

口腔清洁护理用品用钙磷硅类材料

1 范围

本文件规定了口腔清洁护理用品用钙磷硅类材料的术语和定义、分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和保质期。

本文件适用于口腔清洁护理用品用钙磷硅类材料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 23769-2009 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法

GB/T 23774-2009 无机化工产品白度测定的通用方法

GB/T 23957-2021 牙膏工业用轻质碳酸钙

GB/T 19587-2017 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 8372-2017 牙膏

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 7917.3 化妆品卫生化学标准检验方法 铅

GB/T 7917.2 化妆品卫生化学标准检验方法 砷

GB/T 7917.1 化妆品卫生化学标准检验方法 汞

GB/T 35828 化妆品中铬、砷、镉、锑、铅的测定 电感耦合等离子体质谱法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 1347 钠钙硅玻璃化学分析方法

GB/T 21114 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法

GB 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定

GB 5009.87-2016 食品安全国家标准 食品中磷的测定

YY/T 0964-2014 外科植入物 生物玻璃和玻璃陶瓷材料

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件

3.1 钙磷硅类材料 calcium phosphorus silicon materials

由钙、磷、硅等元素组成，具有生物活性、能够促进牙齿再矿化的磷硅酸盐基材料。

3.2 生物活性 bioactivity

钙磷硅类材料接触体液时释放离子，在材料表面形成碳酸羟基磷灰石层（矿化层）的特性。

注：以矿化层形成的时间为指标，时间越短，生物活性越强。

3.3 脱矿 demineralization

脱矿指牙齿的牙釉质在细菌利用糖类产酸的作用下，牙体组织内的钙、氟和磷离子大量脱离，造成组织脱矿，呈现出形态和颜色改变，通常限于釉质表面，主要表现为白垩色。

3.4 再矿化 remineralization

再矿化指将牙釉质表面失去的矿化离子回归于牙面，引导矿物沉积在受损的牙釉质上，一定程度的恢复牙釉质的结构和硬度。

4 产品分类

4.1 类型

本文件包含一下两种类型的钙磷硅类材料：致密型、多孔型。

4.2 说明

4.2.1 致密型：指通过不同工艺合成的结构致密的钙磷硅类材料。

4.2.2 多孔型：指通过不同工艺合成的具有疏松多孔结构的钙磷硅类材料。

4.3 产品种类

本标准中的钙磷硅类材料为以下种类：

类型	名称
A	磷硅酸钙
B	45S5
C	52S4.6
D	S53P4

A-D的化学组成（质量分数/%）

材料	磷硅酸钙	45S5	52S4.6	S53P4
SiO ₂	52.5-58	45	52	53
P ₂ O ₅	6-15	6	6	4
CaO	32.5-36	24.5	21	20
CaF ₂	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—
Na ₂ O	—	24.5	21	23

型号和产品类型的关系是什么？

两种类型的钙磷硅类材料：致密型、多孔型。此处的类型划分是以材料的物理结构来分类，产品种类：磷硅酸钙，45S5，52S4.6，S53P4，此处的种类划分是以材料的化学组成来分类，两种分类方式不同，互不影响，例如磷硅酸钙有致密型、多孔型两种，通过不同的制备工艺可以得到致密型的磷硅酸钙，也可以得到多孔型的磷硅酸钙。

各种类型及名称是否有通用性？

磷硅酸钙，45S5，52S4.6，S53P4 是不同的化学组成，属于不同的物质，彼此之间不具有通用性。

5 技术要求

5.1 感官要求、理化指标

感官要求、理化指标应符合表 1 的相关规定。

表 1 感官要求、理化指标

项目		要求	
		致密型	多孔型
感官要求	外观	白色粉末，无结粒，目测无杂质	
理化指标	pH（5%水分散体）	7.0~12.0	
	白度（WG）/（%）	≥	91
	105℃挥发物含量/（%）	≤	10
	含量（以干剂计）/（%）	≥	99
	细度（45μm 筛余物）/（%）	≤	2
	比表面积/（m ² /g）		1.5~20

