



中华人民共和国国家标准

GB 24568—2009

牙膏工业用磷酸氢钙

Calcium hydrogen phosphate for tooth-paste industry

2009-10-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准中的第 4 章和第 7 章内容为强制性的,其他为推荐性的。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位:中海油天津化工研究设计院、云南天创科技有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司、云南省化工研究院、连云港市德邦精细化工有限公司。

本标准主要起草人:李光明、郭永欣、龙萍、熊萍、黄千钧、刘真。

本标准首次发布。

牙膏工业用磷酸氢钙

1 范围

本标准规定了牙膏工业用磷酸氢钙(又名:牙膏用二水磷酸氢钙、牙膏用磷酸二钙或牙膏用二水磷酸二钙)的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于牙膏工业用磷酸氢钙。该产品主要用作牙膏的摩擦剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准。然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)

GB/T 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法(ISO 6685:1982,IDT)

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网试验筛

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 7917.2—1987 化妆品卫生化学标准检验方法 砷

GB/T 7918.2 化妆品微生物标准检验方法 细菌总数测定

GB/T 7918.3 化妆品微生物标准检验方法 粪大肠菌群

GB/T 7918.4 化妆品微生物标准检验方法 绿脓杆菌

GB/T 7918.5 化妆品微生物标准检验方法 金黄色葡萄球菌

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9086—2007 用于色度和光度测量的标准白板

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用制剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量:172.09(按2007年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:白色粉末。

4.2 牙膏工业用磷酸氢钙分为两个型号:I型——对氟稳定型磷酸氢钙;II型——普通型磷酸氢钙。

4.3 牙膏工业用磷酸氢钙应符合表1要求。

表 1 要 求

项 目	指 标	
	对氟稳定型	普通型
氧化钙(CaO),w/%	31.4~32.9	
五氧化二磷(P ₂ O ₅),w/%	40.7~42.5	
白度(W _g)/度	≥93	
pH(20%悬浮液)	6.8~8.1	
细度(<45 μm),w/%	≥99.0	
20 g 产品吸水量/mL	5.0~6.5	
表观密度,ρ/(g/cm ³)	0.80~1.00	
稳定性	通过试验	
氟化物稳定性试验	通过试验	—
灼烧减量,w/%	25.0~26.5	
60 ℃干燥失量,w/%	≤0.6	
重金属(以 Pb 计),w/%	≤0.002	
砷(As),w/%	≤0.000 3	
铁(Fe),w/%	≤0.01	
氟(F),w/%	≤0.005	
氯化物(以 Cl 计),w/%	≤0.03	
碳酸盐	通过试验	
硫酸盐,w/%	≤0.5	
硫化物	通过试验	
盐酸不溶物,w/%	≤0.2	
菌落总数/(个/g)	≤200	
粪大肠菌群	不得检出	
绿脓杆菌	不得检出	
金黄色葡萄球菌	不得检出	
霉菌与酵母菌总数/(个/g)	≤200	

5 试验方法

5.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

5.2 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—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.3 外观检验

在自然光下,用目视法判定外观。

5.4 氧化钙含量的测定

5.4.1 方法提要

在试验溶液中,加入过量的乙二胺四乙酸二钠溶液,与钙络合,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示液,用七水合硫酸锌标准滴定溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠溶液。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 盐酸溶液:1+4;

5.4.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液甲:pH≈10;

5.4.2.3 乙二胺四乙酸二钠溶液: $c(\text{EDTA})\approx 0.05\text{ mol/L}$;

5.4.2.4 七水合硫酸锌标准滴定溶液: $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})\approx 0.05\text{ mol/L}$;

配制:称取 15 g 七水硫酸锌,加水溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

标定:用移液管移取 25 mL 配制的七水合硫酸锌标准滴定溶液,置于锥形瓶中,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲及 75 mL 水,加约 0.02 g 铬黑 T 指示剂,用 0.05 mol/L 的 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色,并保持 30 s 不褪色,即为终点。同时进行空白试验。

七水合硫酸锌标准滴定溶液的浓度(c)按式(1)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_0)c_1}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——滴定所消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——移取七水合硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.4.2.5 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示液(KB 指示液)。

