

ESI・APCI/LCMSを用いたテトラブロモビスフェノールAおよびジメチルテトラブロモビスフェノールAの分析方法の検討

松井利夫・宇都宮高栄^{*1}・藤井幸雄

Study on the Analysis of Tetrabromobisphenol A and Dimethyl Tetrabromobisphenol A by ESI・APCI/LCMS

Toshio MATSUI, Takae UTSUNOMIYA, Yukio FUJII

LC/MS (ESI・APCI 法)による環境水中のテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) およびジメチルテトラブロモビスフェノール A (Dimethyl TBBPA) の分析方法の確立を目的とした。2 種のイオン化法におけるコーン電圧等の最適分析条件を検討したところ、いずれのイオン化法でも測定可能であり、ESI (negative) 法の方が APCI 法 (negative) より感度が良かった。ESI (negative) 法において、TBBPA は Dimethyl TBBPA より約 2000 倍程度感度が良かった。

水試料中のこれらの化合物をジクロロメタンで抽出し、アセトニトリルで転溶後、ESI-LC/MS で分析したところ、装置検出下限値は TBBPA (306 ng/L)、Dimethyl TBBPA (759 ng/mL) であり、蒸留水での添加回収率は TBBPA (96.3%)、Dimethyl TBBPA (98.0%) であり、12 河川水の濃度はすべて不検出であった。但し、TBBPA の検出下限は 1 ng/L 以下、Dimethyl TBBPA の定量下限は 2 ng/L 以下であった。

1. はじめに

臭素化難燃剤は ABS、エポキシ、ポリカーボネート、フェノール樹脂の各種樹脂および耐衝撃性ポリスチレン、接着剤、その外にも添加難燃剤として利用され、様々な形で環境に排出されている。この結果、環境汚染^{1~4)}が進むと同時に、生物への濃縮が高まり、生態系への影響も懸念され、食品やヒトの母乳^{5,6)}・血清中など^{7,8)}への蓄積も問題となり、欧州では RoHS 指令を発令し、電子部品や自動車関連製品の臭素系難燃剤 (ポリ臭素ジフェニールエーテル他) の規制が始まった。

ところで、テトラブロモビスフェノール A (以下、TBBPA) は、日本で最も使用量の多い臭素系難燃剤であり、水に溶けにくく、生物分解⁹⁾が進みやすい物質で、甲状腺ホルモン (T3, T4 系) への影響も確認され、また、がんへの影響も懸念されている¹⁰⁾。

さらに、TBBPA やポリ臭素化ジフェニールエーテル (PBDEs) は環境中でメチル化され、ジメチルテトラブロモビスフェノール A^{11~13)} (以下、Dimethyl TBBPA) および Methoxy-PBDEs¹⁴⁾ に変換されて脂溶性が増すことにより、生物濃縮が起こりやすくなり、生態系への影響が懸念されるので、環境水中の TBBPA および Dimethyl TBBPA を調査研究することは非常に重要である。

臭素系難燃剤は質量が大きく、難分解性のため、高分解能もしくは高質量まで測定できる GC/MS によって分析されることが多かった。GC/MS 分析は、異性体を分離定量できることや加熱ガス化前処理接続で簡易に直接導入し、直接分析できる長所を有するものの、ルーチンワーク的調査や各種環境媒体の実態調査

にはやや不向きと考えられる。

近年、LC/MS によるビスフェノール A¹⁵⁾ および難燃剤^{16~23)}の分析例が多く報告され、本装置の一般的な長所は分析可能な対象物質が多いことが挙げられるが、一方、最適分析条件の設定が容易でないことやデータベース化が遅れていることなどの短所が報告されている²⁴⁾。

著者らは、TBBPA および Dimethyl TBBPA について、最適化条件の検討を行い、ジクロロメタン抽出の濃縮操作を組み合わせ、環境水中の実態調査を行った。

2. 方法

2. 1 対象物質

TBBPA (50 μ g/mL、methanol) および Dimethyl TBBPA (50 μ g/mL、nonane) ならびに ¹³C¹²-TBBPA (50 μ g/mL、methanol) のサロゲートを Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (CIL 社) から購入した。アセトニトリル、メチルアルコール、ジクロロメタン、テトラヒドロフランなどの溶媒は関東化学社製 (LC/MS 用もしくは同等品) を用いた。TBBPA および Dimethyl TBBPA の構造式を図 1 に示した。

