

气相色谱 - 质谱联用法测定水体中苯胺的不确定度

王 杰^{1*}, 王 宁^{2#}

¹上海清宁环境规划设计有限公司(检测中心), 上海

²武汉东湖学院基础课部, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年9月2日; 录用日期: 2026年10月3日; 发布日期: 2026年10月16日

摘 要

苯胺作为典型的含共轭大 π 键芳香胺污染物, 具有强致癌性与水环境持久性, 水体中苯胺的精准定量是环境分析化学与生态风险评价的重要基础。本文以内标校正气相色谱 - 质谱联用(GC-MS)技术测定水体苯胺, 依据定量全流程建立误差传递数学模型, 系统拆分并量化样品平行测定、液液萃取前处理、标准溶液逐级稀释、校准曲线拟合、仪器计量性能, 采用方均根法完成不确定度的计算。基质加标水样苯胺平均质量浓度为 $3.20 \mu\text{g/L}$, 置信水平95% ($k = 2$)下扩展不确定度 $U = 0.478 \mu\text{g/L}$ 。误差溯源结果表明, 标准溶液多步稀释累积偏差与最小二乘曲线拟合离散性是决定测量结果不确定度的核心来源。本工作完整地构建了GC-MS测定水中苯胺的标准化不确定度评定体系, 阐明有机痕量色谱质谱分析的误差传递规律, 为优化标准配制、仪器校准与前处理质控方案、提升水环境有机污染物定量数据的溯源性与可比性提供理论支撑与量化依据。

关键词

气相色谱 - 质谱法, 苯胺, 测量不确定度, 误差传递, 水环境分析

Uncertainty Evaluation for the Determination of Aniline in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Jie Wang^{1*}, Ning Wang^{2#}

¹Testing Center, Shanghai Qingning Environmental Planning and Design Co., Ltd., Shanghai

²Department of Basic Courses, Wuhan Donghu University, Wuhan Hubei

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 王杰, 王宁. 气相色谱-质谱联用法测定水体中苯胺的不确定度[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(10): 1602-1609.
DOI: 10.12677/aep.2026.1610160

Received: September 2, 2026; accepted: October 3, 2026; published: October 16, 2026

Abstract

As a typical aromatic amine pollutant with conjugated large π -bonds, aniline is highly carcinogenic and persistent in aquatic environments. Accurate quantification of aniline in water is fundamental to environmental analytical chemistry and ecological risk assessment. In this study, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with internal-standard correction was applied to determine aniline in water samples. A mathematical model for error propagation was established covering the whole quantitative procedure. Uncertainty components originating from parallel sample measurements, liquid-liquid extraction pretreatment, serial dilution of standard solutions, calibration-curve fitting and instrumental metrological performance were systematically decomposed and quantified. The combined standard uncertainty was calculated by the root-sum-square method. The average mass concentration of aniline in matrix-spiked water sample was 3.20 $\mu\text{g/L}$, and the expanded uncertainty was $U = 0.478 \mu\text{g/L}$ at 95% confidence level ($k = 2$). Error-tracing results demonstrate that cumulative deviation caused by multi-step dilution of standard solutions and dispersion of least-squares calibration-curve fitting constitute the dominant sources of measurement uncertainty. This work constructs a standardized uncertainty-evaluation system for aniline determination in water using GC-MS, and illustrates the error-propagation rule for trace-organic chromatographic-mass spectrometric analysis. It provides theoretical support and quantitative reference for optimizing standard-solution preparation, instrument calibration and pretreatment quality-control strategies, as well as improving traceability and comparability of quantitative data for aquatic organic pollutants.

Keywords

Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Aniline, Measurement Uncertainty, Error Propagation, Aquatic Environmental Analysis

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

苯胺分子具有离域共轭大 π 芳香骨架, 分子轨道稳定性高, 自然环境中降解速率缓慢, 是染料、医药、精细橡胶助剂合成过程广泛排放的典型芳香胺类微量有机污染物[1]-[3]。工业废水无序排放、农田农药淋溶输入是水体苯胺的两大主要来源, 全球水环境年均苯胺排放总量可达 $3 \times 10^4 \text{ t}$ 量级[4]-[6]。毒理学研究证实, 苯胺及其代谢产物可诱发机体基因损伤, 具备明确人体致癌风险; 同时其环境持久性易造成地表水、地下水长期累积污染, 对水生生态系统与饮用水安全构成持续性威胁。因此, 建立高精度、可溯源的水体苯胺定量分析方法, 厘清痕量有机分析体系的误差传递规律, 是环境物理化学领域亟需完善的基础研究工作。