	过硬颗粒	玻片无划痕
--	------	-------

5.2 卫生指标

卫生指标应符合表 2 的相关规定。

表 2 卫生指标

项目		要求	
		致密型	多孔型
微生物	菌落总数/(CFU/g) ≤	100	
	霉菌与酵母总数/(CFU/g) ≤	100	
	粪大肠杆菌群/g	不应检出	
	金黄色葡萄球菌/g	不应检出	
	绿脓杆菌/g	不应检出	
有害物质	铅(Pb) ≤	10	
	砷(As) ≤	2	
	汞(Hg) ≤	1	
	镉(Cd) ≤	5	

5.3 生物活性指标

生物活性指标应符合表 3 的相关规定。

表 3 生物活性指标

项目		要求	
		致密型	多孔型
生物活性	羟基磷灰石衍射峰的特征峰出现时间/d ≤	7	3
	碳酸化羟基磷灰石特征官能团吸收峰出现时间/d ≤	7	3

6 试验方法

6.1 外观

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目测法判定外观。

试样经视觉鉴定，应符合外观要求。

6.2 pH

6.2.1 试剂或材料

无二氧化碳的水

6.2.2 仪器设备

6.2.2.1 酸度计：分度值为 0.02，配有玻璃电极和饱和甘汞电极。

6.2.2.2 磁力搅拌器和搅拌子

6.2.3 试验步骤

称取 2.50 ± 0.01 g 试样，置于 100mL 烧杯中，加入 47.50 ± 0.01 g 无二氧化碳的水，充分搅拌 10min 后，以下按 GB/T 23769-2009 第 8 章进行测定。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.1

6.3 白度

按 GB/T 23774-2009 规定的方法进行测定。

6.4 105°C挥发物含量

按 GB/T 23957-2021 规定的方法进行测定。

6.5 含量

见附录 1

6.6 细度（45 μ m 筛余物）

按 GB/T 23957-2021 规定的方法进行测定。

6.7 比表面积

按 GB/T 19587-2017 规定的方法进行测定。

6.8 过硬颗粒

按 GB/T 8372-2017 规定的方法进行测定。

6.9 微生物

菌落总数的测定

按 GB/T 7918.2 的规定进行测定。

粪大肠杆菌群的测定

按 GB/T 7918.3 的规定进行测定。

绿脓杆菌的测定

按 GB/T 7918.4 的规定进行测定。

金黄色葡萄球菌的测定

按 GB/T 7918.5 的规定进行测定。

霉菌与酵母菌总数的测定

按 GB/T 23957-2021 的规定进行测定。

6.10 有害物质

铅 (Pb)

按 GB/T 7917.3 的规定进行测定。

砷 (As)

按 GB/T 7917.2 的规定进行测定。

汞 (Hg)

按 GB/T 7917.1 的规定进行测定。

镉 (Cd)

按 GB/T 35828 的规定进行测定。

6.11 羟基磷灰石衍射峰的特征峰出现时间

按 YY/T 0964-2014 附录 C 规定的方法进行测定。

6.12 碳酸化羟基磷灰石特征官能团吸收峰出现时间

按 YY/T 0964-2014 附录 C 规定的方法进行测定。

6.13 净含量

按照 JJF 1070 中规定的方法进行检测。

7 检验规则

7.1 组批、抽样和采样

7.1.1 组批

同一批投料，同一批规格产出、同级别生产环境和条件下的产品组成为一个批次。

7.1.2 抽样

净含量检验按照 JJF 1070 中的规定确定抽样数目，其他检验按 GB/T 6678 中的相关规定确定抽样数目。

7.1.3 采样

微生物检验用样的采样按无菌操作要求进行；其他检验用样将采样器斜插入采样单元料层的 3/4 处采取样品。采出的样品经混匀、缩分等制作步骤，按每份 500g 分装于两只清洁、干燥的磨塞瓶或塑料袋中，微生物检验用样的制样按无菌操作要求进行。样品容器应粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、生产批号、采样日期和采样者姓名。样品一份用于检验，另一份保存 3 个月备查。样品应置室温阴凉、干燥处密闭保存。

