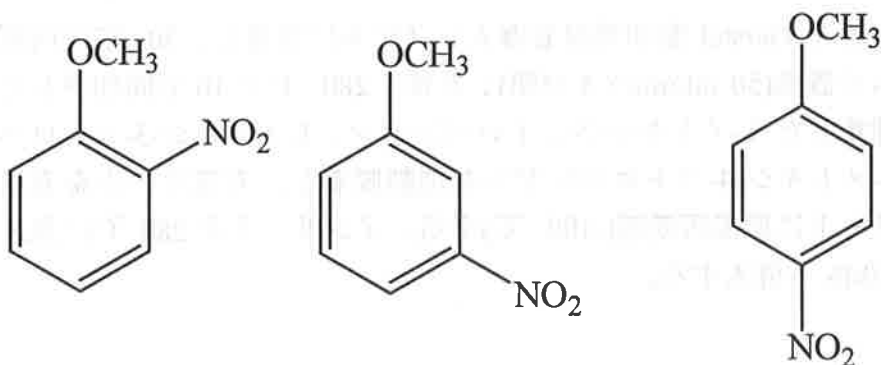


1-メトキシ-2-ニトロベンゼン**1-methoxy-2-nitrobenzene**(別名 *o*-ニトロアニソール : *o*-nitroanisole)**1-メトキシ-3-ニトロベンゼン****1-methoxy-3-nitrobenzene**(別名 *m*-ニトロアニソール : *m*-nitroanisole)**1-メトキシ-4-ニトロベンゼン****1-methoxy-4-nitrobenzene**(別名 *p*-ニトロアニソール : *p*-nitroanisole)**【対象物質の構造】**

1-methoxy-2-nitrobenzene 1-methoxy-3-nitrobenzene 1-methoxy-4-nitrobenzene

CAS 番号 : 91-23-6

CAS 番号 : 555-03-3

CAS 番号 : 100-17-4

【物理化学的性状】

	分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	153.14	277	0.003488 (25 °C)	1690 (30 °C)	1.73
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	153.14	258	0.0192* (25 °C)	428* (25 °C)	2.16
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	153.14	274	0.0192* (25 °C)	590	2.03

* 推定値

出典 : 独立行政法人製品評価技術基盤機構化学物質総合情報提供システム

【毒性、用途】

毒性情報：

1-メトキシ-2-ニトロベンゼン：マウス(LD₅₀ 740 mg/kg、経口摂取)
ラット(LD₅₀ 1300 mg/kg、経口摂取)

1-メトキシ-3-ニトロベンゼン：ヒメダカ(96 hr-LC₅₀ 59 mg/L)

1-メトキシ-4-ニトロベンゼン：マウス(LD₅₀ 2300 mg/kg、経口摂取)
ラット(LD₅₀ 300 mg/kg、経口摂取)

用途：有機合成原料、染料、医薬品の中間体、ジアニシジン原料等

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

捕集管を Gerstel 製加熱脱着導入システムに装着し、30 °Cで内部をヘリウムで置換(50 ml/min×5 分間)した後、280 °Cで10 分間加熱して捕集管に捕集した 1-メトキシ-2-ニトロベンゼン、1-メトキシ-3-ニトロベンゼン、1-メトキシ-4-ニトロベンゼンを加熱脱着し、石英ウールを充填したインサートに低温再濃縮(-100 °C)する。インサートを 280 °Cに急速加熱し GC/MS へ導入する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

1-メトキシ-2-ニトロベンゼン：和光純薬製

1-メトキシ-3-ニトロベンゼン：東京化成製

1-メトキシ-4-ニトロベンゼン：東京化成製

n-ヘキサン：ダイオキシン類分析用、和光純薬製

メタノール：ダイオキシン類分析用、和光純薬製

TenaxTA：表面積 35 m²/g、mesh size 60/80、SUPELCO 製

【器具】

空チューブフリット付：SUPELCO 製

携帯用ガス採取装置：GSP-2LFT、GASTEC 製

【試薬の安全性・毒性】

1-メトキシ-2-ニトロベンゼン、1-メトキシ-3-ニトロベンゼン、1-メトキシ-4-ニトロベンゼン変異原性物質であり、また1-メトキシ-2-ニトロベンゼンは発がん性の可能性がある物質のため、取扱時はマスク、保護眼鏡、手袋をつけばく露から避けるようにする。

(3) 分析法

【捕集管の調製】

TenaxTA (130 mg) を空チューブへ充填し両端をグラスウールで固定する。メタノール約 10 ml を流して捕集剤を洗浄し風乾した後、Gerstel 製 Tube Conditioner 1 を用い高純度窒素ガス流しながら 280 °C で 12 時間加熱しエージングを行う。

エージング後捕集管の両端を真鍮製の栓で密閉し、活性炭入りデシケータに保存する。

【試料捕集法】

捕集管を携帯用ガス採取装置に接続し、流速 0.1 L/min で 24 時間、計 144 L の環境大気試料を採取する。

【標準原液】

1-メトキシ-2-ニトロベンゼン、1-メトキシ-3-ニトロベンゼン、1-メトキシ-4-ニトロベンゼンをメタノール溶解し 50 ng/μL の標準原液を調製する。

【検量線標準液の調製】

【標準原液】で調製した標準原液をヘキサンで段階的に希釈し、標準物質の濃度が 0.100 ng/μL、0.150 ng/μL、0.200 ng/μL、0.300 ng/μL、0.500 ng/μL、1.00 ng/μL の検量線標準液を調製する。