气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术结合了气相色谱高效分离能力与质谱特征离子定性优势, 搭配同位素内标校正策略可有效抵消基质效应、萃取浓缩、进样波动带来的系统偏差, 为《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》¹指定标准分析手段。在痕量组分定量体系中, 测量不确定度是表征检测结

¹https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bzwb/jcffbz/201704/t20170410_409557.shtml

果离散程度、评判数据可靠性的核心物理化学参数, 误差贯穿水样采集、液液萃取浓缩、标准溶液逐级稀释、标准曲线拟合、仪器信号采集全链条, 直接决定实验室间数据比对有效性、环境风险定量评价结果与监测数据法律溯源效力。

现有苯胺相关研究多集中于高级氧化降解反应机理、新型吸附催化材料开发、样品前处理手段优化及方法检出限验证等方向[2][5][7][8], 针对完整检测流程多维度误差的系统性拆分、量化与溯源研究仍较为匮乏; 多数已有不确定度评价工作仅单独讨论单一操作环节误差, 未构建覆盖从现场采样到仪器上机全过程的统一数学传递模型, 难以完整揭示各误差分量对最终定量结果的贡献权重。

本文基于国标 GC-MS 内标定量体系, 以基质加标地表水为研究对象, 依据误差传递理论建立苯胺浓度测定的数学模型, 将总不确定度分解为样品平行测定重复性、液液萃取前处理[9]、多级标准溶液配制、最小二乘校准曲线拟合、色谱质谱仪器[10]计量性能五类相互独立的分量, 逐项完成各子分量的标准不确定度计算与合成, 定量识别主导误差来源, 并从物理化学实验控制角度提出针对性的质控优化策略。本工作旨在完善痕量芳香胺 GC-MS 检测的标准化不确定度评定范式, 阐明有机微量分析体系的误差累积机制, 为同类水环境有机污染物定量检测的数据可靠性评价、实验流程精度提升提供理论框架与量化参考。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

仪器: 安捷伦 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪; 全玻璃 K-D 浓缩装置; 2 L 玻璃分液漏斗; A 级单标线容量瓶(1.0、5.0、10 mL); 微量注射器(10、50、100、250、500 μL); 1000 mL A 级量筒; 低温冷藏样品箱。

试剂与标准物质: 二氯甲烷、正己烷、甲醇、异丙醇均为色谱纯; 无水硫酸钠、氯化钠、硫代硫酸钠、NaOH、 H_2SO_4 均为分析纯; 高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$); 十氟三苯基膦(DFTPP)调谐液; 苯胺混合标准贮备液(1000 $\mu\text{g/mL}$); 同位素替代物苯胺- d_5 贮备液(2000 $\mu\text{g/mL}$); 同位素内标 1,2-二氯苯- d_4 、菲- d_{10} 混合贮备液(2000 $\mu\text{g/mL}$)。

色谱-质谱分析参数: 气相色谱: 进样口 260 $^{\circ}\text{C}$, 不分流进样, 恒定柱流量 1.0 mL/min; 升温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.5 min, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min, 最后 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 1 μL 。

质谱: 电子轰击电离源(EI), 离子源 230 $^{\circ}\text{C}$, 电离能量 70 eV, 传输线 260 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆 150 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟 6 min, 质量扫描区间 35~500 u, 全扫描(Scan)采集模式; 采用目标物特征离子结合保留时间定性, 同位素内标校正定量。

2.2. 水样采集与前处理

水样采集严格遵循 GB17378、HJ/T91、HJ/T164 规范: 棕色磨口瓶充满无顶空采样, 现场调节体系 pH 至 6~8; 水样含余氯时, 每升水样添加 80 mg 硫代硫酸钠脱氯; 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光冷藏, 采样后 7 d 内完成液液萃取, 萃取液 40 d 内上机分析; 同步采集全程序空白、现场空白、现场平行样实施全程质控。

液液萃取流程: 量取 1000 mL 地表水样品转移至 2 L 分液漏斗, 加入 30 g NaCl 盐析, NaOH 调节 pH > 11; 加入 120 μL 10 $\mu\text{g/mL}$ 苯胺标准使用液进行基质加标, 混匀后分两次各加入 60 mL 二氯甲烷, 每次振荡萃取 10 min、静置分层 5 min, 合并全部有机萃取相; 有机相经无水硫酸钠柱脱水除水后转移至 K-D 浓缩管; 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴预浓缩至体积 < 10 mL, 微浓缩至 0.5 mL; 溶剂置换后添加 20 μL 同位素内标使用液, 二氯甲烷定容至 1.0 mL, 混匀转移至自动进样瓶待测。

