

SF

中华人民共和国司法行政行业标准

SF/T 0179—2024  
代替 SF/Z JD0107020—2018

血液中磷化氢及其代谢物的顶空气相色谱-  
质谱检验方法

Determination of phosphine and its metabolites in blood by headspace gas  
chromatography-mass spectrometry

2024 - 12 - 30 发布

2025 - 06 - 01 实施

中华人民共和国司法部 发布



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试剂、仪器和设备 .....	1
6 定性分析 .....	2
7 定量分析 .....	3
8 分析结果评价 .....	4
附录 A（资料性） 磷化氢及其代谢物的相关资料 .....	5
附录 B（资料性） 目标物的相关信息及方法线性范围、检出限与定量限 .....	6

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替SF/Z JD0107020—2018《血液中磷化氢及其代谢物的顶空气相色谱-质谱检验方法》，与SF/Z JD0107020—2018相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“磷化氢及其代谢物的相关资料”（见附录A）；
- b) 增加了目标物的“CAS号”（见附录B）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由司法鉴定科学研究院提出。

本文件由司法部信息中心归口。

本文件起草单位：司法鉴定科学研究院、昆明医科大学、苏州大学。

本文件主要起草人：严慧、向平、刘伟、沈保华、陈航、乔正、王鑫、卓先义、沈敏、吴何坚、张瑞林、杨娅。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2018年首次发布为SF/Z JD0107020—2018；

——本次为第一次修订。

# 血液中磷化氢及其代谢物的顶空气相色谱-质谱检验方法

## 1 范围

本文件描述了血液中磷化氢及其代谢物的顶空气相色谱-质谱检验方法，包括原理，试剂、仪器和设备，定性分析，定量分析以及分析结果评价。

本文件适用于血液中磷化氢及其代谢物的定性分析和定量分析。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GA/T122 毒物分析名词术语

## 3 术语和定义

GA/T 122界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 原理

血液中磷化氢代谢物亚磷酸和次磷酸，与锌粉和硫酸反应还原为磷化氢，采用顶空气相色谱-质谱仪进行检测，经与平行操作的空白样品和添加样品作对照，以保留时间、质谱特征离子峰和特征离子丰度比进行定性分析；以定量离子峰面积为依据，采用外标法进行定量分析。

## 5 试剂、仪器和设备

### 5.1 试剂

试验用水应为符合GB/T 6682规定的一级水。所用试剂及要求如下。

- a) 锌粉。
- b) 次磷酸钠一水化合物（98%）。
- c) 硫酸溶液（20%）。
- d) 标准物质溶液：
  - 1) 标准物质储备溶液：精密称取次磷酸钠一水化合物 31 mg，置于 10 mL 容量瓶中，加入适量水溶解并定容至刻度，配制成相当于磷化氢 1.0 mg/mL 的标准物质储备溶液。密封，置于冰箱中冷藏、避光保存，有效期 12 个月；
  - 2) 标准物质工作溶液：试验中所用其他浓度的标准物质工作溶液均由符合 5.1 d) 1) 的标准物质储备溶液用水稀释得到。密封，置于冰箱中冷藏保存，有效期 3 个月。

### 5.2 仪器和设备

仪器和设备及要求如下。

- a) 顶空气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。
- b) 移液器。
- c) 电子天平：分度值 $\leq 0.1$  mg。
- d) 硅橡胶垫。

- e) 铝帽。
- f) 密封钳。
- g) 恒温水浴锅。
- h) 顶空进样瓶：10 mL。

## 6 定性分析

### 6.1 样品前处理

#### 6.1.1 检材样品

将40 mg锌粉均匀铺在10 mL顶空进样瓶底部，依次加入血液1 mL、水2 mL、20%硫酸0.5 mL，然后立即密封。室温下放置30 min后，40 °C水浴中加热60 min，然后吸取0.5 mL液上气体，供气相色谱-质谱仪分析。

#### 6.1.2 空白样品

取空白血液1 mL作为空白样品，按6.1.1的方法，与检材样品平行操作。

#### 6.1.3 添加样品

取空白血液1 mL，添加标准物质工作溶液，配制成含磷化氢0.5 µg/mL的添加样品，然后按6.1.1的方法，与检材样品平行操作。

## 6.2 仪器检测

### 6.2.1 气相色谱-质谱仪条件

以下为参考条件，可根据不同品牌仪器等实际情况进行调整。

- a) 色谱柱：GS-GASPRO 石英毛细管柱（30 m×0.32 mm）或其他等效柱。
- b) 柱温：初温 30 °C（2 min），以 20 °C/min 程序升温至 110 °C，保持 0.5 min。
- c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 3.5 mL/min。
- d) 离子源温度：230 °C。
- e) 四极杆温度：150 °C。
- f) 进样口温度：180 °C。
- g) 传输线温度：230 °C。
- h) 检测方式：选择离子监测扫描（SIM），定性离子： $m/z$  31、33、34，定量离子： $m/z$  34。磷化氢的保留时间为 2.1 min。

### 6.2.2 进样

分别吸取空白样品液上气体、检材样品液上气体和添加样品液上气体，按6.2.1的条件进样分析。

## 6.3 记录

记录空白样品、检材样品和添加样品中磷化氢可疑色谱峰的保留时间、质谱特征离子和特征离子丰度比。

## 6.4 定性判断依据

以保留时间、质谱特征离子峰和特征离子丰度比作为定性判断依据。

在相同的试验条件下，若检材样品中出现的色谱峰保留时间与添加样品的色谱峰保留时间相比较，相对误差在±2%内，且特征离子均出现，所选择的特征离子丰度比与添加样品的特征离子丰度比之相对误差不超过表1规定的范围，则可判断检材样品中检出磷化氢。