【測定】

[加熱脱着条件]

加熱部

使用機種：Gerstel 製加熱脱着導入システム

脱着流量 : 50 mL/min

脱着ガス : He

試料導入法 : Splitless

昇温条件 : 30 °C (5 min) – 60 °C/min – 280 °C (10 min)

低温再濃縮部

使用機種 : Gerstel 製 CIS4

インサート : 石英ウール充填

低温濃縮温度 : -100 °C

[急速加熱条件]

昇温速度 : 12 °C/sec

インジェクション温度 : 280 °C

[GC/MS 測定条件]

GC/MS 機器 : Agilent6890GC / 5973MSD

カラム : Agilent 製 DB-WAX

(長さ 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.25 μm)

キャリアガス : He

カラム流量 : 1.0 mL/min

注入方式 : Solvent Vent

Vent Flow : 50 mL/min

Vent Pressure : 9.25 psi until 0.01 min

Split Vent Flow : 29.0 mL/min @ 0.02 min

昇温条件 : 80 °C (2 min) – (20 °C/min) – 160 °C – (5 °C/min) –
200 °C (2 min)

検出モード : SIM

インターフェイス温度 : 200 °C

イオン源温度 : 230 °C

四重極温度 : 150 °C

イオン化電圧 : 70 eV

モニターイオン :

153 (定量用イオン)、123、92 (確認用イオン)

[検量線]

各標準液(0.100 ng/μL、0.150 ng/μL、0.200 ng/μL、0.300 ng/μL、0.500 ng/μL、

1.00 ng/μL)を 1 μL 捕集管に添加し、200 mL/min の流速で 3 分間試料採取方向に窒素吹き付け溶媒を揮散する。この捕集管を加熱脱着導入システムに装置し GC/MS で分析する。得られたピーク面積と濃度の関係から検量線を作成する。

[定量]

上記の測定条件で捕集管内の対象物質を測定し、検量線を用いてピーク面積から定量を行う。

[濃度の算出]

環境大気中の濃度は次式により算出する。

$$C(\text{ng}/\text{m}^3) = \frac{W \times 101.3 \times (273 + T) \times 1000}{293 \times P \times V}$$

C：標準状態における環境大気中の対象物質の濃度 (ng/m³)

W：試料中の測定対象物質の質量 (ng)

T：試料採取時の平均温度 (°C)

P：試料採取時の平均気圧(kPa)

V：試料採取量 (L)

【装置検出下限値(IDL)】

本分析に用いた GC/MS の IDL を以下に示す。

	試料量 (m ³)	IDL (ng)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	0.144	0.028	0.18
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	0.144	0.026	0.19
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	0.144	0.026	0.18

【測定方法の検出下限(MDL)、定量下限(MQL)】

本測定における MDL 及び MQL を示す。

	試料量(m ³)	MDL(ng/m ³)	MQL(ng/m ³)
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	0.144	0.56	1.5
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	0.144	0.30	0.79
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	0.144	0.26	0.68

注 解

(注 1)

IDL(装置検出下限値)は、「平成 17 年 3 月化学物質環境実態調査の手引き」に従って表 1 のとおりに算出した。

表 1 装置検出下限(IDL)算出表

	1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	1-メトキシ-4-ニトロベンゼン
試料量 (m ³)	0.144	0.144	0.144
装置導入量 (ng)	0.150	0.150	0.150
結果 1 (ng)	0.146	0.141	0.145
結果 2 (ng)	0.147	0.151	0.138
結果 3 (ng)	0.159	0.154	0.138
結果 4 (ng)	0.156	0.156	0.150
結果 5 (ng)	0.155	0.155	0.153
結果 6 (ng)	0.146	0.142	0.140
結果 7 (ng)	0.163	0.160	0.154
平均値 (ng)	0.1531	0.1513	0.1454
標準偏差 (ng)	0.0067	0.0073	0.0067
IDL (ng)	0.026	0.028	0.026
IDL 試料換算濃度 (ng/m ³)	0.18	0.19	0.18
S/N 比	6.7	22	12
CV (%)	4.4	4.8	4.6

※IDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

(注 2)

測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)は「平成 17 年 3 月化学物質環境実態調査の手引き」に従って、表 2 のとおり算出した。なお、標準物質を添加した捕集管の前にエージング済みの捕集管を連結して環境大気を通気したものを測定した。