5.4.3 分析步骤

称取约 0.4 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 的烧杯中,加入 12 mL 盐酸溶液溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。移取 25 mL 该溶液于 250 mL 锥形瓶中,用移液管加入 25.00 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液、50 mL 水和 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲,放置 5 min 后加入 4 滴 KB 指示液,用七水合硫酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由蓝色变为紫色,在 30 s 内紫色不消失即为终点。同时做空白试验。

空白试验除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验相同。

5.4.4 结果计算

氧化钙含量以氧化钙(CaO)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{[(V_0 - V)/1\ 000]cM}{m \times 25/250} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的七水合硫酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验所消耗的七水合硫酸锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——七水合硫酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——氧化钙(CaO)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.08$)。

取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 0.2%。

5.5 五氧化二磷含量的测定

5.5.1 方法提要

在酸性溶液中试样全部水解为正磷酸盐,加入喹钼柠酮溶液后生成磷钼酸喹啉沉淀,过滤、洗涤、干燥、称量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.5.2.2 硝酸溶液:1+1;

5.5.2.3 喹钼柠酮溶液(即柠檬酸钼酸钠溶液);

按 HG/T 3696.3 要求配制喹钼柠酮溶液。

5.5.3 仪器

5.5.3.1 玻璃砂坩埚:孔径为 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$;5.5.3.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $180\ ^\circ\text{C}\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 或 $250\ ^\circ\text{C}\pm 10\ ^\circ\text{C}$ 。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加 5 mL 盐酸溶液溶解,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.5.4.2 测定

用移液管移取 25 mL 上述试验溶液置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液,加水至总体积约 100 mL。盖上表面皿,缓慢煮沸 5 min 后,加入 50 mL 喹钼柠酮溶液,保温 30 s(加试剂和加热时不得用明火,加试剂或加热时不能搅拌,以免生成凝块)。冷却至室温,冷却过程中搅拌 3~4 次。用预先在 $180\ ^\circ\text{C}\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 或 $250\ ^\circ\text{C}\pm 10\ ^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤上层清液,用倾析法洗涤沉淀 5~6 次,每次用水约 20 mL。将沉淀转移至玻璃砂坩埚中,继续用水洗涤 3~4 次。将玻璃砂坩埚连同沉淀置于 $180\ ^\circ\text{C}\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中烘 45 min 或 $250\ ^\circ\text{C}\pm 10\ ^\circ\text{C}$ 烘 15 min,取出稍冷后,置于干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 2 g。

5.5.5 结果计算

五氧化二磷含量以五氧化二磷(P_2O_5)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.032\ 07}{m \times 25/250} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——玻璃砂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——沉淀物和坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

0.032 07——磷钼酸喹啉质量换算为五氧化二磷质量的系数。

取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 0.2%。

5.6 白度(Wg)的测定

5.6.1 仪器、设备

5.6.1.1 白度计:带有标准白度板和工作白度板,分度值 0.2 度;

5.6.1.2 标准白度板:符合 GB/T 9086—2007 规定的粉体标准白板或无光泽的陶瓷标准白板;

5.6.1.3 工作标准白度板:符合 GB/T 9086—2007 规定的有光泽的陶瓷标准白板。

5.6.2 分析步骤

用定期标定过的标准白度板校正工作标准白度板。用工作标准白度板将白度仪调整至工作状态,将试样均匀地置于粉末皿中,使试样面超过粉末皿约 2 cm。用光洁的玻璃板覆盖在试样的表面上,压紧试样,并稍加旋转,移去玻璃板;或用恒压粉体压样器压样。沿水平方向观察试样表面,应无凹凸不平、斑点和斑痕异常情况。

将试样皿置于仪器台上,测定白度值,读准至 0.1 度;将试样皿在仪器台上旋转 90° ,测定白度值,读准至 0.1 度;再旋转 90° ,测定白度值,读准至 0.1 度。三次读数结果极差不得大于 0.5 度。

