

ICS 71.060.20
G 13
备案号:41850—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4532—2013

化妆品用氧化锌

Zinc oxide for cosmetic use

2013-10-17 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准主要起草单位：江苏省东泰精细化工有限责任公司、洛阳市蓝天化工厂、中海油天津化工研究设计院、山东邹平县汇苑化工厂、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：杨 运、黄利炫、弓创周、毛贯虹、张天壤。

化妆品用氧化锌

1 范围

本标准规定了化妆品用氧化锌的分型、要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于化妆品用氧化锌。该产品用于化妆品中,起增白、遮盖、吸收紫外线的作用,兼有除臭、抗菌的功能,是常用的广谱防晒剂。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 191—2008 包装储运图示标志

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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示方法和判定

GB/T 19587—2004 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

GB/T 21058—2007 无机化工产品中汞含量测定的通用方法 无火焰原子吸收光谱法

GB/T 23768—2009 无机化工产品 火焰原子吸收光谱法通则

GB/T 23947.2—2009 无机化工产品中砷含量测定的通用方法 砷斑法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分:标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分:试剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式:ZnO

相对分子质量:81.38(按2011年国际相对原子质量)

4 分型

化妆品用氧化锌分为两种型号:Ⅰ型(防晒),Ⅱ型(普通)。Ⅰ型分为两个规格:Ⅰ型-1(未经过表面处理),Ⅰ型-2(经过表面处理);Ⅱ型分为两个规格:Ⅱ型-1,Ⅱ型-2。

5 要求

5.1 外观:白色或微黄色微细粉末。

5.2 化妆品用氧化锌按本标准的试验方法检测应符合表1技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标			
	I 型		II 型	
	I 型-1	I 型-2	II 型-1	II 型-2
氧化锌(ZnO)w/%	≥ 99.0	85.0	99.8	95.0
干燥减量 w/%	≤ 0.8	—	—	0.8
水溶物 w/%	≤ 0.2	0.4	0.05	0.4
铅(Pb)w/%	≤ 0.001	0.001	0.001	0.001
汞(Hg)w/%	≤ 0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3
镉(Cd)w/%	≤ 0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3
砷(As)w/%	≤ 0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3
电镜平均粒径/nm	≤ 80	80	—	80
比表面积/(m ² /g)	≥ 15	30	—	40

6 试验方法

6.1 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性,操作时须小心谨慎!必要时,需在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。

6.2 一般规定

本标准所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和蒸馏水或 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品,在没有注明其它规定时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2 和 HG/T 3696.3 的规定制备。

6.3 外观判别

在自然光下,于白色衬底的表面皿或白瓷板上或烧杯中用目视法判定外观。

6.4 氧化锌含量测定

6.4.1 方法提要

试样用盐酸溶解后,在 pH≈4.5 条件下,用二甲酚橙作指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定锌离子,根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的消耗量,确定氧化锌的含量。

6.4.2 试剂

6.4.2.1 碘化钾。

6.4.2.2 氨水溶液:1+1。

6.4.2.3 盐酸溶液:1+1。

6.4.2.4 氟化钾溶液:200 g/L。

6.4.2.5 硫脲饱和溶液。

6.4.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈4.5)。

6.4.2.7 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:c(EDTA)≈0.05 mol/L。

6.4.2.8 二甲酚橙指示液:2 g/L。

6.4.3 分析步骤

称取约 0.13 g 试样,精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 锥形瓶中,加 2 mL 盐酸溶液,加热使试样全部溶解,冷却后加 50 mL 水、5 mL 氟化钾溶液、5 滴二甲酚橙指示液,摇匀。用氨水调节至试验溶液恰

成红色,加 10 mL 硫脲饱和溶液、20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、4 g 碘化钾,摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液呈亮黄色即为终点。

同时同样做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

6.4.4 结果计算

氧化锌含量以氧化锌(ZnO)的质量分数 w_1 计,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

c ——乙二胺四乙酸二钠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 ——氧化锌(ZnO)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=81.38$)。

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 0.3 %。

6.5 干燥减量测定

6.5.1 方法提要

试料在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定,根据试料干燥前后的质量确定干燥减量。

6.5.2 仪器、设备

6.5.2.1 称量瓶: $\phi 50\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。

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

6.5.3 分析步骤

用已于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下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,置于电热恒温干燥箱中,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至质量恒定。

6.5.4 结果计算

干燥减量以质量分数 w_2 计,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——干燥前试料和称量瓶质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后试料和称量瓶质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,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 0.03 %。