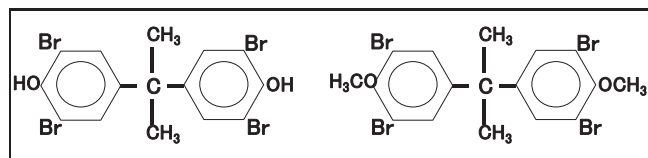


図 1 構造式 (TBBPA (左)、Dimethyl TBBPA)

*1) 元福井県衛生環境研究センター

2. 2 使用機器と分析条件

LC/MS 機器の LC 部は WATERS 社 HPLC (2695) Separation Module Alliance で、検出部は 2996 Photodiode Array Detector で、質量検出部は micromass ZQ2000 で構成されている。LC による分離条件および ESI (エレクトロスプレーイオン化) 法または APCI (大気圧化学イオン化) 法のイオン化における最適条件 (コーン電圧など) を求め、定量は SIM で行った。

分析カラムは、WATERS 製の Atlantis dC18 (3.5 μ m, 2.1 $\times$ 150mm), XTerra MS C18 (3.5 μ m, 2.1 $\times$ 50mm) および Phenomenex 製の Onyx Monolithic C18(100 $\times$ 4.6mm $\times$ 2 本接続) の 3 種で比較した。LC および MS の最適分析条件を表 1 に示す。

表 1 LC/MS の最適条件

LC条件		
カラム : Atlantis dC18 3 μ (ϕ 2.1 $\times$ 150 mm) Onyx Monolithic C18(100 $\times$ 4.6mm $\times$ 2本)		
移動相 : 水-アセトニトリル系、水-メタノール系 (環境水の分析時 水 : メタノール = 10 : 90)		
流 速 : 0.2 ~ 0.5 ml/min (環境水分析 Atlantis カラムで 0.5 ml/min) (環境水分析 Onix カラムで 1.0 ml/min)		
注入量 : 10 ~ 40 μ l		
MS条件		
モニターイオン TBBPA (m/z=542) dimethylTBBPA (m/z= 508, 523)		
ESI&APCI	コーン電圧	TBBPA (542 : 40V) dimethylTBBPA (508 : 40V, 523 : 30V)
	Desolvation gas, N ₂	350 L/H
	Cone gas	Air 50 L/H
	Ion source temp.	100 $^{\circ}$ C
	Multiplier	650
ESI	Capillary voltage	3.5 kV (negative)
	Desolvation temp.	350 $^{\circ}$ C
APCI	Corona	7 μ A (negative)
	Probe temp.	350 $^{\circ}$ C

インフージョン法 (シリンジ注射器から直接 MS に注入) もしくはフローインジェクション法 (分析用カラムを取り付けずに LC 部から標準液を注入) でマスペクトルを観察するが、本研究では後者を用いて、溶媒による感度やイオン化条件を詳細に検討した。

2. 3 前処理濃縮操作

前処理濃縮操作は、「LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル」¹⁹⁾ (平成 12 年) や「化学物質環境実態調査における LC/MS を用いた化学物質分析法とその解説」²⁰⁾ を参考にした。

ジクロロメタン抽出法は試料水 300ml にジクロロメタン 140ml を加え、10 分間振とうし、下層のジクロロメタンを別の容器にとり、再びジクロロメタン 50ml を加え、同様に振とう後、先のジクロロメタンと合わせて、硫酸ナトリウムで脱水し、ナス型フラスコを用いて、エバポレーターで約 5ml まで濃縮した後、濃縮試験管に移して、40 $^{\circ}$ C 窒素気流下で濃縮乾固し、アセトニトリル 1 ml (但し Dimethyl TBBPA の場合は、0.5ml) に転溶後、LC/MS の試験液とした。

2. 4 装置検出下限、検量線、添加回収試験

ESI 法または APCI 法を用いて TBBPA および Dimethyl TBBPA の検量線を作成し、また、低濃度域 (TBBPA:5 μ g/L、Dimethyl TBBPA : 50 μ g/mL) の標準液を 7 回測定し、装置検出下限を求めた。

