

# エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた6価クロムの迅速定量

メタデータ	言語: jpn 出版者: 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, 権守, 邦夫, 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/10271/1754">http://hdl.handle.net/10271/1754</a>

## P-2 エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた 6価クロムの迅速定量

浜松医大・法医 ○南方かよ子、権守邦夫、野澤秀樹、渡部加奈子、鈴木修

Determination of chromate by electrospray ionization  
mass spectrometry

Kayoko Minakata, Kunio Gonmori, Hideki Nozawa, Kanako Watanabe  
and Osamu Suzuki  
Department of Legal Medicine, Hamamatsu University School of Medicine

### 【緒言】

3価クロムは生体膜を通過し難く、腸管での吸収率は0.5%以下であるのに対し、6価クロムは生体膜を容易に通過し、腸管での吸収率は3-6%である。従って、6価クロムの方が毒性が強く( $K_2Cr_2O_7$ の致死量は0.5-1g)、両者を区別して定量することが望ましい。ジフェニルカルバジドは6価クロムのみと反応し、赤色化合物を生成する。この発色反応を利用して、6価と3価を区別して定量する方法が報告されている。しかしながら、この方法はFe, Cu, Ni, V, Pb, Sn, Mo, Hg, Clの種々のイオンに妨害される。質量分析法(MS)は、化合物の同定に優れた方法であるが、ICP-MS法では、金属はすべて原子化されるので6価と3価を区別して定量することはできない。報告されているGC-MS法では3価のみが定量されている。今回我々は生体溶液中の6価クロムとジエチルジチオカルバミン酸(DDC)との錯体を作成し、オクタノールで抽出し、ESI-MS法により、6価クロムのみを定量化する方法を考案したので報告する。

### 【実験方法】

金属類は原子吸光標準試薬、その他は分析用試薬を用いた。PH5-9の試料(血漿、尿)及びクロムの標準溶液50 $\mu$ Lに、1MのDDCを5 $\mu$ L加え、30秒放置する。2Mのクエン酸を5 $\mu$ L加え、10秒混合する。オクタノールを5または10 $\mu$ L加え、10秒混合、30秒遠心し、オクタノール層を採取する。

ESI-MSはTSQ 7000 LC-quadrupole mass spectrometer (Thermo Quest)を用いた。測定条件はcapillary voltage 4.5 kV, desolvation temperature 280 $^{\circ}$ C, 陽イオンモード、メタノールの流速200 $\mu$ L/minである。

## 【結果及び考察】

オクタノール層 1  $\mu\text{L}$  を直接導入後 30 秒で 6 価クロム錯体は検出されるので、試料は 30 秒間隔で測定することができる。  $m/z$  100-1000 の MS では 7 本で構成されるピーク群が観察された。最大ピーク  $m/z$  513 は  $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}({}^{12}\text{C}_5{}^1\text{H}_{10}{}^{14}\text{N}^{32}\text{S}_2)_3$  の同位体に由来し、その他のピークは  $^{50}\text{Cr}(4\%)$ ,  $^{52}\text{Cr}(84\%)$ ,  $^{53}\text{Cr}(10\%)$ ,  $^{54}\text{Cr}(2\%)$ ,  $^{32}\text{S}(95\%)$ ,  $^{33}\text{S}(1\%)$ ,  $^{34}\text{S}(4\%)$  の同位体混合物に由来する。陰イオンモードでは 6 価クロム由来のピークは観察されなかった。また 3 価クロムでは、陽、陰いずれのイオンモードでも観察されなかった。

6 価クロム由来のピークの生成効率は、オクタノールを抽出に用いた場合、クエン酸の水溶液濃度 0.1 – 0.4 M が最適であったので、定量では酸濃度を 0.2 M とした。種々のアルコールの抽出効率を比較した。オクタノールを 100 とすると、ヘキサノール 100、シクロヘキサノール 95、イソアミルアルコール 90、ペンタノール 80、ブタノール 40 であった。オクタノールはヘキサノールよりも水溶性物質を除外することができるので、オクタノールを定量に使用した。

$m/z$  513 の selected ion monitoring mode による定量では、15 - 500 pg で濃度直線性が得られ、5 pg が検出限界であった。報告されている他方法の検出限界は flow injection は 250pg、ICP-MS は 1ng、GC-MS は 1pg である。この MS 法はジフェニルカルバジドを用いた従来から用いられている比色法ともよい直線性が得られた。血漿、尿へ添加した場合の回収率はいずれも  $10^{-7}$  M では 93 %、 $10^{-6}$  M では 95 % であり、この濃度において、血漿、尿に由来する妨害はみられなかった。

## 【SUMMARY】

$\text{Cr}^{6+}$  complexed with diethyldithiocarbamate (DDC) was extracted into 0.1 – 0.2 volume of octanol in the presence of citric acid. The extracted compound was determined to be  $\text{CrOH}(\text{DDC})_3^+$  by electrospray ionization mass spectrometry. The peak at  $m/z$  513 derived from  $^{52}\text{Cr}$  was so high that only 5 pg of  $\text{Cr}^{6+}$  could be determined in 10 min.