

## 電子スピン共鳴を用いたアザイドの迅速定量法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本法中毒学会 公開日: 2013-08-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 南方, かよ子, 野澤, 秀樹, 渡部, 加奈子, 鈴木, 修 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10271/1747">http://hdl.handle.net/10271/1747</a>

## P-2

# 電子スピン共鳴を用いたアザイドの迅速定量法

浜松医大・法医 ○南方かよ子、野澤秀樹、渡部加奈子、鈴木修

## Determination of azide by use of ESR method

Kayoko Minakata, Hideki Nozawa, Kanako Watanabe and Osamu Suzuki

Department of Legal Medicine, Hamamatsu University School of Medicine

### 【目的】

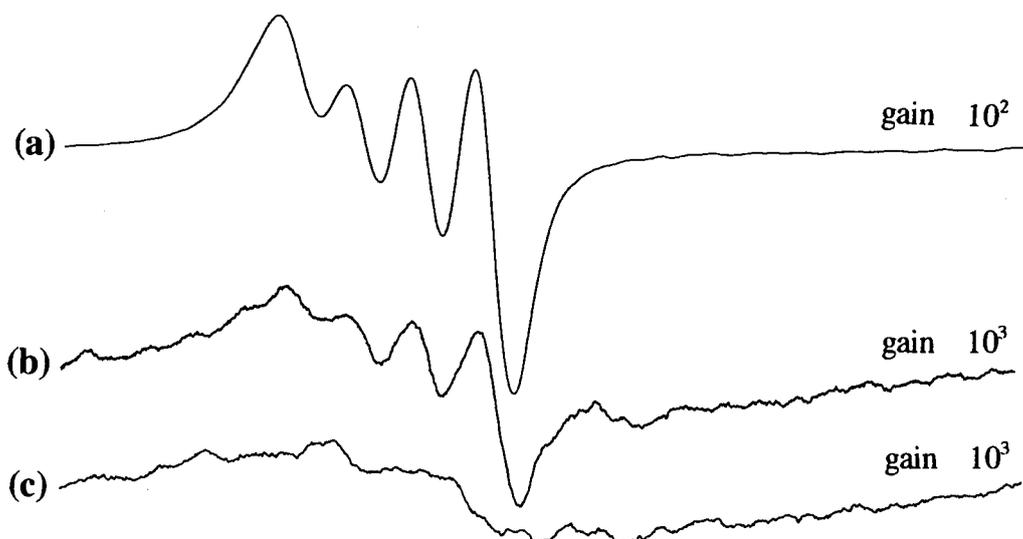
近年、飲物にアジ化ナトリウム( $\text{NaN}_3$ )が混入される事件が報じられた。 $\text{NaN}_3$ は防腐剤として添加されたり、エアバッグに起爆剤として使用されたりする身近な毒物の1つである。 $\text{N}_3^-$ は種々の遷移金属と錯体を形成し、その吸収スペクトルが定量に利用されているが、吸光法は試料の着色、混濁による妨害を受けやすい。このため、 $\text{HN}_3$ として気化させ、分離抽出後、定量する方法も提案されているが、気化には15分程度は必要とされる。金属- $\text{N}_3$ 錯体の中で一部の金属錯体ではピリジン(Py)添加により、有機溶媒に抽出可能となり、着色、混濁による妨害が減少するという報告がなされている。我々は、さらに感度と特異性を向上させるために、金属に常磁性の銅(Cu)を使用し、 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{Py})_x$ 錯体を作成し、クロロホルムで抽出し、電子スピン共鳴法で定量することにより、 $\text{N}_3^-$ を定量することとした。

### 【方法】

尿、牛乳、飲料等の各々20  $\mu\text{L}$ または1/2に希釈した血漿40  $\mu\text{L}$ に1Mの $\text{CuSO}_4$ を0.5  $\mu\text{L}$ 、ピリジン4  $\mu\text{L}$ 、クロロホルム20  $\mu\text{L}$ を加へ、混合、遠心する。クロロホルム層20  $\mu\text{L}$ をQバンド用のESRキャピラリーにいれ、ESR装置にて $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{Py})_x$ 錯体を定量する。1試料5分で測定は終了する。

### 【結果及び考察】

図にクロロホルム中の $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{Py})_x$ 錯体の室温におけるESRスペクトルを示す。modulation 巾2 mT・microwave power 65 mWが定量に適したESR設定である。4本の吸収線からなり、それらの線の間隔(超微細分裂)は5.24mTであり、中心のg値は2.109である。図の(a)は1mM  $\text{N}_3^-$ , 20  $\mu\text{L}$  (c)は $\text{N}_3^-$ を含まない血漿20  $\mu\text{L}$ から抽出(b)は検出限界の50  $\mu\text{M}$   $\text{N}_3^-$ , 20  $\mu\text{L}$ で40ngの $\text{N}_3^-$ である。他の検出方法の検出限界は $\text{Fe}^{3+}$ を用いた吸光度法では4  $\mu\text{g}$ 、ベンゾイル化誘導体を用いたHPLC法では200 ngと報告されている。Cuは大気中で2+の酸化状態が安定であるため、このようにして抽出された $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{Py})_x$ 錯体は大変安定であるが、溶媒のクロロホルム、ピリジンの蒸発による濃度変化には注意せねばならない。



pH7-9において、PdはCuより強く $(N_3^-)_2(Py)_x$ と結合するが、生体内、飲み物中でのPdの濃度は低い。その他の金属はCuより弱くしか結合しないので、Cu終濃度が25 mMのような高濃度では妨害は観察されない。Fe<sup>3+</sup>は水溶液中ではN<sub>3</sub><sup>-</sup>と結合するが、pH6以上では沈殿が始まり、N<sub>3</sub><sup>-</sup>・Pyとの結合は観察されない。I<sup>-</sup>とSCN<sup>-</sup>はN<sub>3</sub><sup>-</sup>とは異なるg値のシグナルを示すが、N<sub>3</sub><sup>-</sup>はアルカリ性では酸化剤に対して大変安定なので、酸化剤を添加することにより、これらの妨害を除くことができる。終濃度25 mMのCuSO<sub>4</sub>を用いた場合、25 mMまでのEDTA、シュウ酸、クエン酸、アスコルビン酸、酒石酸、ぎ酸、酢酸、炭酸、塩酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、チオ硫酸、亜硫酸、ヒドロサルファイトの各陰イオンによる妨害は観察されない。上記の方法で、血漿、尿、牛乳、コーヒー、お茶へ添加したN<sub>3</sub><sup>-</sup>は標準水溶液の値の90%以上である。オレンジジュースでは50%程度であるが、CuSO<sub>4</sub>の濃度を0.1Mとすれば90%となる。

#### 【SUMMARY】

A simple and sensitive method for the determination of sodium azide has been developed. In the presence of pyridine (Py), Cu reacts with azide ion (N<sub>3</sub><sup>-</sup>) most preferentially among common metals found in biological fluids. The procedure is based on the formation of paramagnetic complex Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Py)<sub>x</sub> in chloroform and its detection by electron spin resonance (ESR) method. The complex shows a characteristic four-line hyperfine structure ( $a_N = 5.24\text{mT}$ ) with g value of 2.109 at room temperature. Interference from coexisting large amount of cations, anions and reductants can be eliminated by adding either CuSO<sub>4</sub> or oxidants. By use of the present ESR method, N<sub>3</sub><sup>-</sup> at the concentration from 50 μM to 10 mM in 20 μL solution is quantitated with the detection limit of 40 ng. One sample can be quantitated within 5 min.