

Application News

No. C105

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

LC/MS を用いた肥料中スルファミン酸の分析

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

スルファミン酸は、植物の生育障害を示すことから、肥料取締法に基づく普通肥料の公定規格¹⁾により、肥料中に含有を許される有害成分の最大量（含有許容量）が規定されています。（独）農林水産消費安全技術センター（FAMIC）監修の肥料等試験法²⁾では、硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法としてIC法が掲載されています。このIC法は、副産複合肥料（アミノ酸製造等を発酵工業の廃液を濃縮・乾燥した肥料）のように有機物を多く含む肥料に適用すると、試料由来の夾雑成分のピークとスルファミン酸のピークを分離することが困難であると報告されています³⁾。

本アプリケーションでは、夾雑成分の影響を排除することを目的として、質量情報が得られるため選択性の高いLC/MSを用いた分析条件の検討を行いました。分析にはシングル四重極質量分析計のLCMS-2020を用いました。

また実試料として副産複合肥料について適用を確認したところ、良好な定量結果が得られましたので報告します。

C. Ichikawa M. Kobayashi

■ 標準試料の分析

Analysis of Standard Solution

Table 1 に分析条件、Fig. 1 にスルファミン酸の標準試料 (0.1 mg/L 水溶液) のクロマトグラムを示します。

スルファミン酸は両性イオン性の化合物であり逆相条件では保持が難しいため、HILIC カラムを用いた条件を採用しました。移動相にアセトニトリル/ギ酸アンモニウム+ギ酸 (pH 3.2) を用い、アイソクラティック法で分析します。

LC/MS (ESI-Negative) 法で、脱プロトン化分子 m/z 95.9 を用いて選択イオンモニタリング (SIM) を行いました。Fig. 2 に検量線を示します。0.001-0.1 mg/L の範囲において、相関係数 0.999 以上の良好な直線性が得られました。

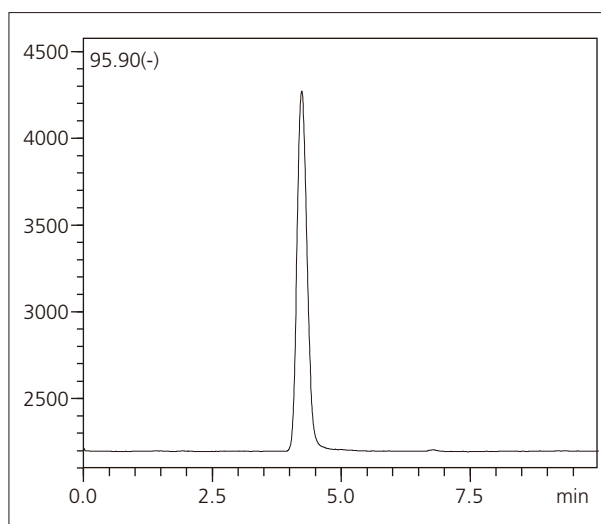


Fig. 1 スルファミン酸 (0.1 mg/L) 標準試料のマスクロマトグラム (SIM) Mass Chromatogram (SIM) of Sulfamic Acid

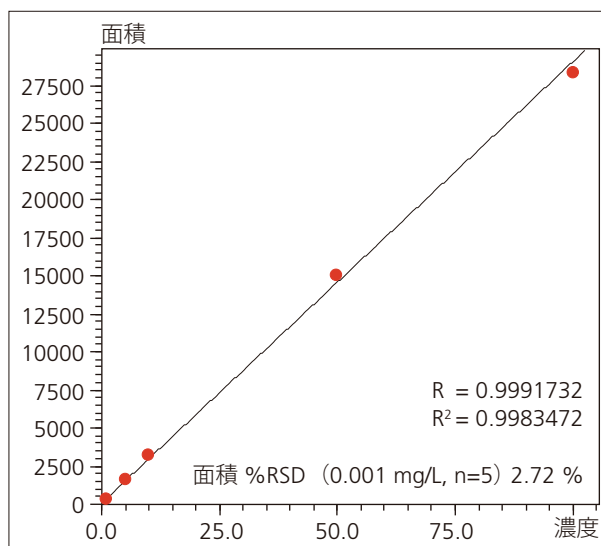


Fig. 2 検量線 (0.001 ~ 0.1 mg/L) Calibration Curve (0.001 ~ 0.1 mg/L)

Table 1 分析条件 Analytical Conditions

Column	: Phenomenex Luna HILIC 20A (100 mmL. × 2.0 mm I.D., 5 μm)
Mobile Phases	: Acetonitrile/100 mmol/L Ammonium Formate+ Formic Acid (pH 3.2) = 90:10, v/v
Flow Rate	: 0.2 mL/min
Column Temperature	: 40 °C
Injection Volume	: 1 μL
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-negative mode)
DL Temperature	: 250 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C
Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min
Drying Gas Flow	: 15 L/min
Monitoring Ion (SIM)	: m/z 95.9