6.6 水溶物含量测定

6.6.1 方法提要

试样溶解于水中,经加热、搅拌、过滤后,取一定量的滤液蒸发,烘干至质量恒定,根据烘干后残留物的量,确定水溶物的含量。

6.6.2 仪器、设备

6.6.2.1 瓷蒸发皿:150 mL。

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

6.6.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 400 mL 烧杯中,用少量水润湿。加 200 mL 无二氧化碳的水,在不断搅拌下加热煮沸 5 min。迅速冷却至室温后,全部移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用中速定量滤纸干过滤,弃去最初的 20 mL 滤液。用移液管移取 100 mL 滤液,置于已在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至质量恒定的瓷蒸发皿中,在沸水浴上蒸发至干。移入电热恒温干燥箱,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥至质量恒定。

6.6.4 结果计算

水溶物含量以质量分数 w_3 计,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 - m_0}{m \times 100/250} \times 100\% \quad \text{..... (3)}$$

式中:

m_0 ——瓷蒸发皿质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——残留物和瓷蒸发皿质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,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 0.03 %。

6.7 铅含量测定

6.7.1 方法提要

见 GB/T 23768—2009 第 4 章。

6.7.2 试剂

6.7.2.1 盐酸溶液:1+1。

6.7.2.2 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.1 mg;

用移液管移取 10 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。

6.7.2.3 二级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.7.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有铅空心阴极灯。

6.7.4 分析步骤

6.7.4.1 试验溶液 A 的制备

称取约 50 g 试样,精确至 0.01 g。置于 250 mL 烧杯中。加少量水润湿,加 200 mL 盐酸溶液,加热使其全部溶解。转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A,用于铅、镉含量的测定。

6.7.4.2 空白溶液的制备

在 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 的盐酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

6.7.4.3 测定

用移液管各移取 50 mL 试验溶液 A,分别置于 4 个 100 mL 容量瓶中,再分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 铅标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。将仪器调至最佳工作状态,用空白试验溶液调零,测量吸光度。以铅质量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,将曲线反向延长与横坐标相交处,即为所测试验溶液中铅的质量。

6.7.5 结果计算

铅含量以铅(Pb)质量分数 w_4 计,按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times 50/500} \times 100\% \quad \text{..... (4)}$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅的质量的数值,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应大于 0.000 2 %。

6.8 汞含量测定

6.8.1 方法提要

试样经硫酸溶解后,酸性溶液中的离子状态的汞,经还原剂还原成原子态的元素汞蒸气,通过气流带出汞,在波长 253.7 nm 处,用原子吸收分光光度计测定其吸光度。

6.8.2 试剂

6.8.2.1 硫酸:优级纯。

6.8.2.2 汞标准溶液:1 mL 溶液含汞(Hg)0.001 mg;

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

6.8.2.3 二级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.8.2.4 其余同 GB/T 21058—2007 第 3.4 条。

6.8.3 仪器、设备

同 GB/T 21058—2007 第 3.5 条。

6.8.4 分析步骤

6.8.4.1 试验溶液的制备

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 烧杯中。加少量水润湿,加 25 mL 硫酸。搅拌使其全部溶解后,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.8.4.2 空白试验溶液的制备

在 100 mL 容量瓶中,加入 25 mL 的硫酸,用水稀释至刻度,摇匀。

6.8.4.3 标准曲线的绘制

打开仪器,并将仪器性能调至最佳状态,然后分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 汞标准溶液,置于仪器的汞蒸气发生器的还原瓶中,分别加入 1 mL 氯化亚锡溶液,并立即盖紧还原瓶,通入载气,从仪器读数显示最高点测得其吸收值。

从每个标准参比溶液的吸收值中减去标准空白溶液的吸收值,以汞的质量(mg)为横坐标,对应的吸收值为纵坐标绘制标准曲线。

6.8.4.4 测定

用移液管分别移取试验溶液和空白试验溶液各 10 mL,置于仪器的汞蒸气发生器的还原瓶中,以下按照 6.8.4.3,从“分别加入 1 mL 氯化亚锡溶液,……”开始进行操作,测得吸收值。从标准曲线上查出试验溶液和空白试验溶液的汞的质量。

6.8.5 结果计算

汞含量以汞(Hg)质量分数 w_5 计,按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times 10/100} \times 100 \% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——从标准曲线上查出的试验溶液中汞的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——从标准曲线上查出的空白试验溶液中汞的质量的数值,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应大于 0.000 05 %。

