

ICS 71.060.50
G 12



中华人民共和国国家标准

GB 24567—2009

牙膏工业用单氟磷酸钠

Sodium monofluorophosphate 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 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第 4 章和第 7 章为强制性内容,其余为推荐性。

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:核工业理化工程研究院华核新技术开发公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:李光明、周红艳、高建、樊文君。

本标准为首次发布。

牙膏工业用单氟磷酸钠

1 范围

本标准规定了牙膏工业用单氟磷酸钠的要求、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单氟磷酸钠。该产品在牙膏加工中用作防龋剂、脱敏添加剂,也用于杀菌剂和防腐剂。

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 610—2008 化学试剂 砷测定通用方法

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)

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:Na₂PO₃F

相对分子质量:143.95(按 2007 年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:白色粉末。

4.2 牙膏工业用单氟磷酸钠应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目		指 标
单氟磷酸钠(以 Na ₂ PO ₃ F 计),w/%	≥	95.0
结合氟(以 F 计),w/%	≥	12.54
游离氟(以 F 计),w/%	≤	0.68
总氟(以 F 计),w/%	≥	13.0
砷(As),w/%	≤	0.000 2
重金属(以 Pb 计),w/%	≤	0.002
铅(Pb),w/%	≤	0.000 2
水不溶物,w/%	≤	0.15
pH 值(20 g/L 溶液)		6.5~8.0
干燥失量,w/%	≤	0.2

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 中规定制备。

5.3 外观检验

在自然光下,用目视法判别外观。

5.4 单氟磷酸钠含量的测定

单氟磷酸钠含量以单氟磷酸钠($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = 7.577w_2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_2 ——结合氟的质量分数,数值以%表示;

7.577——氟换算成单氟磷酸钠的系数。

5.5 结合氟含量的测定

结合氟含量以氟(F)质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = w_4 - w_3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

w_3 ——游离氟的质量分数,数值以%表示;

w_4 ——总氟的质量分数,数值以%表示。

5.6 游离氟含量的测定

5.6.1 方法提要

试样在弱酸性介质中,以氟离子选择性电极为指示电极,以饱和甘汞电极为参比电极,测定试验溶液中的氟离子浓度。

5.6.2 试剂和材料

5.6.2.1 硝酸钠溶液:30 g/L;

5.6.2.2 硝酸溶液:1+150;

5.6.2.3 六次甲基四胺溶液:50 g/L;

5.6.2.4 氟标准溶液:1 mL 溶液含有氟(F)1 mg;

精制:在塑料烧杯中,用 GB/T 6682—2008 规定的二级水溶解氟化钠,制成饱和溶液。过滤除去不溶物,在滤液中加入无水乙醇,析出氟化钠。过滤所得结晶用无水乙醇洗涤,并将结晶置于 105 ℃~110 ℃的电热干燥箱中,烘至质量恒定。

称取 0.221 0 g 氟化钠(精制)(精确至 0.000 2 g),用水溶解,全部转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

5.6.2.5 氟标准溶液:1 mL 溶液含有氟(F)0.1 mg;

用移液管移取 10 mL 氟标准溶液(5.6.2.4),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中。

5.6.2.6 氟标准溶液:1 mL 溶液含有氟(F)0.01 mg。

用移液管移取 10 mL 氟标准溶液(5.6.2.5)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。贮存于塑料瓶中(此溶液有效期为 10 d)。

5.6.3 仪器、设备

- 5.6.3.1 数字式离子计或酸度计:精确度±0.5%;
- 5.6.3.2 氟离子选择性电极;
- 5.6.3.3 甘汞电极;
- 5.6.3.4 磁力搅拌器。

5.6.4 分析步骤

5.6.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 水溶解,用移液管分别加 5 mL 硝酸钠溶液和 5 mL 六次甲基四胺溶液,再加 5 mL 硝酸溶液,加水稀释至刻度,摇匀。

5.6.4.2 校准用氟标准溶液的制备

用移液管各移取 25 mL 氟标准溶液(5.6.2.5)和氟标准溶液(5.6.2.6),分别置于两个 50 mL 容量瓶中,用移液管加 5 mL 硝酸钠溶液和 5 mL 六次甲基四胺溶液,再加入 5 mL 硝酸溶液,调节溶液 pH 至 5~6,稀释至刻度,摇匀。分别转移到两个干燥塑料瓶中。

5.6.4.3 测定

开启数字式离子计,连接好电极,按方式键“MODE”直至显示“CONC”方式指示,调节仪器温度为室温。按照双标准置入法,用上述校准用氟标准溶液进行斜率校准和定位。

将试验溶液倒入塑料烧杯中,在搅拌状态下平衡 4 min 后,进行测定。

5.6.5 结果计算

游离氟含量以氟(F)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{\rho \times V \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- ρ ——测定试验溶液中氟离子浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V ——试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- 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 0.01%。