取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 1 度。

5.7 pH 值的测定

5.7.1 试剂

无二氧化碳的水。

5.7.2 仪器

5.7.2.1 酸度计:分度值为 0.1pH 单位,配有玻璃电极和饱和甘汞电极;

5.7.2.2 磁力搅拌器和搅拌子。

5.7.3 分析步骤

称取 10 g 试样,精确至 0.1 g,置于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 无二氧化碳的水,充分搅拌 15 min 后,用酸度计测定试验溶液的 pH 值。

取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 0.2 pH 单位。

5.8 细度的测定

5.8.1 仪器、设备

5.8.1.1 试验筛:符合 GB/T 6003.1—1997 规定的 R40/3 系列,孔径为 45 μm ;

5.8.1.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.8.2 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于已在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱中烘至质量恒定的试验筛中,用自来水冲洗试验筛中的试样,至试验筛流出的水清澈为止。将试验筛连同筛余物一同置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中,烘 2 h。

5.8.3 结果计算

细度以质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——试验筛质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——试验中筛余物和试验筛总质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.2%。

5.9 吸水量的测定

5.9.1 方法提要

在试样上滴加水,摇动使其形成不易破碎的球状,此时所滴加的水量即为吸水量。

5.9.2 仪器、设备

5.9.2.1 医药用搪瓷杯:250 mL;

5.9.2.2 医药用不锈钢刮刀。

5.9.3 分析步骤

称取 $20\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于干燥的 250 mL 医药用搪瓷杯中,每次用滴定管滴加 3~4 滴水使试样均匀吸收,同时用医药用不锈钢刮刀搅拌使之形成一个(或数个)球体,球体不易破碎即为终点。所消耗的水的毫升数即为所测定的该试样的吸水量。

整个分析过程所用时间不超过 20 min。

取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 0.5 mL。

5.10 表观密度的测定

5.10.1 方法提要

将装有一定量试样的带刻度的量筒降落 50 次,由粉末所占的体积计算其表观密度。

5.10.2 仪器、设备

5.10.2.1 量筒:250 mL;

5.10.2.2 降落箱:220 mm×130 mm×130 mm,顶部孔径 $\phi 55$ mm。

5.10.3 分析步骤

将 40 g 试样混匀后,放置在 250 mL 量筒中,用橡皮塞塞住瓶口,下落 50 次,落距 220 mm。每 2 s 升降一次(通过秒表控制时间)。举起量筒时做一个圆周运动,以约 10° 的角度旋转量筒,不要摇动,平缓自由下落。这样做是使量筒中的粉末能有一个平面,便于读取体积。

5.10.4 结果计算

以单位体积的质量表示的表观密度(ρ),按式(5)计算:

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

V ——试料所占的体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.11 稳定性的试验

5.11.1 方法提要

用丙三醇溶液将试料调成膏体,煮沸,冷却后观察膏体是否发生变化来判断其稳定性。

5.11.2 试剂

丙三醇溶液:17+3。

5.11.3 仪器、设备

搪瓷杯:50 mL。

5.11.4 分析步骤

称取约 25 g 试样,精确至 0.1 g,置于搪瓷杯中,慢慢加入丙三醇溶液,用玻璃棒不断搅拌,使试样呈粘稠的膏体状。用玻璃棒划膏体时,所形成的膏槽能缓缓平合,赶去表面层的气泡,盖上滤纸和玻璃片,置于沸水浴中煮沸 30 min,取出,静止放置,冷却至室温。用玻璃棒在膏体上划槽,观察其现象,与加热前相比不发生明显变化即为通过试验。

5.12 氟化物稳定性的试验

5.12.1 方法提要

将试样分散于单氟磷酸钠的混合液中,混合均匀制成悬浮液,在沸水浴上加热 1 h 后骤冷,离心分离,取上层清液测定可溶性氟。

5.12.2 试剂

5.12.2.1 单氟磷酸钠混合液;

分别称取 500 g 甘油和 500 g 水,精确至 0.1 g,搅拌均匀后,慢慢加入 14.61 g 单氟磷酸钠(纯度 $\geq 93\%$),搅拌至单氟磷酸钠全部溶解,将溶液置于塑料试剂瓶中储存。

