

GC-MS/MS 法测定可乐中 4-甲基咪唑含量

GCMSMS-040

摘要：本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对可乐中 4-甲基咪唑进行测定。标准溶液浓度在 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内，标准曲线线性良好， $r=0.9998$ ，组分的检出限为 1.11 $\mu\text{g/L}$ ，平均加标回收率为 81.75%，浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 标样连续进样 5 针峰面积 RSD 为 4.15%，该方法操作简便快捷，测定准确。

关键词：GC-MS/MS 可乐 4-甲基咪唑

4-甲基咪唑 (4-Methylimidazole)，白色或类白色的结晶粉末，是一种重要的有机中间体。研究表明，4-甲基咪唑能够提高小鼠肿瘤和白血病的发病率，由此推测，其可能会对人体产生一定的致癌性。

可乐饮料中的 4-甲基咪唑主要来源于焦糖色素。焦糖色素是一种食用色素，广泛应用于可乐、酱油、食醋、黄酒、啤酒等饮料和食品中。直接用糖煮制的焦糖色素不含有 4-甲基咪唑，而当前国内外大部分厂家生产的焦糖色素都是使用“氮类化合物”作为催化剂，或是由

糖、氨水及亚硝酸盐在高温高压下反应而成，这种工艺中会生成 4-甲基咪唑。世界卫生组织对焦糖色素中 4-甲基咪唑的限量为 200 mg/kg，我国国家标准 GB8817-2001 对氨法生产的焦糖色素中 4-甲基咪唑的含量规定不超过 0.02%。

本文使用三重四极杆气相色谱质谱联用仪建立了可乐中 4-甲基咪唑的检测方法，该方法操作简单，准确可靠，检出限低，适用于可乐饮料中 4-甲基咪唑含量的测定。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：InertCap WAX, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _150 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

CID 气：氩气

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样量：1 μL

进样方式：不分流，1 min

载气控制方式：恒线速度方式

载气线速度：36.8 cm/sec

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

1.3 样品制备

将样品在室温放置 30 min，去碳酸气，量取 5 mL 样品移入 250 mL 分液漏斗中，以 10 mol/L 的氢氧化钠溶液将样品 pH 值调节为 11，加二氯甲烷萃取液 40 mL，充分震荡 5 min，静止分层后，收集下层有机相，用相同方法重复萃取 3 次，合并有机相，浓缩近干，用丙酮定容为 2 mL，待测。

样品前处理

2.1 色谱图

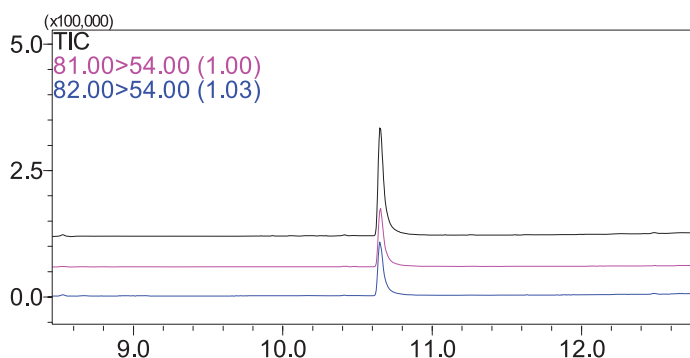


图1 4-甲基咪唑标准溶液MRM图(0.5 $\mu\text{g/mL}$)

表1 4-甲基咪唑的保留时间及MRM参数

No.	化合物名称	CAS#	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	4-甲基咪唑 (4-Methylimidazole)	131-11-3	10.625	82>54	10	81>54	10

2.2 标准曲线

配制 6 个级别的 4- 甲基咪唑标准溶液，浓度分别为：5、50、100、200、500、1000 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，4- 甲基咪唑标准曲线如下所示。

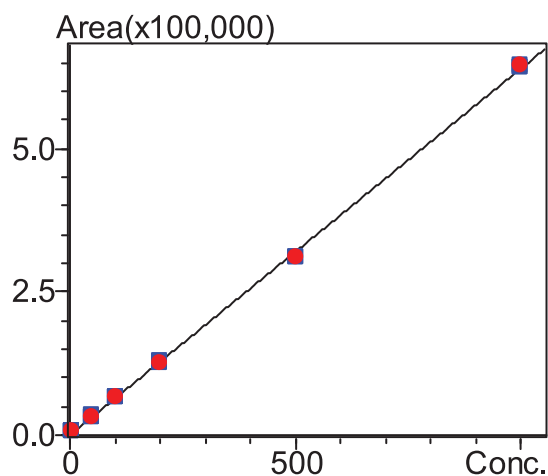


图2 4-甲基咪唑标准曲线

2.3 检出限及重复性

根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算），4- 甲基咪唑检出限见表 2。浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 5 针，计算峰面积 RSD% 考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表2 4-甲基咪唑标准曲线相关系数、检出限及峰面积重复性(n=5)

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%
1	4-甲基咪唑	0.9998	1.11	4.15

2.4 回收率

选取市售某种可乐分别进行测定和回收率实验，样品加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，按照样品前处理方法平行处理 3 份，进样分析，可乐样品测定结果和加标回收率见表 3。

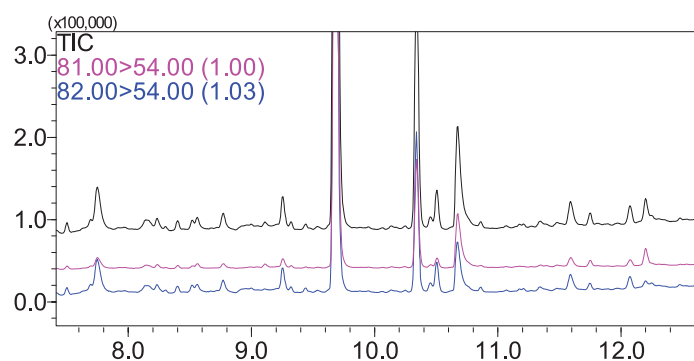


图3 样品MRM谱图

表3 样品检测结果及加标回收率

No.	组分名称	可乐样品		加标样品	
		检测结果($\mu\text{g/L}$)	回收率%	平均回收率%	RSD%(n=3)
1	4-甲基咪唑	112.40	75.02	81.75	7.20
			85.90		
			84.34		

■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8030 对可乐饮料中 4-甲基咪唑进行分析测定，该方法操作简单，在标准样品浓度在 5~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内，标准曲线线性相关系数为 0.9998，组分的检出限为 1.11 $\mu\text{g/L}$ ，平均加标回收率为 81.75%，此方法适用于可乐中 4-甲基咪唑的检测要求。