6.9 镉含量测定

6.9.1 方法提要

见 GB/T 23768—2009 第 4 章。

6.9.2 试剂

6.9.2.1 镉标准溶液:1 mL 溶液含镉(Cd)0.01 mg;

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

6.9.2.2 二级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.9.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有镉空心阴极灯。

6.9.4 分析步骤

用移液管各移取 50 mL 试验溶液 A(6.7.4.1)分别置于 4 个 100 mL 容量瓶中,再分别加入 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 镉标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。将仪器调至最佳工作状态,用空白试验溶液(6.7.4.2)调零,测量吸光度。以镉质量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,将曲线反向延长与横坐标相交处,即为所测试验溶液中镉的质量。

6.9.5 结果计算

镉含量以镉(Cd)质量分数 w_6 计,按公式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times 50/500} \times 100 \% \quad \text{..... (6)}$$

式中:

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

m ——试料(6.7.4.1)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应大于 0.000 05 %。

6.10 砷含量测定

6.10.1 方法提要

同 GB/T 23947.2—2009 中的第 3 章。

6.10.2 试剂

同 GB/T 23947.2—2009 中的第 6 章。

6.10.3 仪器、设备

同 GB/T 23947.2—2009 中的第 7 章。

6.10.4 分析步骤

称取 1.00 g ± 0.01 g 试样,置于锥形瓶或广口瓶中,用水稀释至约 60 mL。以下操作按 GB/T 23947.2—2009 第 8.2 条规定“加 6 mL 盐酸溶液……”进行测定。溴化汞试纸所呈砷斑颜色不得深于标准。

标准是用移液管移取 3 mL 砷标准溶液,与试样同时同样处理。

6.11 电镜平均粒径测定

6.11.1 试剂

乙醇溶液:1+1。

6.11.2 仪器

6.11.2.1 扫描电子显微镜。

6.11.2.2 超声波分散仪。

6.11.3 分析步骤

取适量试样,以乙醇溶液作溶剂,经超声波分散仪分散后,取 1 滴~2 滴于制样薄膜上,烘干后,置于扫描电子显微镜的样品台上,在约 10 万放大倍数下,选择颗粒明显、均匀和集中的区域,拍摄电子显微镜照片。在照片上用纳米标尺测量不少于 100 个颗粒中每个颗粒的长径和短径(可用计算机软件进行统计处理),取算术平均值。

6.11.4 结果计算

电镜平均粒径以 \bar{d} 计,数值以纳米(nm)表示,按公式(7)计算:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n (d_{1i} + d_{2i})}{2n} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

d_{1i} ——被测颗粒的长径的数值,单位为纳米(nm);

d_{2i} ——被测颗粒的短径的数值,单位为纳米(nm);

n ——被测颗粒的个数。

6.12 比表面积测定

称取适量试样,精确至 0.000 2 g,置于样品管中,在 70 ℃下脱气 4 h,置于比表面积测定仪上,按 GB/T 19587—2004 的规定进行测定,结果按 BET 方程计算。

7 检验规则

7.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

7.1.1 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,每六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) 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。

7.1.2 出厂检验

要求中规定的氧化锌含量、干燥减量、水溶物含量、铅含量、汞含量、镉含量、砷含量、比表面积共八项指标项目为出厂检验项目,应逐批检验。

7.2 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同一级别的化妆品用氧化锌为一批。每批产品不超过 2 t。

7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自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,保存时间根据生产企业需求确定。

7.4 生产厂应保证每批出厂的化妆品用氧化锌产品都符合本标准的要求。

7.5 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。

7.6 采用 GB/T 8170 规定修约值比较法判断检验结果是否符合本标准。

8 标志、标签

8.1 化妆品氧化锌包装袋上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、型号、规格、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、“怕晒”标志。

8.2 每批出厂的化妆品氧化锌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、型号、规格、净含量、批号或生产日期、保质期及本标准编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 化妆品用氧化锌内包装采用聚乙烯薄膜袋或铝塑复合薄膜袋,外包装采用纸箱、纸桶或塑料桶包装。每袋净含量 5 kg、10 kg 或 25 kg。也可根据用户要求的规格进行包装。

9.2 化妆品用氧化锌运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮和曝晒。严禁与碱类、酸类、有毒有害物品及其他污染物品混运。

9.3 化妆品用氧化锌应贮存于通风、阴凉、干燥的仓库内。严禁与碱类、酸类、有毒有害物品及其他污染物品混贮。

9.4 化妆品用氧化锌在符合本标准规定的包装、运输和贮存的条件下,自生产之日起保质期不少于 12 个月。
