

# Application News

## No. C105

LC/MS  
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

### 使用 LC/MS 测定肥料中的氨基磺酸

Analysis of Sulfamic Acid in Fertilizers Using LC/MS [LCMS-2020]

因为氨基磺酸会抑制植物的生长，所以根据日本肥料管理法，对普通肥料中氨基磺酸的最大限量值作出了官方标准规定<sup>1)</sup>。根据日本食品和农产品检验中心（FAMIC）出台的肥料试验法<sup>2)</sup>中，将离子色谱法（IC）作为测定硫酸铵中氨基磺酸的试验方法。但是，如果使用 IC 法对副产物复合肥（氨基酸制造过程中将发酵工业的废液浓缩干燥而成的肥料）等含有大量有机物的肥料进行测定，将很难对杂质峰与氨基磺酸的峰进行分离<sup>3)</sup>。

本次分析使用单四极杆质谱仪 LCMS-2020。为了消除杂质的影响，我们研究了 LCMS 的分析条件。因为 LCMS 可以采集到大量信息以及具有高选择性的特点。

以副产物复合肥的实际样品来验证该方法的适用性，定量结果显示很好。

#### ■ 标准样品的分析

Analysis of Standard Solution

表 1 为分析条件；图 1 为 0.1mg/L 氨基磺酸标准溶液（水溶液）的色谱图。

因为氨基磺酸是两性离子性化合物，在反相条件下很难进行保留，所以使用 HILIC 色谱柱。将乙腈/甲酸铵 + 甲酸（pH 3.2）作为流动相，使用等度法进行分析。

在 LC/MS（ESI-负模式）法中使用去质子分子  $m/z$  95.9 进行选择离子检测（SIM 模式）。图 2 为标准曲线。在 0.001~0.1 mg/L 的范围内，得到的相关系数在 0.999 以上，表示线性良好。

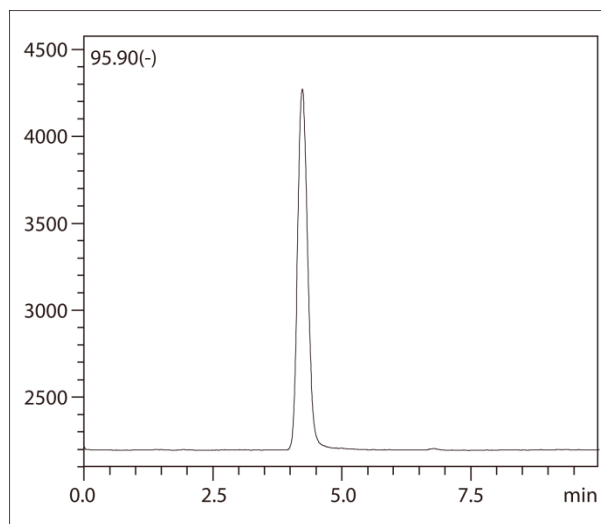


图 1 氨基磺酸（0.1 mg/L）标准样品的选择离子流图（SIM 模式）  
Mass Chromatogram (SIM) of Sulfamic Acid

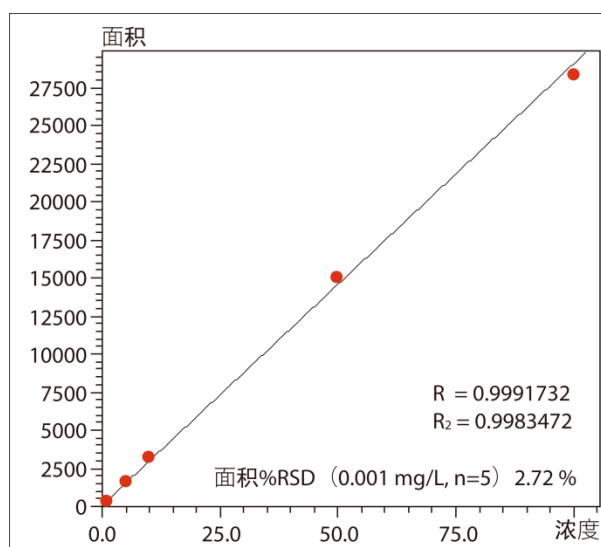


图 2 标准曲线（0.001~0.1 mg/L）  
Calibration Curve (0.001 to 0.1 mg/L)

表 1 分析条件  
Analytical Conditions

色谱柱	: Phenomenex Luna HILIC 20A (100 mm L. × 2.0 mm I.D., 5 μm)
流动相	: 乙腈 / 100 mmol/L 甲酸铵 + 甲酸 (pH 3.2) = 90:10, v/v
流速	: 0.2 mL/min
柱温	: 40 °C
进样体积	: 1 μL
离子源电压	: -3.5 kV (ESI-负离子模式)
DL 温度	: 250 °C
加热模块温度	: 400 °C
雾化气流速	: 1.5 L/min
干燥气流速	: 15 L/min
监测离子 (SIM)	: $m/z$ 95.9