表 2 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

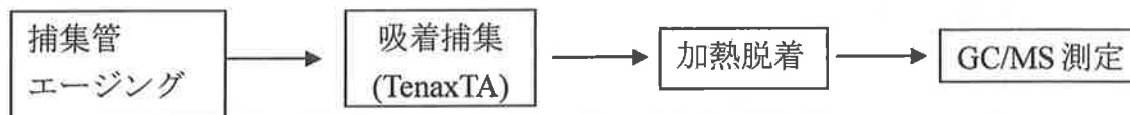
	1-メトキシ-2-ニ トロベンゼン	1-メトキシ-3-ニ トロベンゼン	1-メトキシ-4-ニ トロベンゼン
試料	環境大気	環境大気	環境大気
試料量 (m ³)	0.144	0.144	0.144
標準添加量 (ng)	0.200	0.200	0.200
試料換算濃度 (ng/m ³)	1.39	1.39	1.39
装置注入量(ng)	0.200	0.200	0.200
操作ブランク (ng/m ³)	N.D.	N.D.	N.D.
無添加試験 (ng/m ³)	N.D.	N.D.	N.D.
結果 1 (ng)	1.67	1.49	1.47
結果 2 (ng)	1.69	1.65	1.45
結果 3 (ng)	1.60	1.44	1.32
結果 4 (ng)	1.46	1.55	1.34
結果 5 (ng)	1.48	1.43	1.49
結果 6 (ng)	1.46	1.45	1.47
結果 7 (ng)	1.26	1.50	1.38
平均値 (ng/m ³)	1.517	1.501	1.417
標準偏差 (ng/m ³)	0.15	0.079	0.067
MDL(ng/m ³)	0.56	0.30	0.26
MQL (ng/m ³)	1.5	0.79	0.67
S/N	12	25	21
CV 値(%)	9.8	5.3	4.8

※ MDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※ MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

§2 解説

【フローチャート】



【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

[標準物質のマススペクトル]

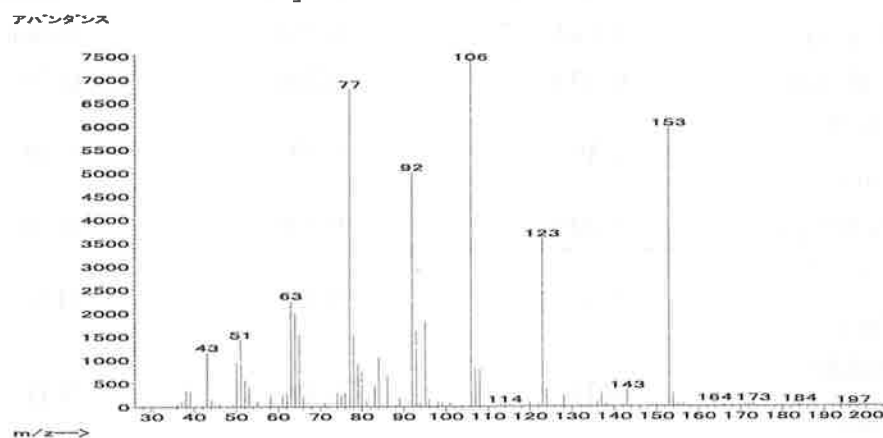


図1 1-メトキシ-2-ニトロベンゼン (*o*-ニトロアニソール) のマススペクトル

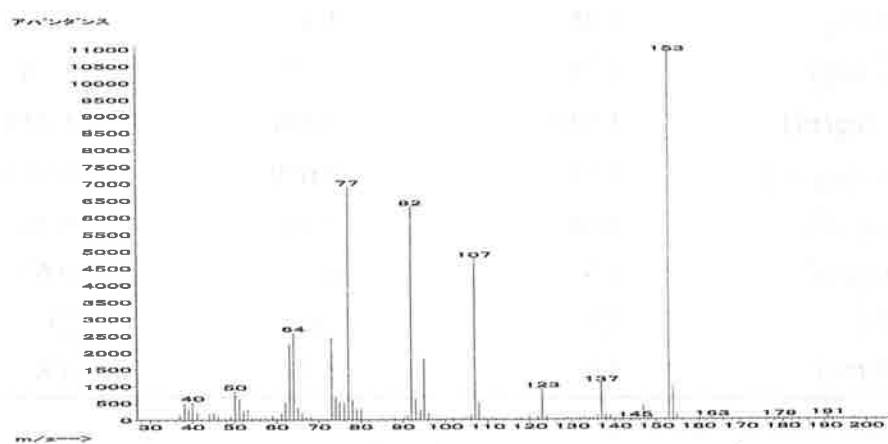


図2 1-メトキシ-3-ニトロベンゼン (*m*-ニトロアニソール) のマススペクトル

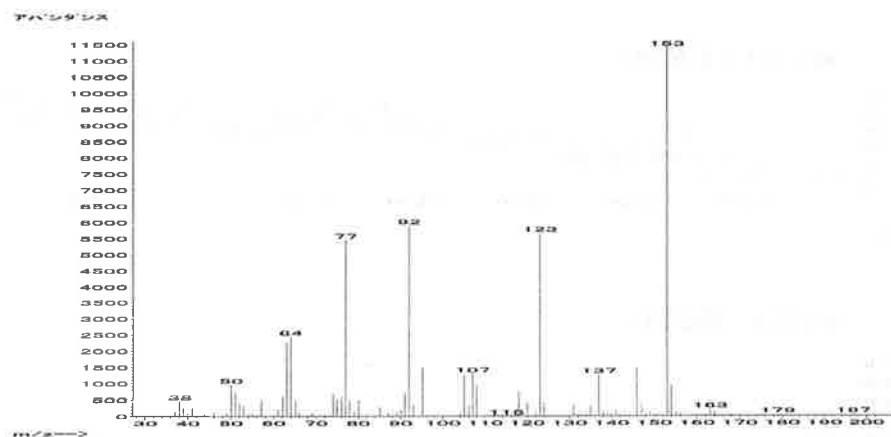


図3 1-メトキシ-4-ニトロベンゼン (*p*-ニトロアニソール) のマススペクトル

[検量線]