さらに、超純水に TBBPA 標準液 (5 μ g/L) もしくは、Dimethyl TBBPA 標準液 (ノナン液中 Dimethyl TBBPA 標準液を THF で希釈し、5 μ g/mL とした) 1000 μ L を添加し、ジクロロメタン抽出での添加回収率を調べた。同様の操作を河川水でも行った。

2. 5 環境水 (河川水) 中の実態調査

河川水中の TBBPA および Dimethyl TBBPA を表 1 に示した方法にて調査した。

3. 結果と考察

3. 1 TBBPA の分析

(1) ESI 法・APCI 法のマスペクトル

ESI 法または APCI 法で、positive または negative モードにて、TBBPA 標準液 (5 μ g/mL アセトニトリル液) 10 μ l をフローインジェクション法で注入し、マスペクトルを観察した。移動相は水・アセトニトリル系または水・メタノール系とし、流速は ESI 法では 0.2ml/min、APCI 法では 0.5ml/min とした。

いずれのイオン化法でも m/z 542.7 [M $\cdot$ H]⁺ の negative スペクトルが観察され、そのピーク質量の $\pm$ 2 の前後にやや弱い 2 本のピークが確認されたことから、(79/81) Br が 4 つ付加した構造の化合物と考えられ、また、(79/81) Br が 1 個除去された質量 464.7 [M $\cdot$ H $\cdot$ Br]⁺ が観察された、m/z 478.8 のスペクトルについては解析できなかった。各イオン化法におけるマスペクトルを図 2、図 3 に示した。

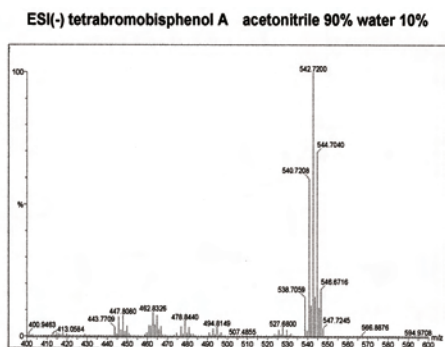


図2 ESI (negative) 法によるTBBPAのスペクトル
フローインジェクション法、注入量10 μ L (5 μ g/mL) source電圧 (3.5kV)、cone
電圧 (40V) 水 : アセトニトリル=10 : 90、流量0.2ml/min、

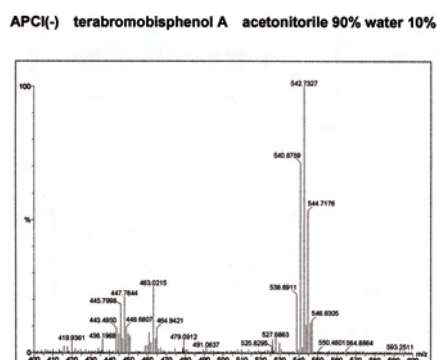


図3 APCI (negative) 法によるTBBPAのスペクトル
フローインジェクション法、注入量10 μ L (5 μ g/mL) corona 電圧 (7 μ A)、cone
電圧 (40V) 水 : アセトニトリル=10 : 90、流量0.2ml/min、

TBBPA の場合、フェノール性 OH のプロトンをも溶媒イオンに与え、 $[M \cdot H]^-$ が高感度に検出される。四の宮ら²²⁾ は1個から3個の臭素付加体を水・メタノール系の negative-ESI 法でスペクトルを観察しているが、著者らも弱いながらも、質量464.7 $[M \cdot H \cdot Br]^-$ の3臭素化物のピークを確認し、これはイオン化時に生成したものと推測した。以上の結果は、鈴木²⁵⁾、長谷川ら¹⁸⁾、吉田ら¹⁷⁾、四の宮ら²²⁾ の ESI(negative) 法の報告と一致していた。

(2) コーン電圧・コロナ電流の最適化

ESI 法 (negative) にて、水・アセトニトリル系または水・メタノール系の溶媒比率を変化させた場合のコーン電圧と感度との関係を図4に示した。ソース電圧はデフォルト値の-3.5kVを用いた。いずれの溶媒系でも、コーン電圧40Vで感度は最大となったが、水・アセトニトリル系ではアセトニトリル比率が高くなるにしたがって、感度が低下し、水・メタノール系ではその逆の傾向を示した。このことから、メタノールによる電子親和力の効果がイオン化に強く影響していると推測された。