3. 定量数学模型与不确定度来源分解

3.1. 定量计算模型

基于液液萃取 - 内标定量原理, 水体中苯胺质量浓度计算公式:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{仪器}} \times V_{\text{提取液}}}{V_{\text{水样}}}$$

式中: ρ —— 水样中苯胺质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 $\rho_{\text{仪器}}$ —— 仪器由校准曲线读出的萃取液苯胺浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 $V_{\text{提取液}}$ —— 前处理最终定容萃取液体积, mL ;
 $V_{\text{水样}}$ —— 萃取所用水样体积, L 。

3.2. 不确定度来源分类

依据定量公式与完整实验操作流程, 将总相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho)$ 拆分为 5 个独立互不相关分量:

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{u_{\text{rel}1}^2 + u_{\text{rel}2}^2 + u_{\text{rel}3}^2 + u_{\text{rel}4}^2 + u_{\text{rel}5}^2}$$

- $u_{\text{rel}1}$: 样品多次平行测定重复性引入相对标准不确定度;
- $u_{\text{rel}2}$: 水样前处理(量取水样、萃取、浓缩、定容)引入相对标准不确定度;
- $u_{\text{rel}3}$: 各级标准溶液配制(贮备液、中间液、曲线系列使用液)引入相对标准不确定度;
- $u_{\text{rel}4}$: 校准曲线最小二乘拟合引入相对标准不确定度;
- $u_{\text{rel}5}$: GC-MS 仪器计量性能引入相对标准不确定度。

4. 各不确定度分量量化评定

4.1. 样品测定重复性不确定度 $u_{\text{rel}1}$

由于样品为未检出则以样品加标来计算样品重复性, 样品重复性测定结果见表 1。

Table 1. Results of six replicate determinations of aniline-spiked water samples
表 1. 苯胺加标水样 6 次平行测定结果

MS-4.0 $\mu\text{g/L}$	1	2	3	4	5	6	均值 $\mu\text{g/L}$	S	RSD%
$\rho_x(\mu\text{g/ml})$	2.76	3.04	3.09	3.52	3.36	3.44			
$V_0(\text{ml})$				1.0					
$V_0(\text{L})$				1			3.20	0.289	0.090
D				1					
$\rho_{\text{含量}}(\mu\text{g/L})$	2.76	3.04	3.09	3.52	3.36	3.44			

6 次平行测定均值 $\bar{\rho} = 3.20 \mu\text{g/L}$, 单次测量标准偏差 $S = 0.289 \mu\text{g/L}$, 常规样品平行测试次数取 2 次, 重复性标准不确定度:

$$u_1 = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.289}{\sqrt{2}}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel1} = \frac{u_1}{\bar{\rho}} = 3.67 \times 10^{-3}$$

4.2. 前处理过程不确定度 u_{rel2}

前处理误差主要来源于 1000 mL 量筒量取水样、1.0 mL 容量瓶萃取液定容、温度波动溶剂体积变化三部分。

- 1) 1000 mL 量筒最大允许误差 ± 5 mL, 三角分布 $k = \sqrt{6}$, 单次量取相对不确定度; 实验共量取 7 次水样, 合成量筒分量;
- 2) 萃取终点 1.0 mL A 级容量瓶重复使用 7 次, 叠加容量瓶定容误差;
- 3) 前处理所有器具与萃取溶剂合并得到前处理总相对不确定度 u_{rel2} 。

4.3. 标准溶液配制不确定度 u_{rel3}

该分量为体系关键误差源, 包含四类子分量: A 级容量瓶定容误差、微量注射器移液误差、标准贮备液证书拓展不确定度、实验室温度波动溶剂膨胀误差。

4.3.1. 容量器具定容不确定度(三角分布, $k = \sqrt{6}$)

A 级容量瓶允许误差与计算结果:

10 mL 容量瓶: $MPE = \pm 0.020$ mL, $u(V_{10}) = 0.00816$ mL, $u_{rel}(V_{10}) = 8.16 \times 10^{-3}$;

5 mL 容量瓶: $MPE = \pm 0.020$ mL, $u(V_5) = 0.00816$ mL, $u_{rel}(V_5) = 1.63 \times 10^{-3}$;

1 mL 容量瓶: $MPE = \pm 0.010$ mL, $u(V_1) = 0.00408$ mL, $u_{rel}(V_1) = 4.08 \times 10^{-3}$ 。