5.12.2.2 高氯酸溶液:46 mL/L;

5.12.2.3 离子强度缓冲液;

在 500 mL 塑料容量瓶中加入约 300 mL 水,加入 30 g 乙酸铵、加 4 g CDTA(反式 1,2 环己二胺四乙酸)和 100 g 硝酸钠,用水稀释至刻度,摇匀。

5.12.2.4 氟化物标准溶液:1 mL 溶液含有氟(F)0.10 mg;

移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氟化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.12.3 仪器、设备

5.12.3.1 恒温水浴;

5.12.3.2 试管:25 mm×150 mm,耐热玻璃制;

5.12.3.3 试管:17 mm×10 mm,聚丙烯制;

5.12.3.4 离心机:3 000 r/min~5 000 r/min;

5.12.3.5 数字式酸度/离子浓度计。

5.12.4 分析步骤

5.12.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 氟化物标准溶液,分别置于 100 mL 塑料容量瓶中,前两个瓶子加 9.0 mL 和 5.0 mL 水,然后每个瓶子加 6.7 mL 高氯酸溶液,用离子强度缓冲溶液稀释至刻度,摇匀。用氟离子选择电极测定,以氟化物含量的对数值为横坐标,相应的电位值为纵坐标,绘制工作曲线。

5.12.4.2 测定

称取 $24 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,置于耐热试管中,加入 26 g 单氟磷酸钠混合液,用塑料搅拌棒搅拌均匀,并用橡皮塞把试管塞好,将试管放进恒温水浴(温度保持 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$),注意水浴液面始终保持高于悬浮液面 20 mm 以上,持续加热 60 min。取出后立即放入冰浴中,并用塑料搅拌棒搅拌试管中的混合物,5 min 后将试管从冰浴中取出,将试管中的悬浮液倒至离心试管中,以 3 000 r/min 的离心速度离心 15 min。离心后移取上层清液 5 mL,加入到 50 mL 聚丙烯容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。取 10 mL 置于 50 mL 带盖塑料瓶中,加 20 mL 高氯酸溶液,将盖拧紧,在 $70 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温 45 min,取出后立即放入冰浴中骤冷 5 min,然后移取此试样溶液 5 mL 置于 50 mL 聚丙烯容量瓶中,用离子强度缓冲溶液稀释至刻度,摇匀。将上述试样溶液置于 50 mL 塑料杯中,用氟离子选择电极测量可溶性氟。从工作曲线上查出相应的氟含量的对数,查反对数得到氟含量。同时做空白试验。

空白试验是除不加试样外,其他加入试剂的量和操作均与试验溶液测定相同。

5.12.5 结果计算

试样相对于空白试验溶液氟离子稳定性快速试验保持率 w_4 ,按式(6)计算:

$$w_4 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——试验溶液中的可溶性氟质量的数值,单位为克(g);

m ——空白试验溶液中可溶性氟质量的数值,单位为克(g)。

氟离子稳定性快速试验保持率达到供需双方协定指标即为通过试验。

5.13 灼烧减量的测定

5.13.1 仪器、设备

5.13.1.1 瓷坩埚:30 mL;

5.13.1.2 高温炉:温度能控制在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.13.2 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 $0.000 2 \text{ g}$,置于在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灼烧至质量恒定的瓷坩埚内,放置在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧至质量恒定。

5.13.3 结果计算

灼烧减量以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w_5 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——灼烧后试料和瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——灼烧前试料和瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.2%。

5.14 60℃干燥失量的测定

5.14.1 仪器、设备

5.14.1.1 瓷坩埚:30 mL;

5.14.1.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 60℃±2℃。

5.14.2 分析步骤

称取约 4 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于已在 60℃±2℃烘至质量恒定的瓷坩埚内,放置在 60℃±2℃的电热恒温干燥箱中烘 2 h。

5.14.3 结果计算

60℃干燥失量以质量分数 w_6 计,数值以%表示,按式(8)计算:

$$w_6 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——烘干后试样和瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——烘干前试样和瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.02%。