5.7 总氟含量的测定

5.7.1 方法提要

将试验溶液用事先经六甲基二硅醚饱和的高氯酸酸化,形成疏水性三甲基氟硅烷,扩散被碱性溶液吸收,在吸收液中水解出 F 离子,以氟离子选择性电极为测量电极,以饱和甘汞电极为参比电极,测定试验溶液中氟离子的浓度。

5.7.2 试剂

- 5.7.2.1 氢氧化钠溶液:4 g/L;
- 5.7.2.2 硝酸溶液:1+150;
- 5.7.2.3 高氯酸六甲基二硅醚饱和溶液;

将 100 mL 高氯酸溶液(1+3.3)倒入 175 mL 分液漏斗中,加入 50 mL 六甲基二硅醚,经剧烈摇动后,放置分层,下层即为高氯酸六甲基二硅醚饱和溶液。

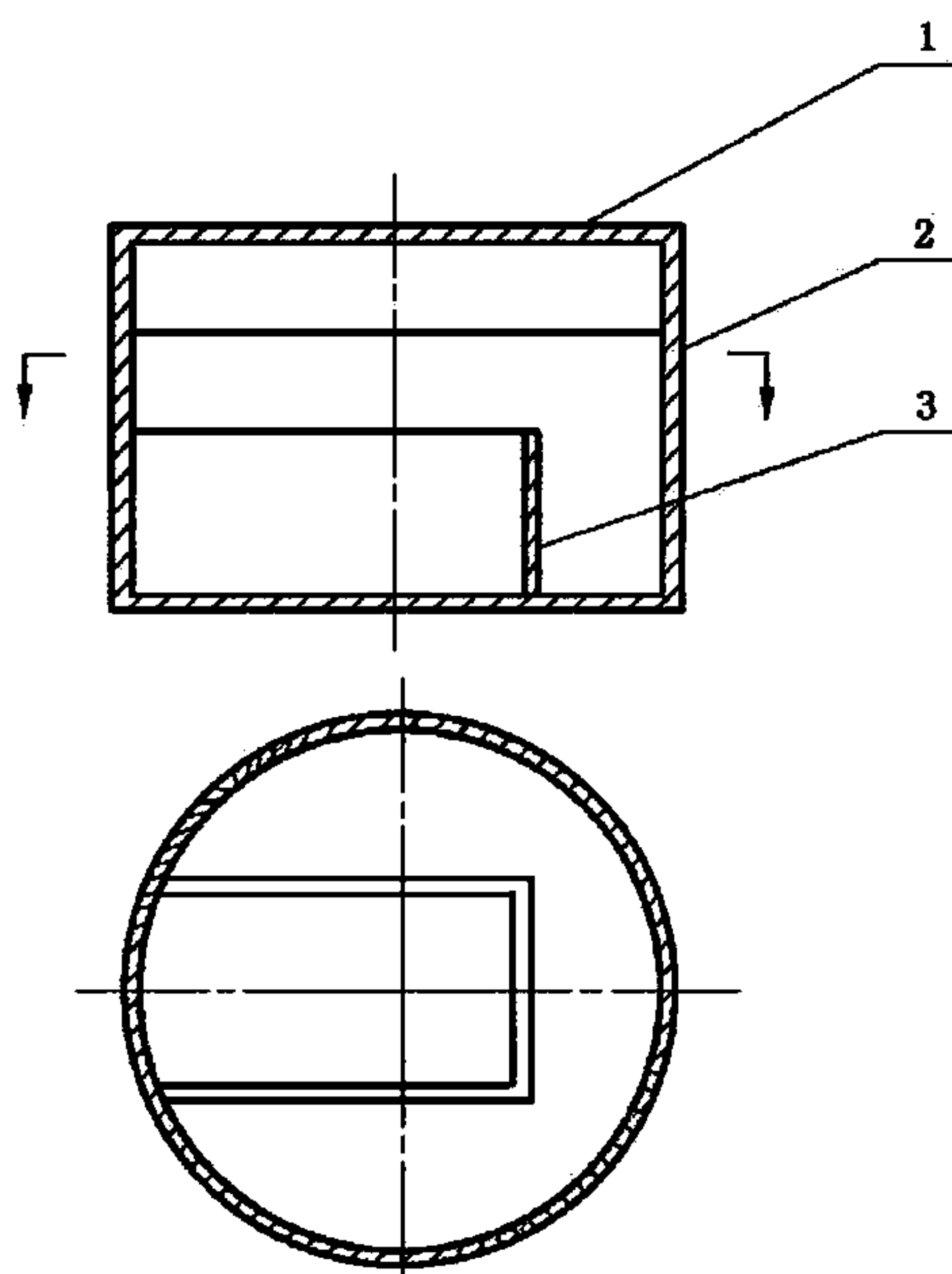
- 5.7.2.4 六次甲基四胺溶液:15 g/L。

5.7.3 仪器、设备

- 5.7.3.1 数字式离子计或酸度计:准确度±0.5%;
- 5.7.3.2 氟离子选择性电极;
- 5.7.3.3 甘汞电极;
- 5.7.3.4 磁力搅拌器;