## 肥料中氨基磺酸的分析

Analysis of Sulfamic Acid in Fertilizers

我们以副产物复合肥作为实际样品来验证 LCMS 方法的适用性。氨基磺酸的允许含量按照每种肥料中主成分的总量来设定。将其最小浓度（1%主成分中含有 0.005%氨基磺酸）的 1/5 值设为肥料中氨基磺酸浓度的定量下限值，并以定量下限作为加标浓度，进行加标回收实验。

图 3 为预处理方法。按照 FAMIC 规定的肥料试验方法(2013)，用水进行了萃取。称量 1 g 副产物复合肥后，使用 100 mL 水进行萃取，再用水稀释 100 倍，用过滤器过滤后制备成肥料溶液。

本次分析使用的肥料主成分含量为 5%，因此氨基磺酸的定量下限浓度为 50 mg/Kg。加样回收实验中向肥料添加 0.5 mL 的 100 mg/L 标准样品，静置 30 分钟后，通过相同的步骤制备了样品溶液，此时的氨基磺酸浓度为 0.005 mg/L。

图 4 为标准样品（0.005 mg/L）、添加氨基磺酸的样品、副产物复合肥溶液的色谱图；表 2 为分析结果。由图可知，从副产物复合肥中未检测到氨基磺酸，也未发现明显的杂质峰。我们重复测定了 5 次，得到的平均回收率为 101%，表示结果良好。

综上所述，对于 IC 法难以量化的杂质较多的副产物复合肥，使用 LC/MS 法，无需进行预处理，只要在萃取后进行稀释便可定量。

表 2 加样回收实验的峰面积和保留时间的重复性  
Repeatability of Peak Area and Retention Time in Recovery Test

	保留时间 (min)	峰面积	重复性 (%)
1st	4.217	1564	103
2nd	4.252	1561	102
3rd	4.229	1508	99
4th	4.224	1511	99
5th	4.219	1534	100
Ave	4.228	1535	101
%RSD	0.336	1.735	

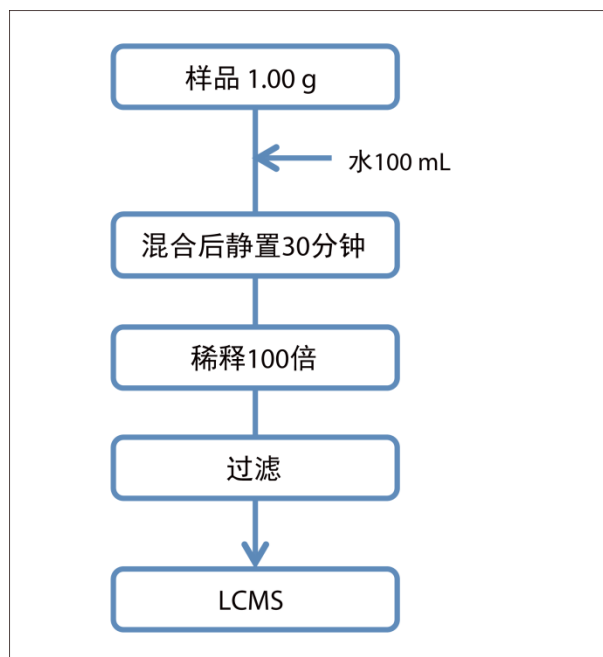


图 3 预处理操作  
Preparation Flow

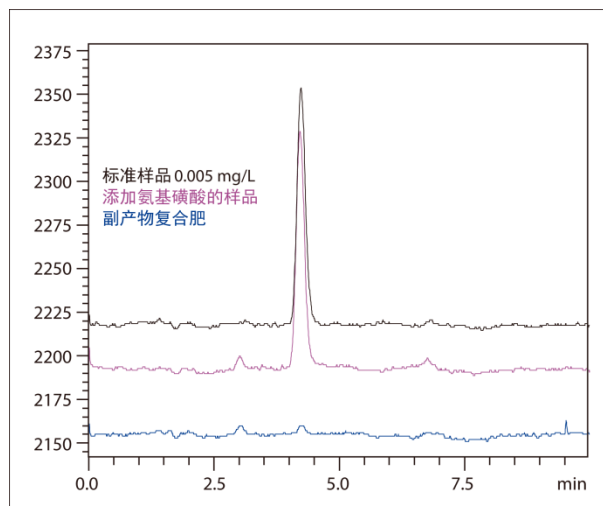


图 4 标准样品和肥料溶液的选择离子流图 (SIM 模式)  
SIM Chromatograms of STD and Fertilizer Sample

### 参考文献

- 1) 日本农林水产省告示：根据肥料取缔法规定普通肥料法定规格的相关事宜，1986 年 2 月 22 日，日本农林水产省告示第 284 号，最终修改 2013 年 12 月 5 日日本农林水产省告示第 2939 号 (2013)
- 2) 日本食品和农产品检验中心 (FAMIC)：肥料试验方法 (<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html>)
- 3) 广井利明、白井裕治：利用离子色谱法对硫酸铵中硫氰酸化合物及氨基磺酸进行同时测量，肥料研究报告，5，1~12 (2012)