5.15 重金属含量的测定

5.15.1 方法提要

在弱酸性条件下,试样中的重金属离子与硫离子作用,生成棕黄色,与同法处理的铅标准溶液比较定量。

5.15.2 试剂

5.15.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.15.2.2 氨水溶液:1+5;

5.15.2.3 硫化钠甘油溶液(硫化钠试剂保存于干燥器中);

称取氢氧化钠 5 g,在 30 mL 水及 90 mL 甘油的混合溶液中溶解。将一半体积的溶液边冷却边通入硫化氢气体使之饱和,然后将剩下的一半加入混合。此溶液应遮光、加盖密闭保存于棕色瓶。配制后三个月内有效。

5.15.2.4 乙酸盐缓冲溶液:pH = 3.6;

称取 8.00 g±0.02 g 乙酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于水,加 46 mL 冰乙酸,加水稀释至 500 mL。

5.15.2.5 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.01 mg。

移取 1.0 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.15.3 分析步骤

称取 1 g±0.01 g 试样,加 5 mL 盐酸溶液,20 mL 水,加热溶解。冷却后滴加氨水至白色沉淀出现,再加入少量盐酸至沉淀消失,全部移入 50 mL 比色管中,加 5 mL 乙酸盐缓冲溶液,混匀。加 5 滴硫化钠甘油溶液,并用水稀释至刻度,混匀,于暗处放置 5 min。试验溶液所呈颜色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的制备:移取 2.00 mL 铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加 25 mL 水,从“加入 5 mL 乙酸盐缓冲溶液”开始与试样溶液同时同样处理。

5.16 砷含量的测定

5.16.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(仲裁法)

5.16.1.1 方法提要

在碘化钾和氯化亚锡存在下,将试样溶液中 As(V)还原为 As(III),As(III)与锌粒和酸产生的新

生态氢作用,生成砷化氢气体。经乙酸铅棉花去除硫化氢干扰后,与溶于三乙醇胺-氯仿中的二乙基二硫代氨基甲酸银作用,生成棕红色胶态银,比色定量。

5.16.1.2 试剂

同 GB 7917.2—1987 中 1.3。

5.16.1.3 仪器

同 GB 7917.2—1987 中 1.4。

5.16.1.4 分析步骤

称取 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于锥形瓶中,用水润湿,加入 10 mL 盐酸溶液,使试样完全溶解,加水至 50 mL。然后按照 GB 7917.2—1987 的 1.5 测定中“各加 2.5 mL 15% 碘化钾……”至操作结束。同时做空白试验。

准确移取 0、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷标准溶液分别置于锥形瓶中,加入 10 mL 盐酸溶液,与试样同时同样处理。

绘制工作曲线,从曲线上查出试样溶液和空白溶液中砷的质量。

5.16.1.5 结果计算

砷含量以砷(As)的质量分数 w_7 计,数值以 % 表示,按式(9)计算:

$$w_7 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中砷的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中砷的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

5.16.2 砷斑法

5.16.2.1 方法提要

在酸性溶液中,用碘化钾和氯化亚锡将 As(V) 还原为 As(III),加锌粒与酸作用,产生新生态氢,使 As(III) 进一步还原为砷化氢。经去除硫化氢干扰后,砷化氢气体与溴化汞试纸作用产生黄棕色斑点。与标准砷斑比较定量。

5.16.2.2 试剂

同 GB 7917.2—1987 中 2.3。

5.16.2.3 仪器

同 GB 7917.2—1987 中 2.4。

5.16.2.4 分析步骤

称取约 1 g ± 0.01 g 试样,置于锥形瓶中,用水润湿,加入 10 mL 盐酸溶液,加水至 50 mL。按 GB 7917.2—1987 的 2.5 测定中“再加 2.5 mL 15% 碘化钾……”至操作结束。试样的砷斑颜色不得深于标准。

标准是准确移取 3.00 mL 砷标准溶液置于锥形瓶中,加入 10 mL 盐酸溶液,与试样同时同样处理。

5.17 铁含量的测定

5.17.1 方法提要

同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

5.17.2 试剂

5.17.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.17.2.2 其他试剂同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