5.7.3.5 扩散盒:用聚四氟乙烯或聚丙烯做成圆型(见图 1)。

- a) 扩散盒盖:φ110 mm×20 mm;
- b) 扩散盒: φ110 mm×60 mm;
- c) 吸收池:L×S×H=75 mm×50 mm×35 mm。



- 1——扩散盒盖;
- 2——扩散盒;
- 3——吸收池。

图 1 扩散盒

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,用水溶解,全部转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管移取 5 mL 试验溶液,置于扩散盒左侧(扩散盘应倾斜 30° 放置、分成三个小室)。用移液管移取 5 mL 氢氧化钠溶液,置于扩散盒中间室。取约 13 mL 高氯酸六甲基二硅醚饱和溶液放在扩散盒右侧。将扩散盒接口处抹上凡士林或真空脂,用盖盖严,密封。将扩散盒置于摆动仪上摇动 2 h(再放置 24 h)。

5.7.4.2 测定

开启数字式离子计,连接好电极,按方式键“MODE”直至显示“CONC”方式指示,调节仪器温度为室温。按照双标准置入法,用校准用氟标准溶液(5.6.4.2)进行斜率校准和定位。

将扩散盒打开,在中间室用移液管加 5 mL 六次甲基四胺缓冲液和 5 mL 硝酸溶液,调节溶液 pH 至 5~6,在搅拌状态下平衡 4 min 后,进行测定。

5.7.5 结果计算

总氟含量以氟(F)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{\rho \times V \times 10^{-3}}{m \times \frac{V_1}{V_2}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

ρ ——测定试验溶液中氟离子浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——扩散盒中间室内液体的总体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——扩散盒内试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——试验溶液的总体积的数值,单位为毫升(mL);

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%。

5.8 砷含量的测定

5.8.1 方法提要

同 GB/T 610—2008 中 4.1.1。

5.8.2 试剂

同 GB/T 610—2008 中第 3 章。

砷标准溶液:1 mL 溶液含有砷(As)0.001 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷标准溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.8.3 仪器

同 GB/T 610—2008 中 4.1.2。

5.8.4 分析步骤

准确称取 $1.0\text{ g}\pm 0.001\text{ g}$ 试样,置于 100 mL 烧杯中,加 50 mL 水,以下按 GB/T 610—2008 中 4.1.3“加 6 mL 盐酸……”进行操作。试验溶液所呈颜色不得深于标准。

标准是用移液管移取 2 mL 砷标准溶液,与试样同时同样处理。

5.9 重金属含量的测定

5.9.1 方法提要

在酸性介质中,试样中的重金属离子与硫化钠作用生成棕黄色,通过与标准比色液比较,确定试样中重金属的含量。

5.9.2 试剂

5.9.2.1 硝酸溶液:1+1;

5.9.2.2 氨水溶液:2+3;

5.9.2.3 冰乙酸溶液:1+2;

5.9.2.4 硫化钠溶液;

5.9.2.5 铅标准溶液:1 mL 溶液含有铅(Pb)0.01 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 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。

5.9.3 分析步骤

5.9.3.1 试验溶液的制备

准确称取 $1.0\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 水和 0.5 mL 硝酸溶液,用氨水溶液调节至 $\text{pH}\approx 5$ (用精密试纸检验)。

5.9.3.2 测定

将试验溶液全部转移至 50 mL 比色管中,加入 0.5 mL 乙酸溶液,加水至约 50 mL,加入 3 滴硫化钠溶液,摇匀,于暗处放置 10 min,与铅标准比色溶液比较。

标准比色溶液是用移液管移取 2 mL 铅标准溶液,与试样同时同样处理。

5.10 铅含量的测定

5.10.1 方法提要

试样经稀酸溶解后,注入原子吸收分光光度计(石墨炉)中,电热原子化后吸收 283.3 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与铅含量符合郎伯-比尔定律,与标准系列比较定量。

5.10.2 试剂

5.10.2.1 硝酸;

5.10.2.2 硝酸溶液:1+5;

5.10.2.3 硝酸溶液:3+97;

5.10.2.4 硝酸-高氯酸混合酸: $V(\text{HNO}_3) : V(\text{HClO}_4) = 4 : 1$;

