K, et al. npj Clean Water, 2023, 6(1): 1
[25] Xia X, Zheng Y, Tang X, et al. Environ Sci Technol, 2022, 56(23): 17061
[26] Zweigle J, Bugsel B, Fabregat-Palau J, et al. Anal Bioanal Chem, 2024, 416(2): 349
[27] Ferland T M, Whitehead H D, Buckley T J, et al. Anal Bioanal Chem, 2025, 417(18): 4239
[28] Barzen-Hanson K A, Roberts S C, Choyke S, et al. Environ Sci Technol, 2017, 51(4): 2047
[29] Cheng X, Liu L, Ge Y, et al. Chemosphere, 2023, 337: 139419
[30] Lin Y, Ruan T, Liu A, et al. Environ Sci Technol, 2017, 51(20): 11588
[31] Feng X, Yi S, Shan G, et al. J Hazard Mater, 2023, 445: 130473
[32] Jiang X, Zhou Z, Qin Z, et al. Environ Sci Technol, 2024, 58(51): 22744
[33] Liu S, Jin B, Arp H P H, et al. Environ Sci Technol, 2022, 56(5): 3002