5.17.3 仪器、设备

分光光度计:配有 4 cm 的比色皿。

5.17.4 分析步骤

5.17.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定,使用 4 cm 比色皿,绘制铁质量为 10 μg~100 μg 工作曲线。

5.17.4.2 测定

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 水、5 mL 盐酸溶液,加热煮沸 2 min,取下冷却至室温。全部转移至 100 mL 容量瓶中,以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 从“必要时,加水至 60 mL……”开始进行操作。同时同样处理空白试验溶液。从工作曲线上查出相应的铁的质量。

5.17.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_8 计,数值以%表示,按式(10)计算:

$$w_8 = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_2 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.000 2%。

5.18 氟含量的测定

5.18.1 方法提要

试样溶解后,在 pH 值为 5.5~6.0 的酸性介质中,以饱和甘汞电极为参比电极,以氟离子选择电极为测量电极,用工作曲线法测定氟含量。

5.18.2 试剂

5.18.2.1 盐酸溶液:1+4;

5.18.2.2 硝酸溶液:1+15;

5.18.2.3 氢氧化钠溶液:100 g/L;

5.18.2.4 缓冲溶液:溶解 270 g 二水柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 24 g 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)于 800 mL 水中,然后用水稀释至 1 000 mL。

5.18.2.5 氟化物标准溶液:1 mL 溶液含氟(F)0.01 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氟化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.18.2.6 溴甲酚绿指示液:1 g/L。

5.18.3 仪器、设备

5.18.3.1 氟离子选择电极;

5.18.3.2 饱和甘汞电极;

5.18.3.3 电位计;

5.18.3.4 电磁搅拌器和搅拌子。

5.18.4 分析步骤

5.18.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 的氟化物标准溶液,分别置于 50 mL 容量瓶中,加 1 mL 盐酸溶液、5 滴缓冲溶液、2 滴溴甲酚绿指示剂。用氢氧化钠溶液调节溶液为蓝色,再用硝酸溶液调节为黄色,加 20 mL 缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

将溶液倒入清洁干燥的 50 mL 烧杯中,置于电磁搅拌器上,放入搅拌子,将连接电位计的氟离子选择电极及饱和甘汞电极插入溶液中,开动搅拌器,测量溶液电位值,记录平衡时的电位值。以氟含量的对数值为横坐标,相应的电位值为纵坐标,绘制工作曲线。

5.18.4.2 测定

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.01 g,置于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸溶液和 5 mL 水,以下操作按 5.18.4.1 中自“加 1 mL 盐酸溶液……”至“……记录平衡时的电位值”止。从工作曲线上查出相应的氟含量的对数,求反对数得到氟含量。

5.18.5 结果计算

氟含量以氟(F)的质量分数 w_F 计,数值以 % 表示,按式(11)计算:

$$w_F = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出并求得的氟的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.002%。

5.19 氯化物含量的测定

5.19.1 方法提要

在硝酸介质中,氯离子与银离子生成白色的氯化银沉淀,使溶液混浊,与标准比对溶液进行比较。

5.19.2 试剂

5.19.2.1 硝酸溶液:1+1;

5.19.2.2 硝酸银溶液:17 g/L;

5.19.2.3 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.10 mg;

移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氯化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.19.3 分析步骤

称取 0.2 g ± 0.01 g 试样,置于 25 mL 比色管中,加少量水润湿,加入 1 mL 硝酸溶液,摇动使试样全部溶解,加水至 25 mL,加入 1 mL 硝酸银溶液,摇匀。试验溶液的浊度不得大于标准。

标准比浊液的制备:移取 0.60 mL 氯化物标准溶液,置于 25 mL 比色管中,加入 1 mL 硝酸溶液,摇匀,加水至 25 mL,加入 1 mL 硝酸银溶液,摇匀。

5.20 碳酸盐的测定

5.20.1 方法提要

向润湿的试料中加入稀盐酸,观察有无二氧化碳气体产生。

5.20.2 试剂和材料

5.20.2.1 盐酸溶液:1+9;