5.10.2.5 铅标准溶液:1 mL 溶液含有铅(Pb)0.01 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 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。

5.10.2.6 铅标准使用液:

移取 1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 铅标准溶液(5.10.2.5)分别置于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5.10.2.3)稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含铅(Pb)分别为 0.000 1 mg、0.000 2 mg、0.000 4 mg。

5.10.2.7 水;符合 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

5.10.3 仪器、设备

5.10.3.1 所用玻璃仪器均需以硝酸溶液(5.10.2.2)浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净;

5.10.3.2 原子吸收分光光度计(附石墨炉及铅空心阴极灯)。

5.10.4 分析步骤

5.10.4.1 试验溶液的制备

称取试样 1.0 g,置于 10 mL 容量瓶中,加水和 0.2 mL 硝酸-高氯酸混合酸,用水稀释至刻度,摇匀。

5.10.4.2 空白试验溶液的制备

除不加试样外,其他操作与试验溶液的制备同时同样进行。

5.10.4.3 测定

根据各自仪器性能调至最佳状态。

标准曲线绘制:分别吸取上面配制的铅标准使用液注入石墨炉,测得其吸光值并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

试样测定:分别吸取试验溶液和空白试验溶液,注入石墨炉,测得其吸光值,代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中铅含量。

5.10.5 结果计算

铅以铅(Pb)的质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(c_1 - c_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c_1 ——试验溶液中铅的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——试验空白溶液中铅的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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 0.000 1%。

5.11 水不溶物含量测定

5.11.1 方法提要

用水溶解样品,通过玻璃砂坩埚将不溶物滤出,用水洗涤滤渣,烘干后可用天平称出不溶物的质量。

5.11.2 仪器、设备

5.11.2.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径为 5 μm ~15 μm ;

5.11.2.2 电热恒温干燥箱:温度可控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.11.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加 30 mL 热水 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌溶解。用已在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热干燥箱烘至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用热水洗涤水不溶物,每次用 20 mL 水,洗涤 5 次,置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中,干燥至质量恒定。

5.11.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_6 计,数值以 % 表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_2 ——玻璃砂坩埚和水不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——玻璃砂坩埚的质量的数值,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 0.01%。

5.12 pH 值的测定

5.12.1 方法提要

将玻璃电极和参比电极浸入试验溶液中,构成一原电池,其电位与溶液的 pH 值有关,通过测量原电池的电位即可得出溶液的 pH。

5.12.2 仪器、设备

酸度计:(带有玻璃电极、甘汞电极或复合电极)精度为 0.1 pH 单位。

5.12.3 分析步骤

准确称取 $2.0\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 水溶解,用已校正过的酸度计测定溶液的 pH 值。

5.13 干燥失量的测定

5.13.1 方法提要

在一定温度下干燥试样,以试样的质量减少,计算出干燥失量。

5.13.2 仪器

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

5.13.3 分析步骤

用已于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至质量恒定的称量瓶称取约 5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱中,干燥至质量恒定。

5.13.4 结果计算

干燥失量以质量分数 w_7 计,数值以 % 表示,按式(7)计算:

$$w_7 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料的质量的数值,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 0.01%。

6 检验规则

6.1 本标准要求中所列指标项目为出厂检验项目和型式检验项目。

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,在正常情况下每三个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,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) 停产又恢复生产;
- d) 与上次型式检验有较大差异;
- e) 合同规定。

6.1.2 出厂检验

要求中规定的单氟磷酸钠、结合氟、游离氟、总氟、pH值和干燥失量共六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单氟磷酸钠为一批,每批产品不得大于5 t。

6.3 按GB/T 6678中的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的中心垂直插入至料层深度的3/4处采样。将采出的样品混匀,用四分法缩分至不少于500 g。将样品分装于两个清洁、干燥密封的容器中,密封,并粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用,另一份保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.4 牙膏工业用单氟磷酸钠应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准规定进行检验,生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准要求。

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

7 标志、标签

7.1 牙膏工业用单氟磷酸钠包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、保质期、本标准编号及GB/T 191—2008中规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的牙膏工业用单氟磷酸钠都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、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 牙膏工业用单氟磷酸钠应用聚乙烯薄膜的双层袋作内包装,外包装为纸塑复合袋。每袋净重25 kg。内袋热合;外袋应牢固缝合。用户有特殊要求,供需协商。

8.2 牙膏工业用单氟磷酸钠在运输过程中,防止雨淋,包装不得破损。

8.3 牙膏工业用单氟磷酸钠贮存于干燥通风的库房内,并需有垫层,防止受潮。

8.4 牙膏工业用单氟磷酸钠在符合本标准包装、运输、贮存条件下,自生产之日起保质期为18个月。逾期应重新检验是否符合本标准要求。