



中华人民共和国国家标准

GB 1886.73—2015

食品安全国家标准

食品添加剂 不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮

2015-09-22 发布

2016-03-22 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

食品安全国家标准

食品添加剂 不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮

1 范围

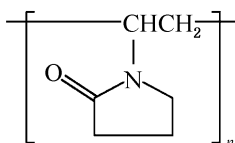
本标准适用于以 *N*-乙烯基吡咯烷酮单体为原料在碱性催化剂存在下或使用 *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮作为交联剂生成的食品添加剂不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮。

2 分子式、结构式

2.1 分子式



2.2 结构式



3 技术要求

3.1 感官要求

感官要求应符合表 1 的规定。

表 1 感官要求

项 目	要 求	检验方法
色泽	白色,或类似白色	取试样适量至透明玻璃管中,在自然光下背衬黑纸观察
状态	有吸湿性的白色粉末	

3.2 理化指标

理化指标应符合表 2 的规定。

表 2 理化指标

项 目	指 标	检 验 方 法
氮含量, $w/\%$	11.0~12.8	附录 A 中 A.4
游离 <i>N</i> -乙基吡咯烷酮/(mg/kg) \leq	10.0	附录 A 中 A.5
pH(1%悬浮物)	5~8	附录 A 中 A.6
水可溶物, $w/\%$ \leq	1.5	附录 A 中 A.7
灼烧残渣, $w/\%$ \leq	0.4	附录 A 中 A.8
游离 <i>N,N'</i> -二乙基-咪唑啉酮/(mg/kg) ^a \leq	2.0	附录 A 中 A.9
水分, $w/\%$ \leq	6.0	附录 A 中 A.10
铅(Pb)/(mg/kg) \leq	2.0	GB 5009.12
锌(Zn)/(mg/kg) \leq	25.0	GB 5009.14
^a 仅对使用 <i>N,N'</i> -二乙基-咪唑啉酮作为交联剂的产品检测该项目。		

附录 A 检验方法

A.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂有毒性或腐蚀性,操作者应小心谨慎。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

A.2 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所需标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、试验方法所用制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备,试验中所用溶液,在没有说明的情况下,均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 溶解性试验

分别取 1.0 g 试样,分别加入 10 mL 水、10 mL 95%乙醇、10 mL 乙醚,均应不溶解。

A.3.2 褪色反应

A.3.2.1 试剂和材料

A.3.2.1.1 碘溶液: $c(\frac{1}{2}I_2)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.3.2.1.2 淀粉指示剂:10 g/L。

A.3.2.2 分析步骤

称取约 1 g 试样,溶于 10 mL 水中,振摇 30 s,制成悬浮液,加入 0.1 mL 碘溶液,剧烈振摇,再加入 1 mL 淀粉指示剂,剧烈振摇,无蓝色产生。

A.3.3 红外光谱鉴别

A.3.3.1 方法提要

取不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮对照品和试样,分别用溴化钾压片,进行红外光谱扫描,将两者的红外吸收光谱图进行比较。

A.3.3.2 试剂和材料

A.3.3.2.1 不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮对照品。

A.3.3.2.2 溴化钾(光谱纯)。

A.3.3.3 仪器和设备

A.3.3.3.1 红外光谱仪。

A.3.3.3.2 压片器。

A.3.3.4 分析步骤

分别取约 1 mg 不溶性聚乙烯吡咯烷酮对照品和试样,与约 100 mg 的溴化钾在玛瑙研钵中进行研磨,直至混合均匀。取少许上述混合物粉末转入压片模中,用压片器压制成透明的薄片(盐窗)进行测试。

A.3.3.5 结果判定

不溶性聚乙烯吡咯烷酮试样的红外吸收光谱图应与对照品的红外吸收光谱图在 $4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰相似。不溶性聚乙烯吡咯烷酮对照品的红外吸收光谱图参见附录 B。

A.4 氮含量的测定

A.4.1 方法提要

将试样与硫酸和催化剂共热,将有机氮转变为铵盐,加碱蒸馏,游离氨用硼酸吸收后以硫酸标准滴定溶液滴定,根据硫酸的消耗体积计算氮含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 30%过氧化氢。

A.4.2.2 硫酸。

A.4.2.3 氢氧化钠溶液:400 g/L。

A.4.2.4 硼酸溶液:40 g/L。

A.4.2.5 硫酸标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\ \text{mol/L}$ 。