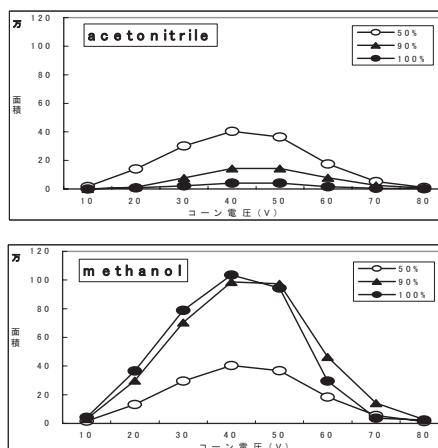


図4 ESI(negative) 法による2種の移動相溶媒におけるコーン電圧と感度との関係

フローインジェクション法、TBBPAの注入量10 μ L (5 μ g/mL) source 電圧 (3.5kV)、cone 電圧 (40V)、流量0.2ml/min

APCI 法 (negative) においても、ESI 法の場合と同様に、コーン電圧と感度との関係を調べ、その結果を図5に示した。

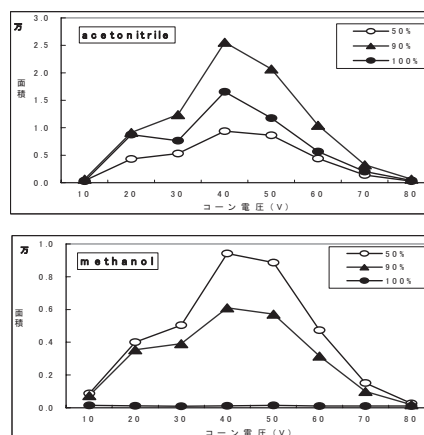


図5 APCI(negative) 法による2種の移動相溶媒におけるコーン電圧と感度との関係

フローインジェクション法、TBBPAの注入量10 μ L (5 μ g/mL) corona 電流 (7 μ A)、cone 電圧 (40V)、流量0.2ml/min

いずれの溶媒でも、ESI 法と同様にコーン電圧40Vで感度が最大となったが、感度はESI法に比べ、かなり低かった。また、100%メタノールでは検出されず、水・アセトニトリル系の方が水・メタノール系よりやや感度が高かった。このことから、APCI法で生成した $[M \cdot H]^-$ や $[M \cdot H \cdot Br]^-$ はTBBPA自身からの分解ではなく、TBBPAが水素結合しやすいため、気化してからイオン化したものと考えられた。Debrauwerら²⁶⁾ は、APPI (大気圧光イオン化) による $[M \cdot H]^-$ の生成を報告していることから、 $[M \cdot H]^-$ は生成しやすいイオンと考えられる。

コロナ電流と感度との間には、顕著な関係は認められなかった。

3. 2 Dimethyl TBBPAの分析

(1) ESI 法・APCI 法のマススペクトル

ESI 法または APCI 法で、positive または negative モードにて、dimethyl TBBPA 標準液 (50 μ g/mL THF 液) 10 μ L をフローインジェクション法で注入し、マススペクトルを観察した。移動相組成、流速、イオン化方式は、TBBPA での ESI 法とほぼ同様であり、各マススペクトルを図 6、図 7 に示した。

ESI(-) dimethyltetrabromobisphenol-A acetonitrile 90% water 10%

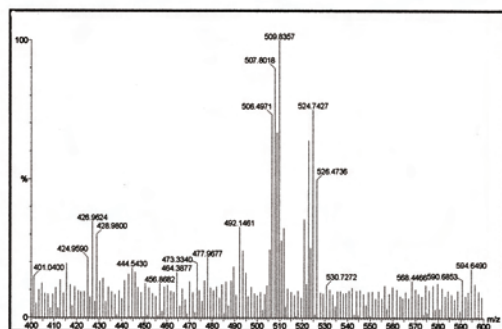


図 6 ESI (negative) 法による Dimethyl TBBPA のスペクトル

フローインジェクション法、注入量 10 μ L (50 μ g/mL) source 電圧 (3.5kV)、cone 電圧 (50V) 水 : アセトニトリル=10 : 90、流量 0.2ml/min、