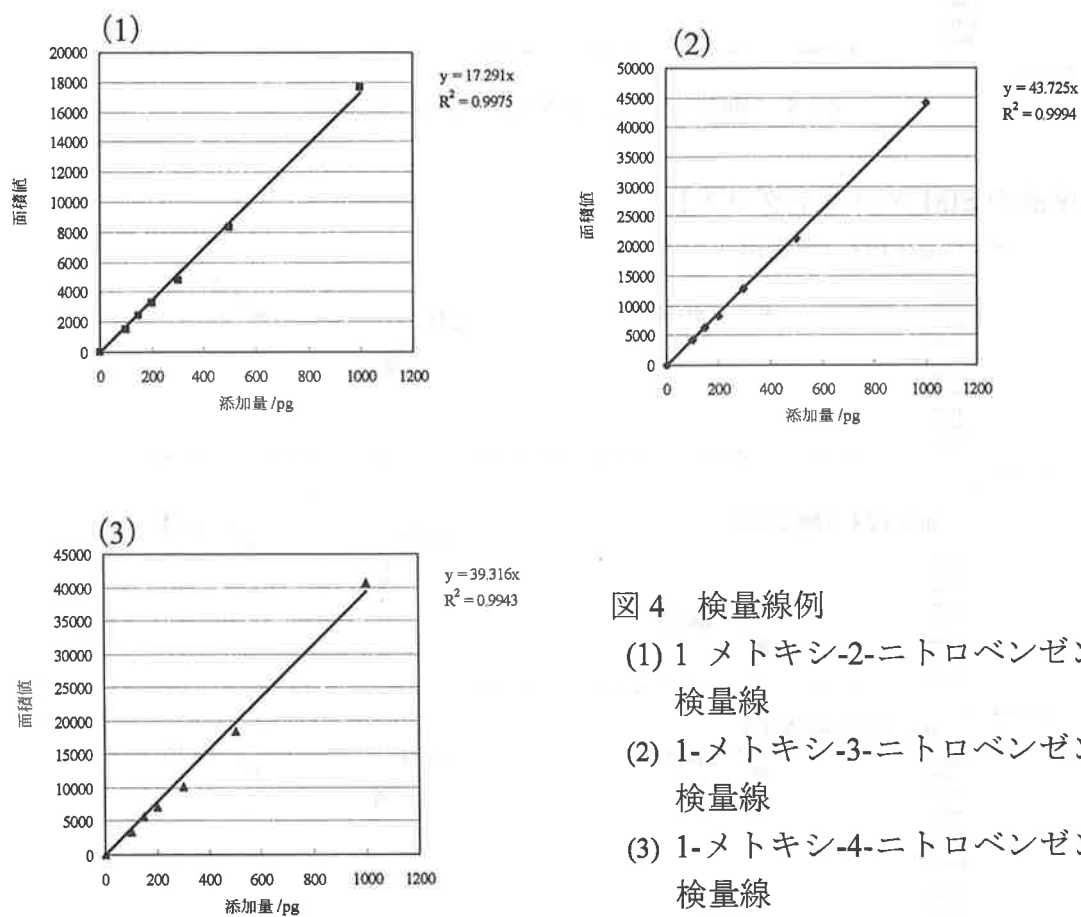


図4 検量線例

- (1) 1-メトキシ-2-ニトロベンゼン 検量線
- (2) 1-メトキシ-3-ニトロベンゼン 検量線
- (3) 1-メトキシ-4-ニトロベンゼン 検量線

[操作ブランクの SIM クロマトグラム]