4.3.2. 微量注射器移液不确定度(均匀分布, $k = \sqrt{3}$)

不同规格注射器最大允许误差及相对不确定度:

10 μ L: $MPE \pm 0.15$ μ L, $u_{rel} = 8.16 \times 10^{-3}$;

50 μ L: $MPE \pm 0.50$ μ L, $u_{rel} = 5.78 \times 10^{-3}$;

100 μ L: $MPE \pm 1.00$ μ L, $u_{rel} = 5.77 \times 10^{-3}$;

250 μ L: $MPE \pm 1.70$ μ L, $u_{rel} = 3.92 \times 10^{-3}$;

500 μ L: $MPE \pm 3.00$ μ L, $u_{rel} = 3.46 \times 10^{-3}$ 。

4.3.3. 标准贮备液定值不确定度(正态分布, $k = 2$)

苯胺贮备液(1000 μ g/mL): 证书扩展不确定度 $U = \pm 50$ mg/L;

苯胺- d_5 替代物(2000 μ g/mL): $U = \pm 101$ mg/L;

1,2-二氯苯- d_4 内标(2000 μ g/mL): $U = \pm 60$ mg/L;

各贮备液标准不确定度 $u_{\text{贮备}} = U/k$, 分别计算相对不确定度后合成。

4.3.4. 温度波动引入不确定度 $u_{rel}(V_T)$

实验室温度区间 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 二氯甲烷体积膨胀系数 $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 玻璃容器膨胀可忽略, 均匀分布:

$$u_{rel}(V_T) = \frac{\Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}} = \frac{2 \times 1.37 \times 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0.00158$$

4.3.5. 标准溶液总相对不确定度

曲线中间液配制、标准系列配制过程中多次使用容量瓶与微量注射器, 分别合成 $u_{rel}(V_5)$ 、 $u_{rel}(V_6)$;

叠加贮备液定值误差与温度效应, 得到标准配制总相对不确定度 u_{rel3} 。

4.4. 校准曲线拟合不确定度 u_{rel4}

梯度配制 5 点苯胺标准系列: 0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$, 各浓度点添加等量同位素内标(内标终浓度 1.60 $\mu\text{g/mL}$), GC-MS 采集响应值见表 2。

Table 2. Concentrations and instrument response values for the aniline calibration curve

表 2. 苯胺校准曲线浓度与仪器响应值

苯胺浓度 $x_i/\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
仪器响应 y_i	464084.21	1024614.47	2103375.38	2769765.76	4932397.93

最小二乘回归方程: $y = 973277x + 20310$, 线性相关系数 $R = 0.9978$ 。

曲线剩余标准偏差 $s(y) = 1.32 \times 10^5$; 标准系列平均浓度 $\bar{x} = 2.30 \mu\text{g/mL}$; 浓度差方和 $S_{xx} = 0.813$ 。

代入曲线拟合不确定度模型, 计算样品浓度 3.20 $\mu\text{g/L}$ 处曲线拟合标准不确定度 $u_4 = 0.1529$, 对应相对标准不确定度:

$$u_{rel4} = \frac{u_4}{\bar{\rho}} = 0.048$$

4.5. GC-MS 仪器计量不确定度 u_{rel5}

依据仪器年度计量校准证书, 整机相对扩展不确定度 $U_{\text{仪器}} = 15$, 包含因子 $k = 2$, 仪器相对标准不确定度:

$$u_{rel5} = \frac{0.15}{2} = 0.0234$$

5. 合成标准不确定度与扩展不确定度

5.1. 总合成相对标准不确定度

各分量相互独立, 采用方和根法合成总相对不确定度:

5.2. 合成标准不确定度

样品苯胺平均测定浓度 $\bar{\rho} = 3.20 \mu\text{g/L}$:

$$u_c(\rho) = \bar{\rho} \times u_{rel}(\rho) = 3.20 \times 0.0747 = 0.239 \mu\text{g/L}$$

5.3. 扩展不确定度

取置信概率约 95%, 包含因子 $k = 2$:

$$U = k \times u_c(\rho) = 2 \times 0.239 = 0.478 \mu\text{g/L}$$

水体苯胺检测结果表示为:

$$(3.20 \pm 0.478) \mu\text{g/L}, k = 2。$$

6. 结果与讨论

6.1. 各不确定度分量贡献分析

汇总全部相对标准不确定度分量:

- 1) 校准曲线拟合 $u_{rel4} = 0.048$ 、标准溶液配制 u_{rel3} 为两大主导误差来源;
- 2) GC-MS 仪器计量性能 $u_{rel5} = 0.0234$ 为次要贡献项;
- 3) 样品平行测定重复性 $u_{rel1} = 3.67 \times 10^{-3}$ 贡献最小, 说明液液萃取 - 内标定量体系平行性良好。

曲线拟合误差偏高主要原因: 标准系列线性相关系数 $R = 0.9978$ 未达到 0.999 以上, 低浓度点仪器响应离散程度较大; 标准溶液配制误差来源于多步逐级稀释, 多次容量瓶定容、微量注射器移液累积器具误差, 同时标准贮备液本身存在定值偏差。

6.2. 检测质控优化策略

针对关键不确定度来源提出改进方案:

- 1) 标准溶液体系: 减少稀释梯度级数, 采用大体积 A 级移液管替代微量注射器移取标准母液; 选用拓展不确定度更小的有证标准物质; 控制实验室温度波动范围 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内, 降低溶剂膨胀误差;
- 2) 校准曲线优化: 增加标准曲线浓度点数至 7 点, 缩小高低浓度跨度, 重复测定每个校准点 2~3 次取平均响应值, 提升线性拟合精度, 保证相关系数 $R \geq 0.999$;
- 3) 仪器管控: 缩短 GC-MS 调谐周期, 每次样品分析前执行 DFTPP 质量校准, 定期核查进样口衬管、色谱柱状态, 降低仪器响应漂移;
- 4) 前处理优化: 采用单一大体积移液设备量取水样, 减少量筒重复量取次数; K-D 浓缩采用恒温精准水浴, 减少溶剂挥发带来的体积偏差。

6.3. 方法适用性说明

本研究评定流程完全匹配 HJ 822-2017 国标检测方法, 不确定度拆分覆盖从水样采集到仪器上机全链条操作, 评定模型可直接迁移至地表水、地下水、工业废水中苯胺及苯胺类衍生物的 GC-MS 内标检测, 可为第三方检测实验室方法验证、环境监测数据溯源、环境风险评价提供标准化不确定度评估模板。

参考文献

- [1] 冯桂学, 王明泉, 赵清华, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水中莠去津的不确定度评估[J]. 环境保护科学, 2018, 44(4): 93-97.
- [2] Li, L., Huang, J., Hu, X., Zhang, S., Dai, Q., Chai, H., *et al.* (2019) Activation of Sodium Percarbonate by Vanadium for the Degradation of Aniline in Water: Mechanism and Identification of Reactive Species. *Chemosphere*, **215**, 647-656. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.047>
- [3] Orge, C.A., Faria, J.L. and Pereira, M.F.R. (2017) Photocatalytic Ozonation of Aniline with TiO₂-Carbon Composite Materials. *Journal of Environmental Management*, **195**, 208-215. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.091>
- [4] Hussain, I., Zhang, Y., Li, M., Huang, S., Hayat, W., He, L., *et al.* (2018) Heterogeneously Degradation of Aniline in Aqueous Solution Using Persulfate Catalyzed by Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles. *Catalysis Today*, **310**, 130-140. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.017>
- [5] Jiang, L., Liu, L., Xiao, S. and Chen, J. (2016) Preparation of a Novel Manganese Oxide-Modified Diatomite and Its Aniline Removal Mechanism from Solution. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 609-619. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.140>
- [6] Sheng, J., Xu, J., Qin, B. and Jiang, H. (2022) Three-Dimensional Flower-Like Magnetic CoFe-LDHs/CoFe₂O₄ Composites Activating Peroxymonosulfate for High Efficient Degradation of Aniline. *Journal of Environmental Management*,

310, Article ID: 114693. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114693>

- [7] 覃鼎浩. $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}/\text{Mn}^{2+}$ 活化过硫酸盐降解苯胺的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2022.
- [8] Mustapha, N.A., Liu, H., Ibrahim, A.O., Huang, Y. and Liu, S. (2021) Degradation of Aniline in Groundwater by Persulfate with Natural Subsurface Sediment as the Activator. *Chemical Engineering Journal*, **417**, Article ID: 128078. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128078>
- [9] 白雪, 蒋宇晨, 鲍珊, 等. 液液萃取-固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定人血清中 21 种氟代液晶单体[J]. 分析化学, 2026, 54(2): 262-271.
- [10] 梁春丽, 文粤艳, 张瑞玲, 等. 液液萃取/气相色谱-质谱法同时测定污水中 12 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析测试学报, 2026, 45(9): 1918-1923.