APCI(-) dimethyltetrabromobisphenol A acetonitrile 90% water 10%

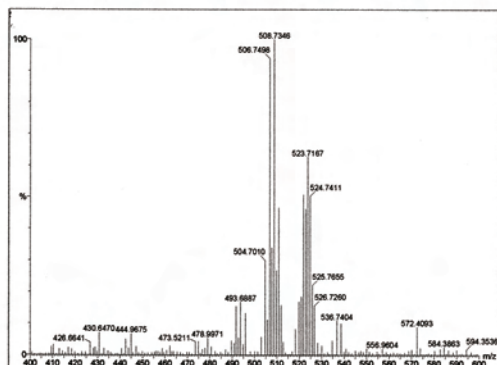


図 7 APCI (negative) 法による Dimethyl TBBPA のスペクトル

フローインジェクション法、注入量 10 μ L (50 μ g/mL) corona 電流 (7 μ A)、cone 電圧 (50V) 水 : アセトニトリル=10 : 90、流量 0.2ml/min、

いずれのイオン化法でも、 m/z (506.7, 508.7)、 $[M-Br+12]^-$ 、 m/z (521.7, 523.7) $[M-Br+12+12]^-$ の negative イオンが観察された。これは、(79/81) Br が 3 つ付加した構造を示す化合物と考えられた。

(2) コーン電圧、コロナ電流の最適化

ESI(negative) 法の水・アセトニトリル系または水・メタノール系におけるコーン電圧と感度との関係を図 8 に示した。ソース電圧はデフォルト値の -3.5kV を用いた。モニターイオン候補は 2 種認められ、かつ、感度は溶媒の種類とその組成比の影響を強く受け、最適コーン電圧は、40V ($m/z=508$)、30V ($m/z=523$) であった。

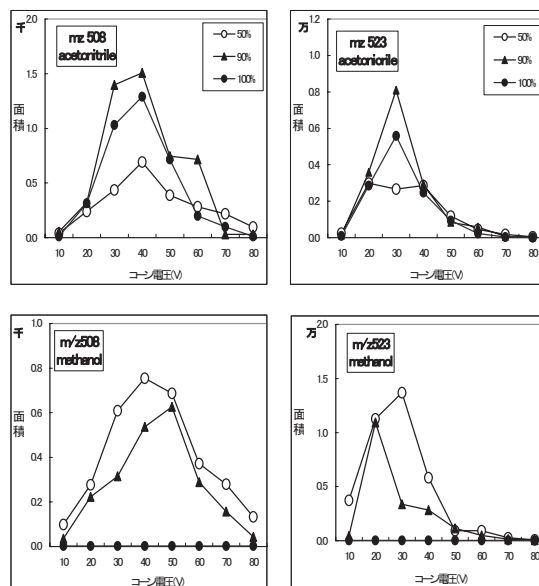


図 8 ESI(negative) 法による 2 種の移動相溶媒におけるコーン電圧と感度との関係

フローインジェクション法、Dimethyl TBBPA の注入量 10 μ L (50 μ g/mL) source 電圧 (3.5kV)、cone 電圧 (50V)、流量 0.2ml/min

水・アセトニトリル系では、アセトニトリル比率が高くなるに従って、感度が低下し、アセトニトリル 100% では感度がなくなったことから、アセトニトリルはプロトンをやり取りする能力が無いいため、イオン化しにくいと考えられた。一方、水・メタノール系では、メタノールが 100% の場合に最も感度がよくなったことから、TBBPA と同様にメタノールの電子親和力の効果がイオン化に影響していると推測された。

APCI (negative) 法でコーン電圧と感度との関係を調べ、その結果を図 9 に示した。最適コーン電圧は、40~50V($m/z=508$)、20~30V ($m/z=523$) となり、ESI 法に比べ、ややコーン電圧が低い傾向が認められ、感度も低下した。さらに、いずれのモニターイオンも 100%メタノールでは、殆ど検出されなかったことから、ESI 法とは異なったイオン化が推測されたが、そのメカニズムは不明である。