A.4.2.6 混合指示剂:2份甲基红乙醇溶液(1 g/L)和1份亚甲基兰乙醇溶液(1 g/L),临用时混合。

A.4.2.7 硫酸钾与硫酸铜混合物:把10份的硫酸钾和1份的硫酸铜混合,研磨,制成粉末。

A.4.3 仪器与设备

凯氏定氮蒸馏装置。

A.4.4 分析步骤

准确称取 0.1 g 试样,精确至 0.1 mg,置于 100 mL 凯氏烧瓶中,加入 1.0 g 硫酸钾与硫酸铜混合物,吸取 7 mL 硫酸沿瓶壁缓缓加入,把附着在瓶颈上的残留物冲入瓶底,摇匀,再沿瓶壁缓缓加入 1 mL 30%过氧化氢,边加边小心地摇动烧瓶,再分多次(通常 3 次~6 次)加入 30%过氧化氢,每次 1 mL(注意:消解过程中不要添加 30%过氧化氢),加热消解,直到溶液变为澄清的亮绿色。继续加热 4 h,冷却后,缓缓加入 20 mL 水,将消解溶液转入蒸馏烧瓶中,再加适量水清洗凯氏烧瓶,清洗液一并转入蒸馏烧瓶。将蒸馏烧瓶连接至蒸馏装置,冷凝管末端与已加入 15 mL 硼酸溶液和 3 滴混合指示剂的锥形瓶连接,吸收液应没过冷凝管出口,通过滴液漏斗加入 30 mL 氢氧化钠溶液至蒸馏烧瓶中,关闭漏斗旋塞,立即加热蒸馏。收集馏出液,待吸收液颜色变绿后,继续收集,直到收集约 80 mL~100 mL,停止蒸馏。吸收液用硫酸标准滴定溶液滴定至粉红色,记录硫酸标准滴定溶液的体积。同时做空白实验。

A.4.5 结果计算

试样中氮含量,以质量分数 ω_1 计,按式(A.1)计算:

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- V_1 —— 试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 空白试样消耗硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c —— 硫酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- M —— 氮的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(N)=14]$;
- m —— 试样的质量,单位为克(g);
- 1 000—— 换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

A.5 游离 N-乙基吡咯烷酮的测定

A.5.1 方法提要

不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮中游离的 N-乙基吡咯烷酮经水提取,静置后过膜,采用配有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪测定,外标法定量。

A.5.2 试剂和材料

- A.5.2.1 甲醇:液相色谱级。
- A.5.2.2 乙腈:液相色谱级。
- A.5.2.3 水,GB/T 6682 中规定的一级水。
- A.5.2.4 尼龙针头滤膜,孔径 0.22 μm ,或相当孔径的水系滤膜。
- A.5.2.5 N-乙基吡咯烷酮对照品,含量 $\geq 99\%$ 。
- A.5.2.6 N-乙基吡咯烷酮标准储备溶液:准确称取 0.05 g N-乙基吡咯烷酮对照品,精确到 0.1 mg,用甲醇溶解并稀释至 100 mL,摇匀。
- A.5.2.7 N-乙基吡咯烷酮标准中间溶液:吸取 1 mL N-乙基吡咯烷酮标准储备溶液,用流动相稀释至 100 mL,摇匀。
- A.5.2.8 N-乙基吡咯烷酮标准使用溶液:吸取 5 mL N-乙基吡咯烷酮标准中间溶液,用流动相稀释至 100 mL,摇匀。

A.5.3 仪器和设备

配有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪。

A.5.4 分析步骤

A.5.4.1 试样制备

准确称取 1.25 g 试样,精确至 0.1 mg,放入锥形瓶中,准确加入 50 mL 水,加盖密封,在振荡器上振荡 60 min,静置。上清液用滤膜(A.5.2.4)过滤。

A.5.4.2 液相色谱参考条件

A.5.4.2.1 色谱柱: C₁₈柱, 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm, 粒径 5 μm, 或同等分离效果的色谱柱。