アバタンス

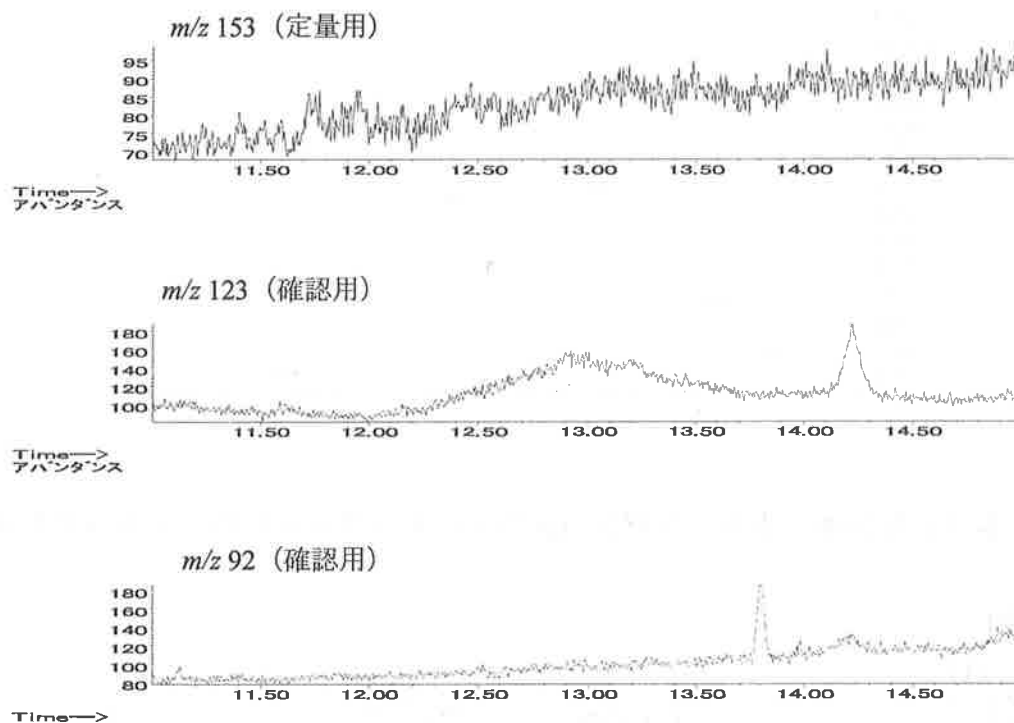


図5 操作ブランククロマトグラム例

[標準液の SIM クロマトグラム]

アバタンス m/z 153 (定量用)

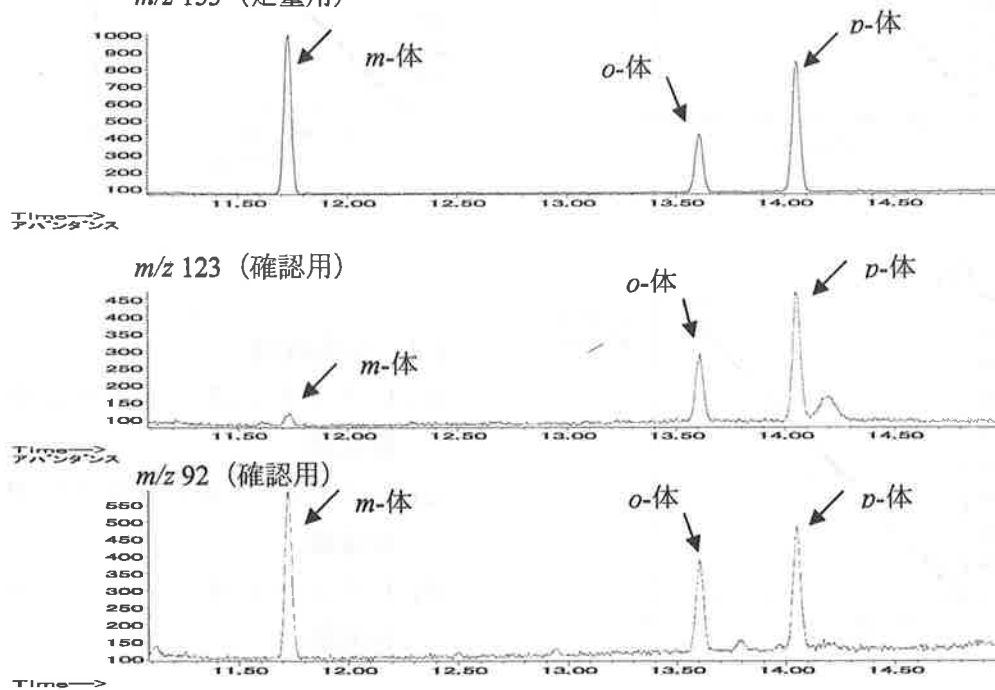


図6 標準物質のクロマトグラム例

[IDL 算出用 SIM クロマトグラム]