コロナ電流と感度との間には、顕著な関係は認められなかった。

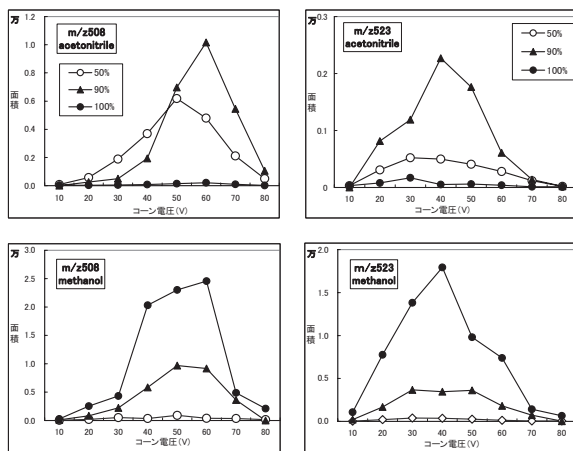


図 9 APCI(negative) 法による 2 種の移動相溶媒におけるコーン電圧と感度との関係

フローインジェクション法、Dim ethyl TBBPA の注入量 $10 \mu\text{L}$ ($50 \mu\text{g/mL}$) corona 電流 ($7 \mu\text{A}$)、cone 電圧 (50V)、流量 0.2ml/min

3. 3 LC用カラムの選択

3 種類のカラム (Atlantis dC18、X Terra MS C18、Onyx C18) を使い、移動相は水・アセトニトリル系や水・メタノール系とし、溶媒混合比と保持時間との関係を検討した。主な結果を図 10-1、図 10-2 に示した。Atlantis dC18、Onyx C18 カラムは良好な保持時間を持つと考えられ、水・アセトニトリル系 (10 : 90) (流速 0.5ml/min) における TBBPA の保持時間は 1.4 分で、Dimethyl TBBPA は 3.4 分で、保持されない場合の溶出時間は、0.98 分であった。Onyx C18 カラムの水・アセトニトリル系 (10 : 80) (流速 1.0ml/min) における TBBPA の保持時間は 4.0 分で、Dimethyl TBBPA は 10.5 分で、保持されない場合の溶出時間は 3.0 分であった。

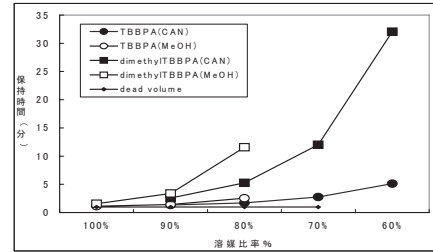


図 10-1 Atlantis dC18 カラムの移動相溶媒割合と保持時間との関係

溶媒：アセトニトリル、流量 0.5ml/min、ESI(negative) 法、

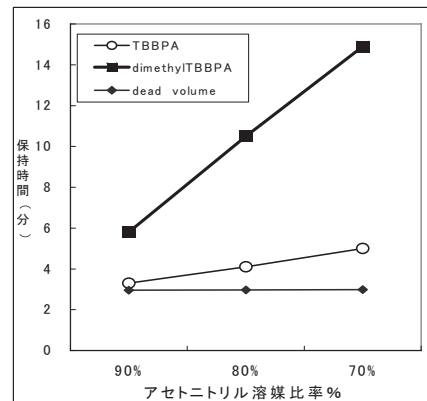


図 10-2 Onyx C18 カラムの移動相溶媒割合と保持時間との関係

溶媒：アセトニトリル、流量 1.0ml/min、ESI(negative) 法

3. 4 検量線、装置検出下限、添加回収試験

ESI 法および APCI 法による標準液の検量線を図 11-1、図 11-2 に、Atlantis カラムを用いた ESI 法によるクロマトグラムを図 12 に示した。いずれの対象物質も ESI 法の感度が優っており、このことは液滴中でイオン化して蒸発する ESI 法の方が気化してイオン化する APCI 法より、イオン化効率が高いことを示している²⁵⁾。また、Dimethyl TBBPA の感度は TBBPA の 2000 分の 1 以下であった。

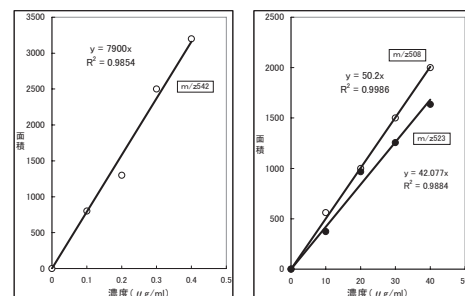


図 11-1 ESI (negative) における TBBPA (左)、Dimethyl TBBPA (右) の検量線

分析カラム：Atlantis dC18、流量 0.5ml/min、注入量 $10 \mu\text{L}$ 移動相 (水：アセトニトリル=10 : 90) TBBPA ($m/z=542$)、dimethyl TBBPA ($m/z=508$, 523)