■肥料中のスルファミン酸分析

Analysis of Sulfamic Acid in Fertilizers

副産複合肥料を用いて、LC/MS 法の実試料への適用を確認しました。スルファミン酸の含有許容量は、肥料の種類毎に主成分の合計量に対して設定されています。ここでは含有許容量の最小濃度（主成分 1 % につきスルファミン酸濃度 0.005 %）の 1/5 の値を肥料中スルファミン酸濃度の定量下限値として、定量下限相当量の添加回収試験を実施しました。

Fig. 3 に前処理方法を示します。抽出法は FAMIC 監修の肥料試験法（2013）に準拠し、水で抽出を行いました。副産複合肥料 1 g を秤量後、水 100 mL を用いて抽出し、さらに水で 100 倍希釈後、フィルターで濾過して肥料測定溶液を作成しました。

今回使用した肥料の主成分合計量が 5 % のため、定量下限相当量のスルファミン酸の濃度は、肥料中で 50 mg/Kg となります。添加回収試験では、肥料に標準試料 100 mg/L を 0.5 mL 添加し、30 分間静置後、同様の操作で測定溶液を作成しました。測定溶液中のスルファミン酸濃度は 0.005 mg/L となります。

Fig. 4 に分析例として、標準試料（0.005 mg/L）、スルファミン酸添加試料、副産複合肥料の測定溶液のクロマトグラムを、Table 2 に分析結果を示します。副産複合肥料中からスルファミン酸は検出されず、また目立った夾雑成分のピークも確認されませんでした。添加回収試験については、連続分析（n=5）を実施したところ平均回収率 101 % と良好な結果が得られました。今回検討した LC/MS 法は、IC 法では定量が難しい夾雑物の多い副産複合肥料に対しても、前処理等の作業を追加することなく、抽出後希釈するだけで定量が可能であることが確認できました。

Table 2 添加回収試験のピーク面積値および保持時間の再現性
Repeatability of Peak Area and Retention Time of Recovery Test

	R.t (min)	Peak Area	Recovery (%)
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	

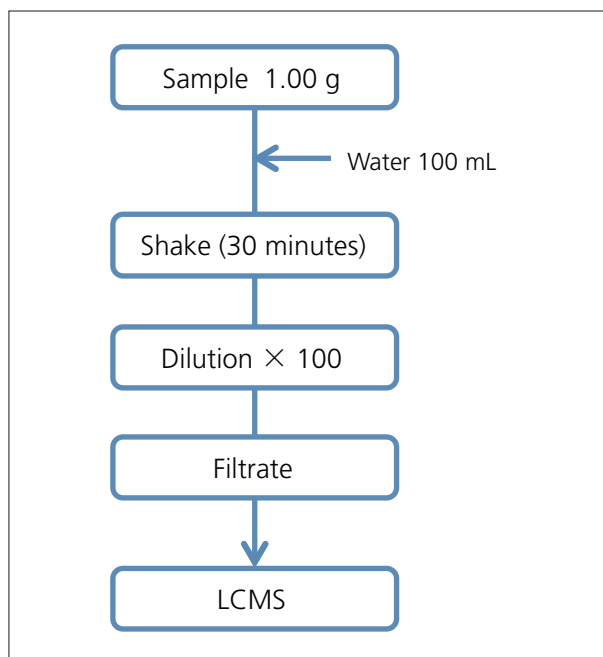


Fig. 3 前処理操作
Preparation Flow

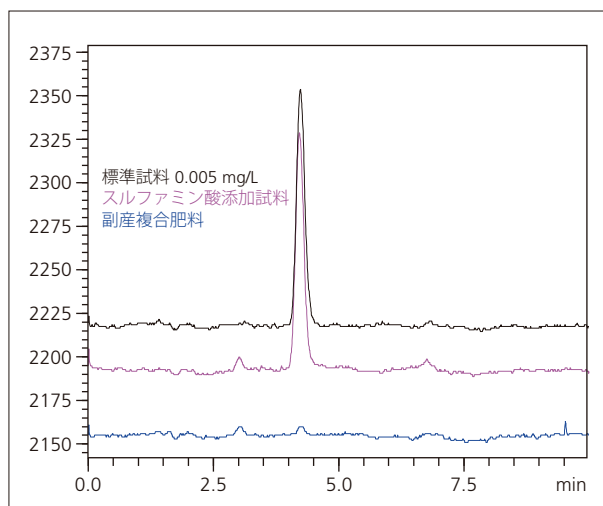


Fig. 4 標準試料および肥料測定溶液のマスキングクロマトグラム (SIM)
SIM Chromatograms of STD and Fertilizer Sample

参考文献

- 1) 農林水産省告示：肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める件，昭和 61 年 2 月 22 日，農林水産省告示第 284 号，最終改正
平成 25 年 12 月 5 日 農林水産省告示第 2939 号（2013）
- 2) 農林水産消費安全技術センター（FAMIC）：肥料等試験法 < <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub9.html> >
- 3) 廣井利明，白井裕治：イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニウム中の硫酸化物及びスルファミン酸同時測定，肥料研究報告，5，1~12（2012）