表1 特征离子丰度比的最大允许相对误差

特征离子丰度比	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对误差	±10%	±15%	±20%	±50%

## 7 定量分析

### 7.1 样品前处理

移取检材样品血液1 mL两份，然后按6.1.1的方法操作。

另取空白血液若干份，添加标准物质工作溶液适量，制得系列质量浓度或单点质量浓度的添加样品，与检材样品平行操作。磷化氢及其代谢物的相关资料见附录A，目标物的相关信息及方法线性范围、检出限与定量限见附录B。

检材样品中目标物质量浓度应在工作曲线的线性范围内。配制单点质量浓度的添加样品时，检材样品中目标物质量浓度应在添加样品目标物质量浓度的 $(100 \pm 50)\%$ 范围内。

### 7.2 仪器检测

#### 7.2.1 仪器条件

仪器条件应符合6.2.1的规定。

#### 7.2.2 进样

分别取检材样品、系列质量浓度的添加样品或单点质量浓度添加样品，按6.2.1的条件进样分析。

### 7.3 记录与计算

#### 7.3.1 基本要求

记录检材样品、系列质量浓度的添加样品或单点质量浓度添加样品中目标物定量离子的峰面积值，然后计算检材样品中目标物的质量浓度。

#### 7.3.2 外标-工作曲线法

在系列质量浓度的添加样品中，以目标物定量离子的峰面积值 $(Y)$ 为纵坐标、目标物质量浓度 $(C)$ 为横坐标进行线性回归，得线性方程。

根据检材样品中目标物的峰面积值，按式(1)计算检材样品中磷化氢的质量浓度。

$$C = \frac{Y - a}{b} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$C$ ——检材样品中目标物的质量浓度，单位为微克每毫升 $(\mu\text{g}/\text{mL})$ ；

$Y$ ——检材样品中目标物的峰面积值；

$a$ ——线性方程的截距；

$b$ ——线性方程的斜率。

#### 7.3.3 外标-单点校正法

根据检材样品和添加样品中目标物的峰面积值，按式(2)计算检材样品中目标物的质量浓度。

$$C = \frac{A \times c}{A'} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$C$ ——检材样品中目标物的质量浓度，单位为微克每毫升 $(\mu\text{g}/\text{mL})$ ；

$A$ ——检材样品中目标物的峰面积值；

$A'$ ——添加样品中目标物的峰面积值；

$c$ ——添加样品中目标物的质量浓度，单位为微克每毫升 $(\mu\text{g}/\text{mL})$ 。

#### 7.3.4 计算相对相差

检材样品平行测定两份，相对相差按式(3)计算。

$$RD = \frac{|C_1 - C_2|}{C} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$RD$  ——相对相差；

$C_1$ 、 $C_2$  ——两份检材样品目标物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$\bar{C}$  ——两份检材样品中目标物质量浓度的平均值  $(C_1+C_2)/2$ ，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

## 8 分析结果评价

### 8.1 定性分析结果评价

#### 8.1.1 阴性结果评价

阴性结果评价包括：

- a) 若检材样品中未检出目标物，且添加样品中检出目标物，则阴性结果可靠；
- b) 若检材样品中未检出目标物，添加样品中亦未检出目标物，则阴性结果不可靠，应按第6章的规定重新检验。

#### 8.1.2 阳性结果评价

阳性结果评价包括：

- a) 若检材样品中检出目标物，且空白样品无干扰，则阳性结果可靠；
- b) 若检材样品中检出目标物，空白样品亦呈阳性，则阳性结果不可靠，应按第6章的规定重新检验。

### 8.2 定量分析结果评价

两份检材样品中目标物质量浓度的相对相差不超过20%（腐败检材不超过30%）时，结果按两份检材样品的平均值计算，否则应重新测定。

## 附录 A

(资料性)

### 磷化氢及其代谢物的相关资料

无机磷化物杀鼠剂主要包括磷化锌、磷化铝和磷化氢等。磷化锌为黑色或灰黑色粉末，在干燥避光的条件下比较稳定，在潮湿环境中缓慢分解，遇酸则快速分解，产生剧毒的磷化氢气体；磷化铝纯品为白色结晶，工业品为灰绿色或灰褐色粉末，磷化铝在吸收空气中的水分或与胃酸接触后，易分解成剧毒的磷化氢气体，速度比磷化锌更快；磷化氢常温下为无色气体，具有特殊的烂鱼样气味。

磷化氢进入体内会引起以神经系统、呼吸系统损害为主的全身性疾病。磷化氢能直接刺激呼吸道，致黏膜及肺泡充血、水肿，经肺泡吸收而至全身，影响中枢神经系统、心、肝、肾等器官。口服磷化锌或磷化铝等磷化物后，在胃酸作用下产生的磷化氢气体，或者直接从呼吸道吸入的磷化氢气体，可在体内迅速逐级氧化成次磷酸、亚磷酸等代谢物。生物检材中次磷酸盐和亚磷酸盐可采用锌粉和磷酸还原为磷化氢，对总磷化氢进行检验。

附录 B  
(资料性)

## 目标物的相关信息及方法线性范围、检出限与定量限

目标物的相关信息及方法线性范围、检出限与定量限见表B.1。

表B.1 目标物的相关信息及方法线性范围、检出限与定量限

中文名称	英文名称	CAS 号	线性范围 μg/mL	检出限 μg/mL	定量限 μg/mL
磷化氢	Phosphine	7803-51-2	0.2~8	0.1	0.2

---