4. 結論

LC/MS による TBBPA および Dimethyl TBBPA の分析法を検討し、環境水に応用した。

① ESI 法、APCI 法のいずれのイオン化法でも negative で感度があり、TBBPA の方が Dimethyl 体よりかなり感度（約 2000 倍程度）がよく、また、ESI 法が APCI 法より感度が高かった。

② TBBPA は、ESI 法、APCI 法のいずれのイオン化法でも $[M-H]^-$ はターゲットイオンとなり、Br が 1 個脱落したイオンも検出された。

③ Dimethyl TBBPA のイオン化は複雑であり、 $m/z508$ 、 $m/z523$ のモニターイオンが検出された。

④ いずれの化合物も移動相の種類と比率の影響を強く受け、電子親和力の溶媒が感度に影響していた。

本研究は、平成17年～19年度電源立地特別交付金（化学物質対策）による研究事業として実施した。

参考文献

- 1) Osako, M., Kim, Y. J., Sakai, S., : Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan, Chemosphere, 57, 1571-1579 (2004)
- 2) Sjödin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjölin, S., Bergman, A., and Ostman, C. : Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. Environ. Sci., Tech., 35, 448-454 (2001)
- 3) Morris, S., Allchin, C. R., et al. : Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs. Environ. Sci., Tech., 38, 5497-5504 (2004)
- 4) 崔宰源, 森田昌敏 : 臭素化難燃剤による環境汚染-近年の傾向-, 環境化学, 11, 773-783, (2001)
- 5) 阿久津和彦, 堀伸二郎 : 難燃剤ポリ臭素化ジフェニールエーテル (PBDEs) による食品・母乳汚染, 食衛誌, 45 (4), 175-183 (2004)
- 6) Noren, M., Meironyte, D., : Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years, Chemosphere 40, 1111-1123 (2000)
- 7) Choi, J. W., Fujimaki, S., Kitamura, K., Hashimoto, S., et al. : Polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and diphenyl ethers in Japanese human adipose tissue. Environ. Sci. & Technol., 37, 817-821 (2003)
- 8) 井上佳代子, 原田浩二, 竹中勝信他 : 日本人女性の母乳および血清中ポリ臭素化ジフェニールエーテル・ポリ塩化ビフェニール濃度と定量的構造分配相関, 第15回環境化学討論会要旨集 (平成 18 年), p 440-441 (2006)
- 9) Rone, Z., Abeliovich, A., : Anaerobic-Aerobic process for microbial degradation of tetrabromobisphenol A, Applied and Environmental Microbiology, 66 (6), 2372-2377 (2000)

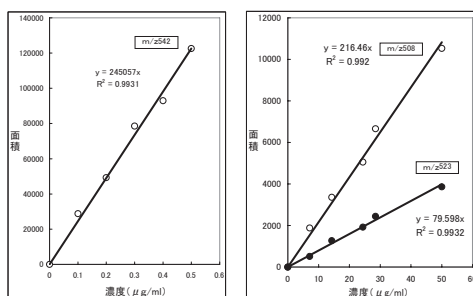


図 11-2 APCI (negative) における TBBPA (左)、Dimethyl TBBPA (右) の検量線

分析カラム : Atlantis dC18、流量 0.5ml/min、注入量 10 μ L 移動相 (水 : アセトリル = 10 : 90) TBBPA ($m/z=542$)、dimethyl TBBPA ($m/z=508$, 523)

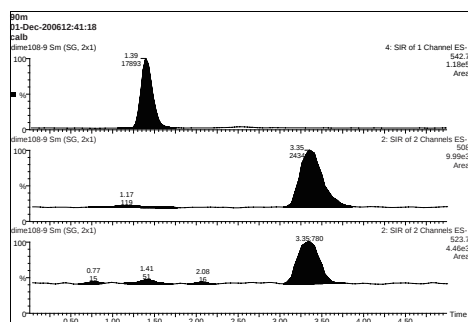


図 12 ESI (negative) における TBBPA、Dimethyl TBBPA のクロマトグラム

分析カラム : Atlantis dC18、流量 0.5ml/min、注入量 10 μ L 移動相 (水 : メタノール = 10 : 90)
上 TBBPA ($m/z=543.7$)、中 下 dimethyl TBBPA ($m/z=508$, 523)