アバundance

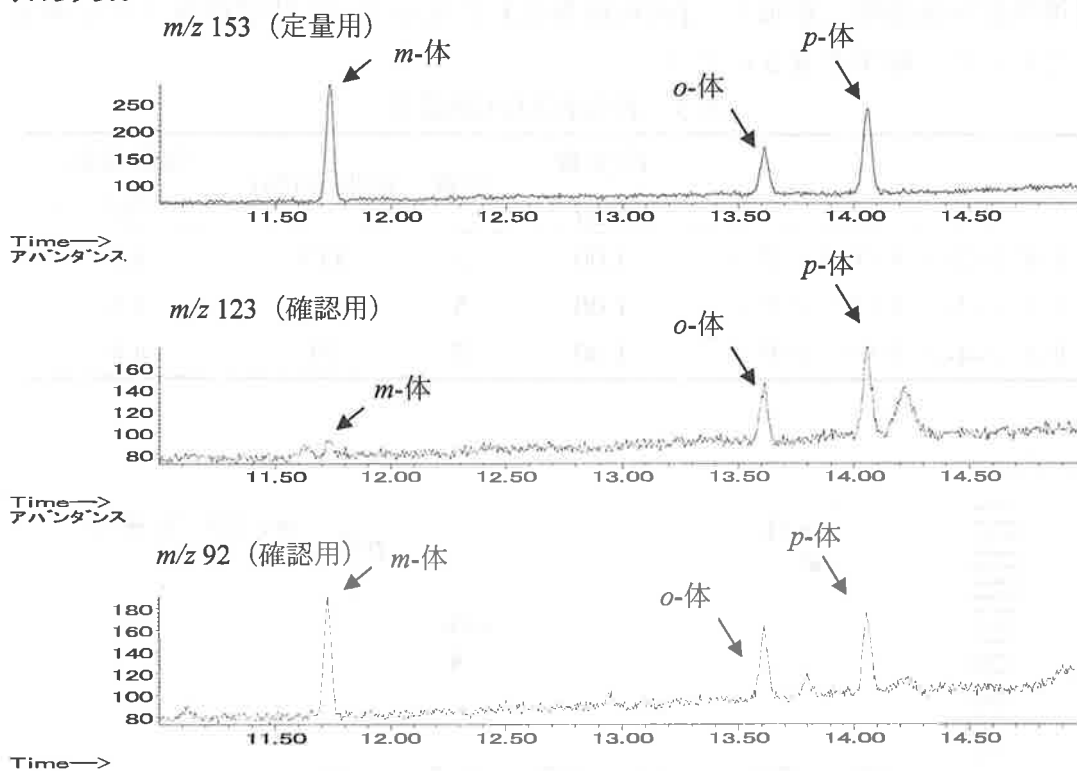


図7 IDL 測定用クロマトグラム

[MDL 算出用クロマトグラム]

アバundance m/z 153 (定量用)

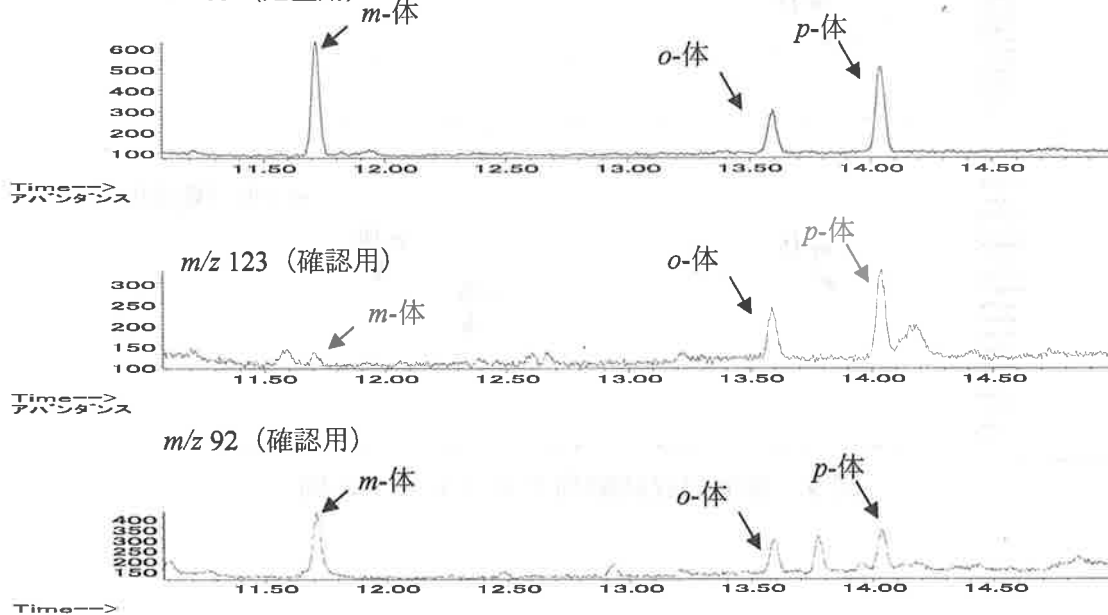


図8 MDL 測定用クロマトグラム

【添加回収試験結果】

標準物質を捕集管に添加し、【試料捕集法】に従って 24 時間環境大気を通気して行った。結果を表 3 に示す。

表 3 添加回収試験結果

	添加量 (ng)	回数	回収率(%)	変動係数 (%)
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	1.00	5	115	3.1
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	1.00	5	122	1.5
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	1.00	5	97	4.4