7.2 出厂检验

7.2.1 出厂检验由生产厂质检部门按照本文件规定进行，保证所有出厂产品符合本

文件要求，对每批产品出具检测报告并注明所采取的标准编号。

7.2.2 检验项目：感官要求、理化指标及菌落总数、霉菌和酵母菌总数。

7.3 型式检验

7.3.1 型式检验每年至少进行 1 次，有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品与老产品转厂生产的试制定型鉴定；
- b) 正常生产后，如原材料（含原材料供应商改变）、生产工艺、配方有重大改变，可能影响产品性能时；
- c) 产品停产半年以上，恢复生产时；
- d) 入库检验结果与上次型式检验结果有明显差异时；
- e) 国家质量监督管理机构提出进行型式检验要求时。

7.3.2 型式检验项目为本文件第 5 章规定的全部项目。

7.4 接收检验

顾客有权按照供需双方所签合同的有关条款及本文件的规定对所收到的产品进行验收。

7.5 判定规则

检验结构按 GB/T 8170 修约至规定位数，对照要求限定值确定检验的产品是否合格；检验结果如不符合要求，应重新自两倍的包装中采样复检，复检仍不符合要求时，则判定整批产品不合格。

7.6 仲裁

如交收双方对产品检验结果发生异议时，双方协商解决，必要时可共同选定仲裁机构按本文件规定检验仲裁。

8 标志、包装、运输、贮存、保质期

8.1 标志

按 GB/T 191 的规定执行。

8.2 包装

应用适宜的材质包装，保证包装牢固、防水、无泄漏；适合长途运输和贮存。

8.3 运输

产品运输过程中应避免雨淋、挤压、碰撞、应有防雨防油污措施，严谨与有毒、有害、有异味或可能产生不良影响的货物混运。

8.4 贮存

产品应贮存于干燥、通风良好的仓库中，堆放应离地、离墙 10cm 以上，且应防止阳光

直射，应有良好的防鼠防虫措施，严禁与有毒有害物品混存、防止污染。

8.5 保质期

在符合本文件规定的运输和贮存条件下，在密闭的原始容器内该产品的保质期为
24 个月。

附录 1

检测方法

第一法 化学分析法

依据 GB/T 1347《钠钙硅玻璃化学分析方法》进行检测

- (1) 按照标准要求进行试样制备；
- (2) 按照标准要求测试样品烧失量；
- (3) 按照标准要求选择适合的方法，测定二氧化硅、氧化钙、五氧化二磷的含量；
- (4) 对于含有其他元素的特殊型号依照标准中相应方法进行含量检测。

第二法 X 射线荧光光谱化学分析法

依据 GB/T 21114《耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法》进行检测

- (1) 按照要求进行样品制备；
- (2) 按照标准要求检测样品烧失量；
- (3) 试样熔制及玻璃片铸造；
- (4) 校正及元素含量检测；
- (5) 记录及结果计算。

定量分析

第一法 钙元素含量测试法

适用范围

适用于组成成分已知的样品，且组成成分中除硅酸盐基生物活性材料外其他组分无钙元素引入；以钙元素为标定测量硅酸盐基生物活性材料含量。

待测样品钙含量检测

依照 GB 5009.92-2016《食品安全国家标准 食品中钙的测定》中相关方法或其他等效方法测定样品中钙含量 (W_{Ca2})。

硅酸盐基生物活性材料中钙含量

根据生产商提供化学组成确定硅酸盐基生物活性材料钙含量，并换算为钙元素含量 (W_{Ca1})；或取原料样品，依照 (2) 中同等方法测定钙元素含量 (W_{Ca1})。