それぞれの装置検出下限 (Instrumental detectable sensitivity) は、TBBPA ($0.306 \mu\text{g/L}$)、Dimethyl TBBPA ($0.759 \mu\text{g/mL}$) であった。

ジクロロメタン抽出の添加回収率 (7 回試行) は TBBPA ($96.3 \pm 9.5\%$)、Dimethyl TBBPA ($98.0 \pm 8.5\%$)、また、濃縮における検出下限は、TBBPA (300 倍濃縮 : 1.02 ng/L 、Dimethyl TBBPA (600 倍濃縮 : 1.27 ng/mL) であった。

また、県内 12 河川の濃度を調査したところ、全て不検出 (TBBPA : 1 ng/L 以下)、Dimethyl TBBPA : 2 ng/mL 以下) であった。

吉田ら¹⁷⁾によると、検量線範囲は $2 \sim 200 \mu\text{g/L}$ で、河川水 400 倍濃縮で 2.8 ng/L の検出下限とし、野尻ら¹³⁾は河川水の GC/MS による TBBPA 実態調査 (不検出 : 0.5 ng/L 以下) において一部の河川で $4.4 \sim 8.0 \text{ ng/L}$ の範囲で検出したと報告した。

- 10) Po, D., : Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ. Int.*, 29(6) 841-853 (2003)
- 11) Watanabe, I., and Kashimoto, T., : The flame retardant tetrabromobisphenol A and its metabolite found in river and marine sediments in Japan. *Chemosphere*, 12, 1533-1539 (1983)
- 12) Sellstrom, U., and Janson, B., : Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples, *Chemosphere*, 31, 3085 - 3092 (1995)
- 13) 野尻喜好, 茂木守, 細野繁雄, 杉崎三男 : 河川環境中の臭素化ビスフェノール A の測定, 第 15 回環境化学討論会要旨集(平成 18) , 446-447 (2006)
- 14) Haglund, P., Zook, D.-B., Buser, H-R., and Hu, J., : Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers and Methoxy-Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biata, *Environ. Sci. & Technol.* 31, 3281-3287 (1997)
- 15) 近藤秀治: LC/MS による化学物質分析方法の基礎的検討, 北海道環境科学研究センター所報, 28, 118-120 (2001)
- 16) Tollback, J., Crescentzi, C., and Dyremark, E., : Determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in air sample by liquid chromatography-mass spectrometry of chromatography A, 1104, 106-112 (2006).
- 17) 吉田寧子, 村上雅志 : LC/MS を用いた臭素系難燃剤テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の定量方法の検討, 第一回環境分析研究懇談会バーチャルワークショップ
- 18) 長谷川敦子, 鈴木茂 : 液体クロマトグラフィー/質量分析による水質試料中テトラブロモビスフェノール A の分析, *環境化学*, 14, 73-79 (2004)
- 19) LC/MS 研究会 : LC/MS の環境科学分析への応用, *全国環境研会誌*, 23, 2-39 (2003)
- 20) LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル, 環境庁環境保健部環境安全課, 平成 12 年.
- 21) 化学物質環境実態調査における LC/MS を用いた化学物質の分析法とその解説, 環境省環境保健部環境安全課, 平成 18 年.
- 22) 西ノ宮美保, 大浦健 : 環境資料中における臭素化ビスフェノール A の分析, 第 14 回環境化学討論会要旨集(平成 17 年) , 552-553 (2005)
- 23) 西ノ宮美保, 大浦健 : 環境資料中における臭素化ビスフェノール A の分析, 第 15 回環境化学討論会要旨集(平成 18 年) , 444-445 (2006)
- 24) 森脇洋, 上堀美知子, 古武家義成, 鈴木茂, 花田善文 : LC/MS データベースの構築について, *環境と測定技術*, 30, 60-65 (2003)
- 25) 鈴木茂 : 環境分析における LC/MS と新技術, *全国環境研会誌*, 28 (4) , 33-39 (2003)
- 26) Debrauwer, L., Riu, A., Jouhabri, M., and Rathahao, E., et al: Probing new approaches using atmospheric pressure photo ionization for the analysis of brominated flame retardants and their related degradation products by liquid chromatography-mass spectrometry, *J of Chromatography A*, 1082, 98-109 (2005)