5.20.2.2 无二氧化碳的水。

5.20.3 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.1 g,置于 50 mL 烧杯中,加 10 mL 无二氧化碳的水,搅拌均匀。待试样全部沉淀后,沿烧杯壁缓缓滴入 2 mL 盐酸溶液,使盐酸与试样上层清液反应。在 5 min 内试验溶液中无明显气泡产生即为通过试验。

5.21 硫酸盐的测定

5.21.1 方法提要

试样中的硫酸盐与加入的氯化钡形成硫酸钡沉淀的浊度,与标准比对溶液进行比较。

5.21.2 试剂

5.21.2.1 盐酸溶液:1+4;

5.21.2.2 氯化钡溶液:100 g/L;

5.21.2.3 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸根(SO₄)0.1 mg;

移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.21.3 分析步骤

称取 $0.2 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,溶解于少量的盐酸溶液中,用水稀释至 100 mL,如有必要,过滤。移取 10 mL 此试验溶液,置于 50 mL 比色管中,加 1 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,混匀。试验溶液浊度不得大于标准比浊液。

标准比浊液的制备:移取 1.00 mL 硫酸盐标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加 40 mL 水,加 1 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

5.22 硫化物的测定

5.22.1 方法提要

试样中的硫化物与稀盐酸作用产生硫化氢气体,硫化氢与乙酸铅试纸作用,使乙酸铅试纸的颜色发生变化。

5.22.2 试剂和材料

5.22.2.1 盐酸溶液:1+9;

5.22.2.2 乙酸铅试纸。

5.22.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.1 g,置于锥形瓶中加 10 mL 水和 10 mL 盐酸溶液,装上带有玻璃管的塞子,玻璃管内事先装好乙酸铅试纸,加热至沸,并保持 5 min。取下玻璃管,冷却至室温,取出乙酸铅试纸,试纸上无任何痕迹即为通过试验。

5.23 盐酸不溶物的测定

5.23.1 方法提要

试样加入水及盐酸混合后,加热溶解,用水稀释,观察是否有不溶物。

5.23.2 试剂

5.23.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.23.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

5.23.3 仪器、设备

5.23.3.1 玻璃砂坩埚:孔径 $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$;

5.23.3.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.23.4 分析步骤

称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g,置于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL 水和 10 mL 盐酸溶液,加热至溶解,用水稀释至 100 mL。观察液体,如有不溶物,用已在 $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用热水洗至洗液不含氯离子(洗液用硝酸银溶液检验)。然后在 $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥不溶物至质量恒定。

5.23.5 结果计算

盐酸不溶物含量以质量分数 w_{10} 计,数值以%表示,按式(12)计算:

$$w_{10} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

m_1 ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——盐酸不溶物和坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取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 0.02%。

5.24 菌落总数的测定

按照 GB/T 7918.2 的规定进行测定。

5.25 粪大肠菌群的测定

按照 GB/T 7918.3 的规定进行测定。

5.26 绿脓杆菌的测定

按照 GB/T 7918.4 的规定进行测定。

5.27 金黄色葡萄球菌的测定

按照 GB/T 7918.5 的规定进行测定。

5.28 霉菌与酵母菌总数的测定

5.28.1 仪器、设备

5.28.1.1 培养箱:温度能控制在 $28\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;

5.28.1.2 振荡器;

5.28.1.3 试管:15 mm×150 mm;

5.28.1.4 灭菌平皿:直径 9 cm;

5.28.1.5 灭菌吸管:1 mL、10 mL;

5.28.1.6 高压灭菌器。

5.28.2 培养基和试剂

5.28.2.1 灭菌生理盐水

称取 8.5 g 氯化钠,加蒸馏水至 1 000 mL,溶解后,分装到加玻璃珠的三角瓶内,每瓶 90 mL,于 103.43 kPa[121 $^{\circ}\text{C}$ 、66.72 N (15 lbf)]高压灭菌 20 min。