待测样品中硅酸盐基生物活性材料含量计算

样品中硅酸盐基生物活性材料含量 (W_R) 按如下公式计算

$$W_R = \frac{W_{Ca2}}{W_{Ca1}} * 100$$

w_R ——样品中硅酸盐基生物活性材料含量，%；

w_{Ca1} ——硅酸盐基生物活性材料中钙元素含量，%；

w_{Ca2} ——待测样品中钙元素含量，%；

结果表述

利用样品中钙含量与硅酸盐基生物活性材料钙含量比值，计算出样品中硅酸盐基生物活性材料含量，结果用百分比表示。

第二法 磷元素含量测试法

适用范围

适用于组成成分已知的样品，且组成成分中除硅酸盐基生物活性材料外其他组分无磷元素引入；以磷元素为标定测量硅酸盐基生物活性材料含量。

待测样品磷含量检测

依照 GB 5009.87-2016《食品安全国家标准 食品中磷的测定》中相关方法或其他等效方法测定样品中磷元素含量（ w_{P2} ）。

硅酸盐基生物活性材料中钙含量

根据生产商提供化学组成确定硅酸盐基生物活性材料磷含量，并换算为磷元素含量（ w_{P1} ），或取原料样品，依照（2）中同等方法测定磷元素含量（ w_{P1} ）。

含量计算

样品中硅酸盐基生物活性材料含量（ w_R ）按如下公式计算

$$w_R = \frac{w_{P2}}{w_{P1}} * 100$$

式中：

w_R ——样品中硅酸盐基生物活性材料含量，%；

w_{P1} ——硅酸盐基生物活性材料中磷元素含量，%；

w_{P2} ——待测样品中磷元素含量，%；

结果表述

利用样品中磷含量与硅酸盐基生物活性材料磷含量比值，计算出样品中硅酸盐基生物活性材料含量，结果用百分比表示。

第三法 二氧化硅含量测试法

适用范围

适用于组成成分已知的样品,且组成成分中除硅酸盐基生物活性材料外其他组分无硅元素引入;以二氧化硅含量为标定测量硅酸盐基生物活性材料含量。

待测样品二氧化硅含量检测

①烧失量的测定

称取一定量(m_1)试样(根据固含量预估,保证灼烧后残渣余量约为 1.0g),精确至 0.0001g。若试样为液态或半固态,则在 105℃进行干燥恒重;将固态试样或干燥后试样置于已恒量(两次灼烧称量的差值小于等于 0.0002g)的铂坩埚或瓷坩埚中盖上盖,并稍留缝隙,放入高温炉内,从低温升至 550℃,保温 1h,取出稍冷,即放入干燥器中,冷至室温,称量。重复灼烧(每次 15min),称量,直至恒量(当烧失量小于等于 1%时,2次灼烧称量的差值小于等于 0.0002g;当烧失量大于 1%时,2次灼烧称量的差值小于等于 0.0005g,即为恒量);测试完成后灼烧残渣保留,用于二氧化硅含量检测。

烧失量计算:

烧失量的质量分数($w_{L.O.I}$)按如下公式计算:

$$w_{L.O.I} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100$$

式中:

$w_{L.O.I}$ ——烧失量的质量分数, %;

m_1 ——试样质量,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后试样的质量,单位为克(g)。

②灼烧残渣二氧化硅含量测定

取①中灼烧残渣为检测样品,按照 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》中二氧化硅含量的检测方法或其他等效方法测试灼烧残渣中二氧化硅含量。

试样中硅酸盐基生物活性材料含量的计算

样品中硅酸盐基生物活性材料含量 (w_R) 按如下公式计算

$$w_R = \frac{w_{S2} * (1 - w_{L.O.I})}{w_{S1}} * 100$$

式中:

w_R ——样品中硅酸盐基生物活性材料含量, %;

$w_{L.O.I}$ ——样品烧失量的质量分数，%；

w_{s1} ——硅酸盐基生物活性材料中二氧化硅含量，%；

w_{s2} ——待测样品中二氧化硅含量，%；

注： w_{s1} 值参照生产商提供《产品技术说明书》等资料，或取原料样品依照 GB/T 1347-2008《钠钙硅玻璃化学分析方法》及等效方法测定二氧化硅含量。

结果表述

利用样品中二氧化硅含量与硅酸盐基生物活性材料中二氧化硅含量比值，计算出样品中硅酸盐基生物活性材料含量，结果用百分比表示。