A.5.4.2.2 流动相: 乙腈-水(10+90)。

A.5.4.2.3 流速: 1 mL/min。

A.5.4.2.4 检测波长: 235 nm。

A.5.4.2.5 进样量: 20 μL。

A.5.4.3 测定

根据试样中被测物的含量情况, 选取被测物响应值在仪器线性响应范围内的浓度进行测定, 如超出仪器线性响应范围, 应进行稀释。在上述色谱条件下, N-乙基吡咯烷酮的参考保留时间约为 12.85 min, 标准溶液和试样溶液中被测物的保留时间偏差应在 ±2.5% 之内。液相色谱图见附录 C 中图 C.1。

A.5.5 结果计算

试样中游离 N-乙基吡咯烷酮的质量分数 w_2 , 单位为毫克每千克(mg/kg), 按式(A.2)计算:

$$w_2 = \frac{A_i \times c \times V \times 1\,000}{A_s \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

A_i ——试样溶液中 N-乙基吡咯烷酮的峰面积;

c ——N-乙基吡咯烷酮标准溶液的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——提取液的体积, 单位为毫升(mL);

A_s ——标准溶液中 N-乙基吡咯烷酮的峰面积;

m ——试样质量, 单位为克(g);

1 000——换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准, 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

A.6 pH(1%悬浮物)的测定

称取 1 g 试样, 精确至 0.01 g, 放入 150 mL 烧杯中, 加水 100 mL, 按 GB/T 9724 进行测定。

A.7 水可溶物的测定

A.7.1 分析步骤

称取 10 g 试样, 精确至 0.01 g, 置于 400 mL 烧杯中, 量取 100 mL 水加入烧杯中, 玻璃棒搅匀后, 使用 5 cm 的磁力搅拌棒, 在磁力搅拌器上搅拌 1 h。静置至大部分固体沉淀。取上层溶液全部转移至离心管中(确保滤液达到 50 mL 以上), 3 500 r/min 离心 30 min, 取上清液经孔径 0.45 μm 的滤膜进行抽滤, 抽滤时为防止阻塞, 可在 0.45 μm 滤膜上放置 1 个孔径 3 μm 的滤膜, 过滤速度较慢时可人工或机械搅动膜上溶液, 但要防止破坏滤膜。移取 50 mL 清澈的滤液, 置于已在 105 °C ~ 110 °C 恒温干燥箱干燥 3 h 并称重的烧杯或蒸发皿中, 水浴蒸发至干, 再于 105 °C ~ 110 °C 恒温干燥箱中干燥 3 h, 称量, 精确至 0.1 mg。

A.7.2 结果计算

试样中水可溶物的质量分数 w_3 ,按式(A.3)计算:

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m_1 ——干燥后烧杯或蒸发皿和残渣的总质量,单位为克(g);

m_0 ——烧杯或蒸发皿的质量,单位为克(g);

2 ——换算系数;

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位小数。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

A.8 灼烧残渣的测定

A.8.1 试剂和材料

A.8.1.1 硫酸。

A.8.1.2 硫酸溶液:量取 57 mL 硫酸,缓慢注入适量水中,冷却至室温后,用水稀释至 1 000 mL。

A.8.2 分析步骤

准确称取 2 g 试样,精确至 0.1 mg,置于已灼烧至恒重的瓷坩埚中,加入适量硫酸溶液,润湿,置于电炉或者电热板上缓缓加热,使试样完全干燥。继续加热,烧至完全炭化,冷却,加入 0.5 mL 硫酸润湿残渣,再加热,直到残余的硫酸和样品挥发完全。将坩埚放入高温炉中,于 800 °C ± 25 °C 灼烧 15 min 以上,取出坩埚冷却至约 200 °C,移入干燥器中,冷却至室温,称重。重复灼烧直至恒重。

A.8.3 结果计算

灼烧残渣的质量分数 w_4 ,按式(A.4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

m_1 ——灼烧后坩埚和灰分的总质量,单位为克(g);

m_0 ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

A.9 游离 N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮的测定

A.9.1 方法提要

试样中加入正庚腈做为内标,经丙酮提取游离的 N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮,采用配有氮磷检测器的气相色谱仪测定,内标法定量。

A.9.2 试剂和材料

A.9.2.1 丙酮。

A.9.2.2 正庚腈,含量 $\geq 99\%$ 。

A.9.2.3 *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮对照品,含量 $\geq 99\%$ 。

A.9.2.4 内标溶液:准确称取 0.1 g 正庚腈,精确至 0.1 mg,置于 1 000 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

A.9.2.5 *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮标准储备溶液:准确称取 0.025 g *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮,精确至 0.2 mg,置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