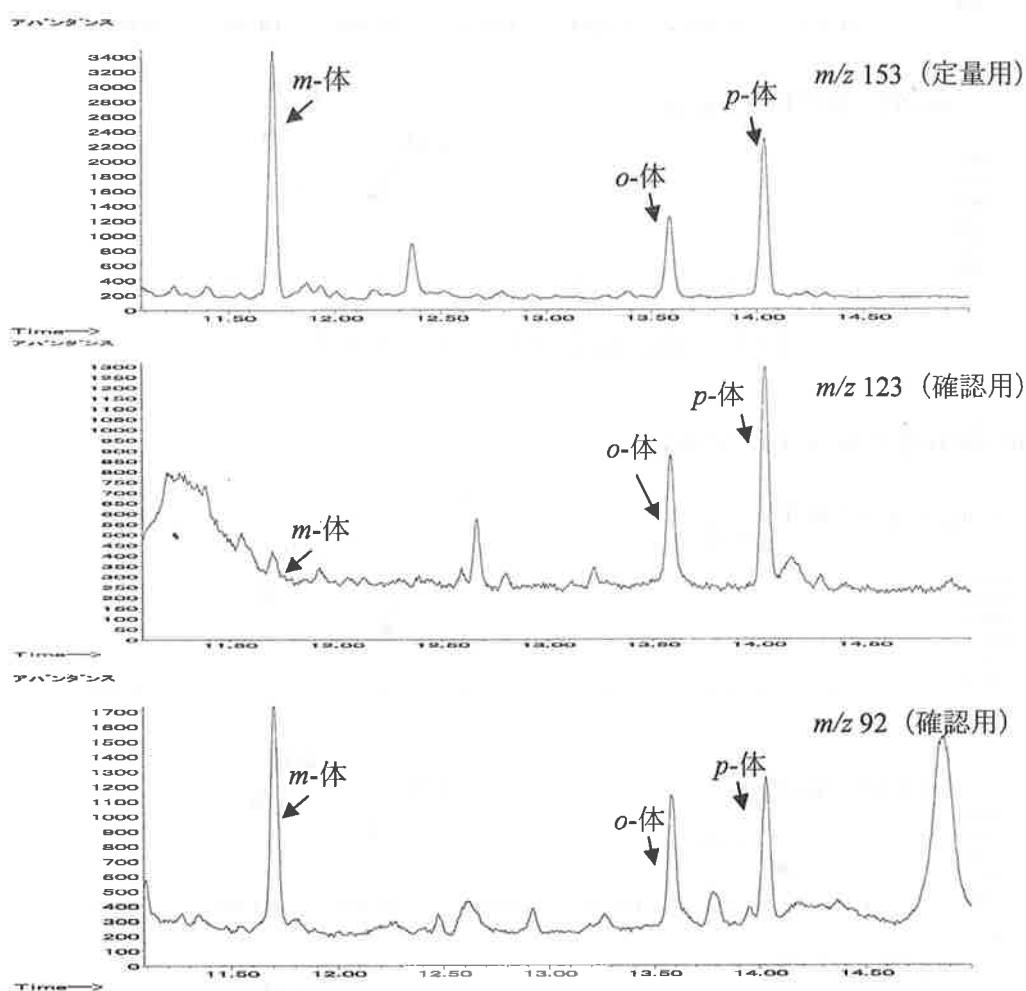


図 9 添加回収試験用クロマトグラム例

温度 35.0 ℃、湿度 45.5%の恒温槽内で【試料捕集法】に従って添加回収試験を行った結果を表 4 に示す。恒温槽の材質からの影響を避けるためエージング済みの捕集管を標準物質を添加した捕集管の前に連結して行った。

表 4 高温下での添加回収試験結果

	添加量(ng)	回数	回収率(%)
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	1.00	2	113
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	1.00	2	110
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	1.00	2	109

【試料の保存性】

捕集管に標準物質 300 pg を添加後、0.1 L/min の流速で 40 分間、高純度窒素を通気し（計 4 L）密栓をしてアルミバックに入れ冷蔵保存したものを GC/MS 測定した。

表 5 試料の保存性試験結果 (n=1)

	3 日後	5 日後	7 日後	12 日後	17 日後
1-メトキシ-2-ニトロベンゼン	99%	93%	91%	88%	94%
1-メトキシ-3-ニトロベンゼン	98%	93%	89%	92%	88%
1-メトキシ-4-ニトロベンゼン	98%	96%	89%	88%	95%