5.28.2.2 灭菌虎红培养基

分别将 5 g 蛋白胨、10 g 葡萄糖、1 g 磷酸二氢钾、0.5 g 七水硫酸镁和 20 g 琼脂加入 1 000 mL 蒸馏水中溶解,再加入 100 mL 虎红溶液(1/3 000)。分装后,于 103.43 kPa[121 $^{\circ}\text{C}$ 、66.72 N (15 lbf)]高压灭菌 20 min,另用少量乙醇溶解 100 mg 氯霉素,过滤溶解后加入培养基中。

5.28.3 分析步骤

以无菌操作称取 10 g 样品,加入 90 mL 灭菌生理盐水中,充分振荡混匀,使其分散混悬,静置后,取上清液作为 1:10 的稀释液。移取 1 mL 1:10 的稀释液,加入 9 mL 灭菌生理盐水中,作为 1:100 的稀释液。移取 1 mL 1:100 的稀释液,加入 9 mL 灭菌生理盐水中,作为 1:1 000 的稀释液。每次稀释应换一支吸管。

移取上述 1:10、1:100、1:1 000 的稀释液各 1 mL 分别注入灭菌平皿内,每个浓度各用 2 个平皿,注入融化并冷至 $45\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的虎红培养基,充分摇匀。凝固后,翻转平板,置于 $28\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下培养 72 h,计数平板内生长的霉菌和酵母菌数。若有霉菌蔓延生长,为避免影响其他霉菌和酵母菌的计数时,于 48 h 应及时将此平板取出计数。

点数每个平板上生长的霉菌和酵母菌菌落数,求出每个稀释度的平均菌落数。选取菌落数在 5 个~50 个范围内的平皿计数,乘以稀释倍数后,即为每克样品中所含的霉菌和酵母菌数。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

6.1.1 型式检验

要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,在正常生产情况下,每三个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时,必须进行型式检验:

- a) 更新关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 非正常停产又恢复生产;
- d) 常规检验结果有较大差异;

- e) 合同规定;
- f) 质量监督部门抽检。

6.1.2 出厂检验

要求中规定的氧化钙、白度、pH 值、细度、吸水量、表观密度、稳定性、氟化物稳定性试验、灼烧失量、60℃干燥失量、砷、氯化物、碳酸盐、硫化物、菌落总数、霉菌与酵母菌总数 16 项指标为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的牙膏工业用磷酸氢钙为一批,每批产品不超过 30 t。

6.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,将采样器从每个选取的包装袋的上方斜插入至料层深度的 3/4 处,取出不少于 1 000 g 的样品。将采得的样品混匀后,按四分法缩分至不少于 500 g,分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份作为实验室样品,另一份保存备查,保留时间由生产厂根据实际需要确定。

6.4 生产厂应保证每批生产的牙膏工业用磷酸氢钙产品都符合本标准的要求。

6.5 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的牙膏工业用磷酸氢钙产品进行验收,验收时间在货到之日起一个月内进行。

6.6 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

6.7 按 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7 标志、标签

7.1 牙膏工业用磷酸氢钙包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、“牙膏用”字样、净含量、批号或生产日期、保质期、本标准编号和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的牙膏工业用磷酸氢钙产品都应附有质量证明书。内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、“牙膏用”字样、净含量、批号或生产日期、保质期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

8 包装、运输、贮存

8.1 牙膏工业用磷酸氢钙内包装采用聚乙烯薄膜袋,外包装采用塑料编织袋或复合纸袋包装。每袋净含量 25 kg 或 50 kg。用户对包装有特殊要求时,可供需协商。

8.2 牙膏工业用磷酸氢钙的包装,薄膜袋用维尼龙绳或与其质量相当的绳两次扎紧,或用与其相当的其他方式封口;外袋用维尼龙线或其他质量相当的线牢固缝合。

8.3 牙膏工业用磷酸氢钙在运输过程中应有遮盖物,防止日晒、雨淋、受潮。不得与有毒有害物品混运。

8.4 牙膏工业用磷酸氢钙应贮存在干燥库房中,防止雨淋、受潮、日晒。不得与有毒有害物品混贮。

8.5 牙膏工业用磷酸氢钙在符合本标准包装、运输和贮存条件下,自生产之日起保质期至少为 24 个月。