A.9.2.6 *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮标准中间溶液:吸取 2 mL 标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

A.9.2.7 *N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮标准使用溶液:吸取 2 mL 的标准中间溶液于 25 mL 容量瓶中,再吸取 1 mL 内标溶液,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

A.9.3 仪器和设备

配有氮磷检测器的气相色谱仪。

A.9.4 分析步骤

A.9.4.1 校正因子测定

取标准使用溶液(A.9.2.7)按照 A.9.4.3 条件进样分析,测定校正因子。

A.9.4.2 试样制备

准确称取 2.5 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,依次准确加入 1 mL 内标溶液(A.9.2.4)和 24 mL 丙酮,加盖密封,在多功能振荡器上振摇 4 h。取适量提取液至 10 mL 离心管中,以 3 000 r/min 离心 2 min,取上清液。

A.9.4.3 气相色谱参考条件

A.9.4.3.1 色谱柱:键合交联聚乙二醇固定相,柱长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 0.2 μm 或同等分离效果的色谱柱。

A.9.4.3.2 程序升温:60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.9.4.3.3 进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.9.4.3.4 检测器温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.9.4.3.5 载气:氮气,纯度 99.999% 以上;流速为 2.0 mL/min。

A.9.4.3.6 氢气流速:3.0 mL/min。

A.9.4.3.7 空气流速:60 mL/min。

A.9.4.3.8 进样量:2 μL 。

A.9.4.3.9 分流比:5:1。

A.9.4.3.10 进样方式:分流。

A.9.4.4 测定

根据试样中被测样液的含量情况,选取待测物响应值在仪器线性响应范围内的浓度进行测定,如超出仪器线性响应范围应进行稀释。在上述色谱条件下,*N,N'*-二乙烯基-咪唑啉酮的参考保留时间约

为 9.92 min,气相色谱图参见附录 C 中图 C.2。

A.9.5 结果计算

A.9.5.1 相对校正因子 f ,按式(A.5)计算:

$$f = \frac{m_s \times A_i}{m_i \times A_s} \dots\dots\dots (A.5)$$

式中:

m_s —— N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮的质量,单位为毫克(mg);

A_i ——内标物的峰面积;

m_i ——内标物的质量,单位为毫克(mg);

A_s —— N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮的峰面积。

A.9.5.2 试样中游离 N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮的质量分数 w_5 ,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(A.6)计算:

$$w_5 = \frac{f \times A_s \times m_i \times 1\ 000}{A_i \times m} \dots\dots\dots (A.6)$$

式中:

f ——相对校正因子;

A_s ——试样中 N,N' -二乙烯基-咪唑啉酮的峰面积;

m_i ——试样中添加内标物的质量,单位为毫克(mg);

1 000——换算系数;

A_i ——试样中添加内标物的峰面积;

m ——被测试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

A.10 水分的测定

准确称取 0.1 g 试样,精确至 0.1 mg,按 GB/T 6283 测定。

附录 B
不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮标准红外谱图

不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮的标准品红外谱图见图 B.1。

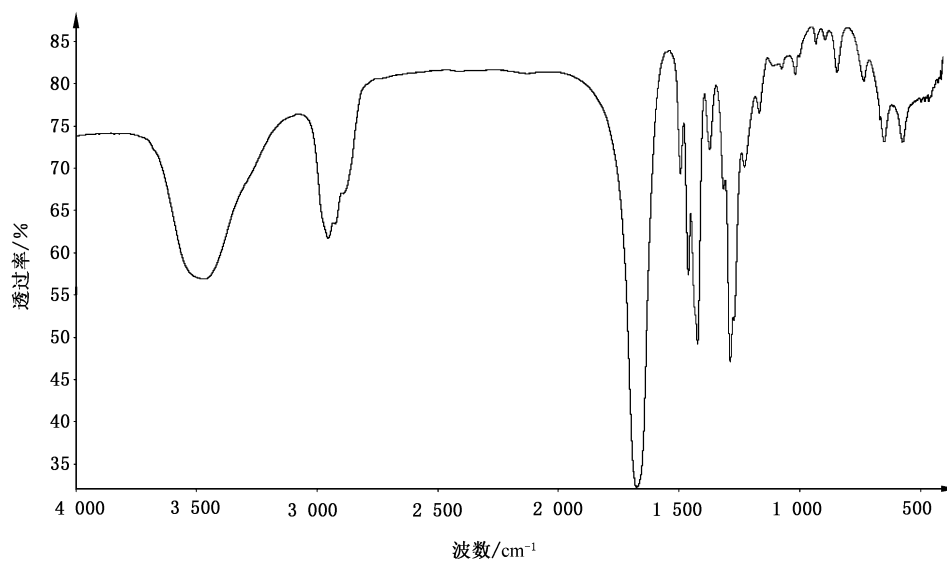


图 B.1 不溶性聚乙烯聚吡咯烷酮的标准品红外谱图(溴化钾压片)