【環境大気試料のクロマトグラム】

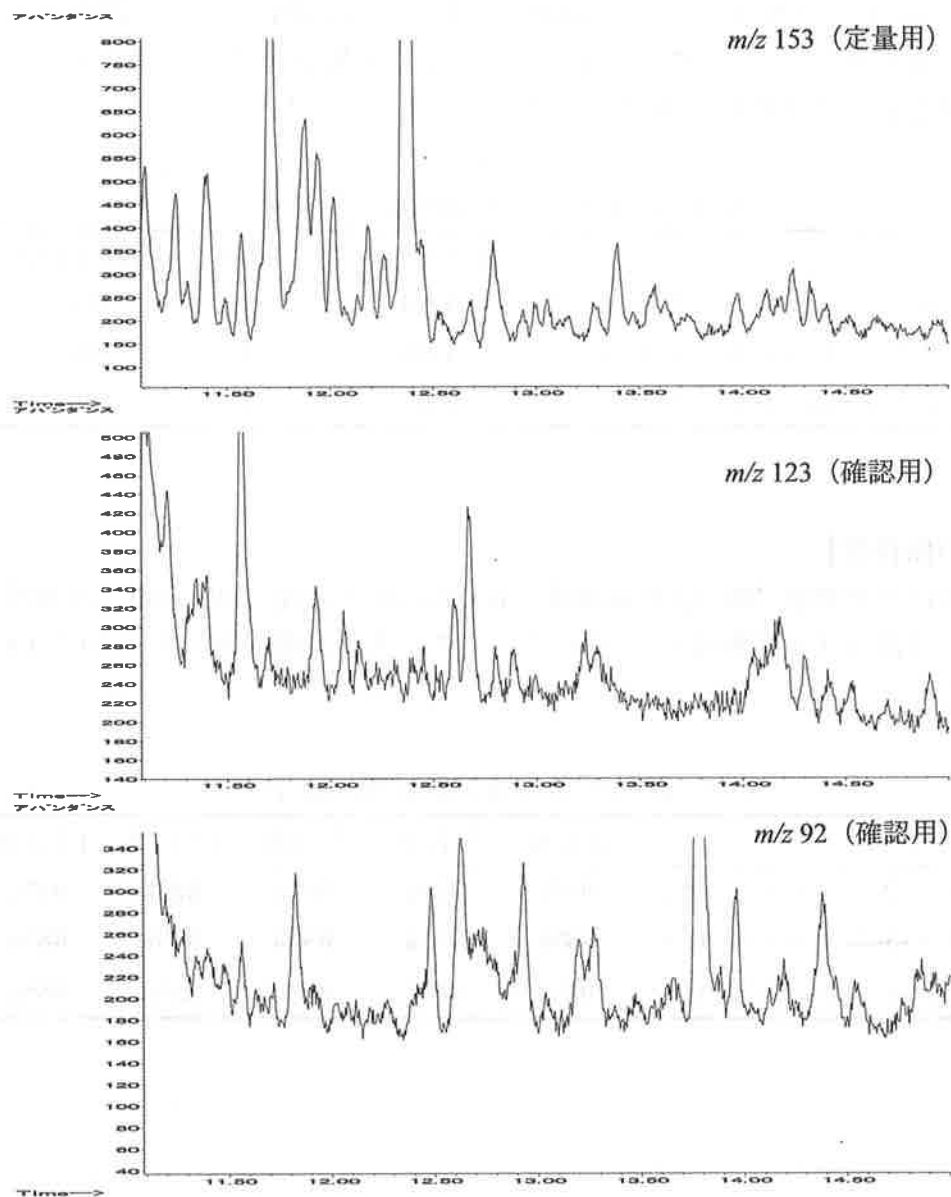


図10 大気試料測定例(平成20年3月1日～3月2日、平均気温7.4℃、平均湿度63%、大阪市内で採取)

1-メトキシ-2-ニトロベンゼン、1-メトキシ-3-ニトロベンゼン、1-メトキシ-4-ニトロベンゼンは検出されなかった。

【評価】

本法により、大気中の1-メトキシ-2-ニトロベンゼンの1.5 ng/m³程度の定量が、1-メトキシ-3-ニトロベンゼンの0.8 ng/m³程度の定量が、1-メトキシ-4-ニトロベンゼンの0.7 ng/m³程度の定量がそれぞれ可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当：大阪府環境農林水産総合研究所

住所：〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-62

Tel：06-6972-5865 Fax：06-6972-7695

担当者：伊藤耕志、上堀美知子、今村清

1-methoxy-2-nitrobenzene, 1-methoxy-3-nitrobenzene, 1-methoxy-4-nitrobenzene

An analytical method was developed for 1-methoxy-2-nitrobenzene, 1-methoxy-3-nitrobenzene and 1-methoxy-4-nitrobenzene in the environmental air. Before sampling and analysis, TenaxTA-adsorbent-tube is conditioned with pure nitrogen gas (flow-rate: 30 mL/min) for 12 hours under 280 degrees Celsius. Air-sample is passed through the tube at flow-rate of 100 mL/min for 24 hours (total volume: 144 L). This tube is mounted on the thermal desorption apparatus and heated to desorb, and the target compounds are analysed with GC/MS-SIM. The IDLs (Instrumental Detection Limit) of 1-methoxy-2-nitrobenzene, 1-methoxy-3-nitrobenzene and 1-methoxy-4-nitrobenzene are 0.18 g/m³, 0.19 ng/m³ and 0.18 ng/m³, respectively. The MDLs (Method of Detection Limit) of 1-methoxy-2-nitrobenzene, 1-methoxy-3-nitrobenzene and 1-methoxy-4-nitrobenzene are 0.56 ng/m³, 0.30 ng/m³ and 0.26 ng/m³, respectively. The recoveries of 1-methoxy-2-nitrobenzene, 1-methoxy-3-nitrobenzene and 1-methoxy-4-nitrobenzene are 115% (relative standard deviation, (RSD): 3.1%), 122% (RSD: 1.5%) and 97% (RSD: 4.4%), respectively.



100 mL/min for 24 hr

物質名	分析法フローチャート	備考
1-メトキシ-2- ニトロベンゼ ン 1-メトキシ-3- ニトロベンゼ ン 1-メトキシ-4- ニトロベンゼ ン	吸着捕集 (TenaxTA) 100 mL/min、24 時間 ↓ 加熱脱着 ↓ GC/MS 測定	装置： 加熱脱着 -GC/MS-SIM カラム： Agilent 製 DB-WAX (長さ 30 m×内 径 0.25 mm× 膜厚 0.25μm) 検出下限値： 1-メトキシ-2- ニトロベンゼ ン 0.56 ng/m ³ 1-メトキシ-3- ニトロベンゼ ン 0.30 ng/m ³ 1-メトキシ-4- ニトロベンゼ ン 0.26 ng/m ³