附录 C

N-乙烯基吡咯烷酮标准溶液和 N,N'-二乙烯基-咪唑啉酮标准溶液的色谱图

C.1 N-乙烯基吡咯烷酮标准溶液的液相色谱图

N-乙烯基吡咯烷酮标准溶液的液相色谱图见图 C.1。

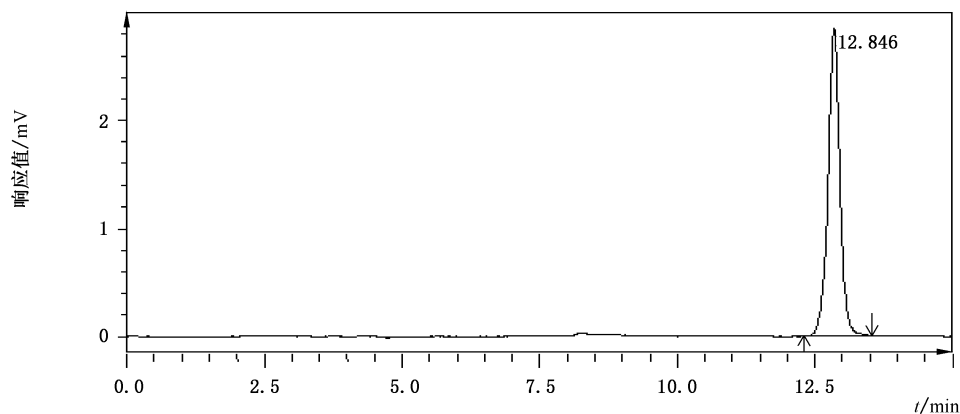
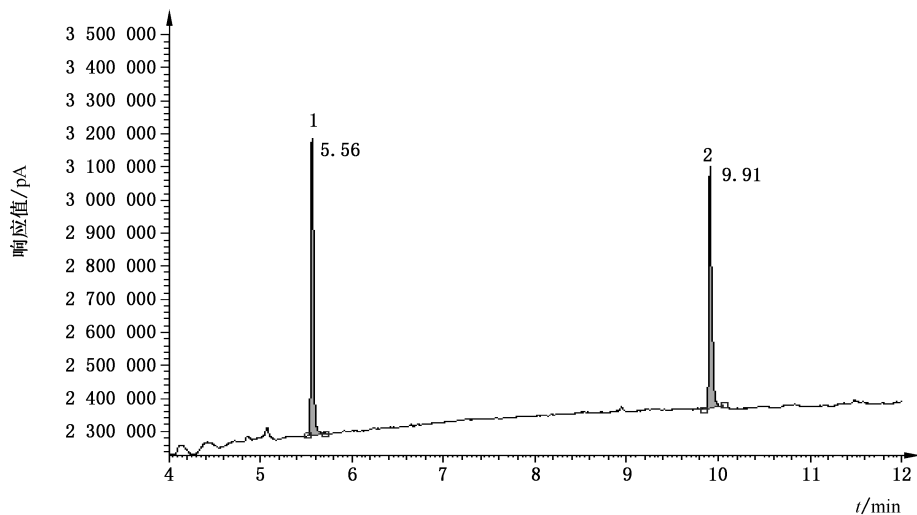


图 C.1 N-乙烯基吡咯烷酮标准溶液的液相色谱图

C.2 N,N'-二乙烯基-咪唑啉酮标准溶液的气相色谱图

N,N'-二乙烯基-咪唑啉酮标准溶液的气相色谱图见图 C.2。



说明:

1——正庚腈(内标);

2——N,N'-二乙烯基-咪唑啉酮。

图 C.2 N,N'-二乙烯基-咪唑啉酮标准溶液的气相色谱图