

修订牙膏工业用单氟磷酸钠国家标准编制说明

(征求意见稿)

一、工作简况

(一) 任务来源

1、基本信息

根据国家标准化委员会国标委发[2021]19号《关于下达2021年推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求,在2023年1月完成《牙膏工业用单氟磷酸钠》国家标准的修订任务(计划编号为20212050-T-606)。技术归口单位是全国化学标准化技术委员会无机化工分会。

2、标准化对象简要情况

2.1 产品性质

单氟磷酸钠实际为偏磷酸钠与氟化钠的复盐。有十水产品和无水产品。本标准只涉及无水产品。

2.2 生产工艺

目前生产企业是采用六偏磷酸钠与氟化钠在高温炉熔融,经冷却制得。

2.3 产品用途

作为防龋剂、牙脱敏剂,防止牙齿变坏。同时单氟磷酸钠溶液能阻止黑釉菌、金色葡萄球菌、沙门氏菌、绿脓杆菌和卡它球菌的生长。

2.4 产量

目前牙膏工业用单氟磷酸钠的生产企业有几家,产量达到几万吨。主要生产企业:核工业理化工程研究院华核心技术开发公司、湖北兴发化工股份集团有限公司、文登市金叶实业有限公司化工厂等。

(二) 主要工作过程

1、起草阶段(2021.12~2022.5)

1.1 起草工作组

以中海油天津化工研究设计院有限公司为组织者联系各生产单位核工业理化工程研究院华核心技术开发公司、湖北兴发化工股份集团有限公司、文登市金叶实业有限公司化工厂等。

1.2 分工情况

天津院主要负责标准制修订工作总体协调,及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责提供试验方案、征集试验样品、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

起草单位接到上级部门下达的修订GB/T 24567—2009《牙膏工业用单氟磷酸钠》国家标准的计划后,首先查阅了国内外标准及有关技术资料,并向生产、使用单位发函,进行调查并广泛征求对标准修订工作的意见,在此基础上提出了文献小结。2021年12月19日网络召开了此项国家标准工作方案会,会上生产单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的名称、用途、指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论,提出了工作方案,并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

1.4 验证过程

起草工作组针对原标准提出参考美国药典(USP),增加离子色谱法测定主含量和氟离子含量;依据《化妆品安全技术规范》增设镉含量、汞含量的指标值。

2、标准征求意见阶段(2022.7)

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位提出标准草案征求意见稿及编制说明。于 2022 年 7 月向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

二、国家标准编制原则、标准体系和确定国家标准主要内容

（一）国家标准编制原则

- ① 贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规；
- ② 有利于合理开发和利用国家资源，推广科学技术成果；
- ③ 积极采用国际标准和国外先进标准，促进对外经济技术合作与对外贸易的发展；
- ④ 保障安全和人民的身体健康，保护环境；
- ⑤ 充分考虑使用要求，维护消费者的利益；
- ⑥ 技术先进、经济合理、安全可靠、协调配套。

（二）标准体系

牙膏工业用单氟磷酸钠产品在无机化工标准体系中的位置：

体系类目名称：专项化学品制造-口腔清洁用原材料制造；

体系类目编号：01-063-01-02-03-08；

体系编号：01-063-01-02-03-08-003。

（三）确定国家标准修订主要内容的论据

目前收集到与牙膏工业用单氟磷酸钠国外相关标准：美国药典（USP）单氟磷酸钠和我国的《化妆品安全技术规范》。因此本次修标在 GB/T 24567—2009《牙膏工业用单氟磷酸钠》的基础上，依据《化妆品安全技术规范》、参考美国药典（USP），结合我国目前实际生产及用户的实际使用情况及此次修标过程中验证数据情况进行修订。

1、指标项目及参数的确定

本次修标在保持原国家标准的基础上，结合我国目前实际生产及用户的实际使用情况进行修订。根据《化妆品安全技术规范》（2015）第一章概述中关于化妆品安全通用要求中表 2 化妆品中有害物质限制，增设了汞含量（不大于 1 mg/kg）和镉含量（不大于 5 mg/kg）。

2、检测方法

本次修订试验方法部分主要增加了离子色谱法测定主含量和氟离子（客户互认法）吸水量测定的分析方法。删除了砷含量的测定方法中的砷斑法测定，删除了铅含量的测定方法中的双硫脲比色法测定，新旧标准试验方法对比表详见附表 2。

2.1 结合氟含量、游离氟含量、单氟磷酸钠（以 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 计）含量的测定

原标准通过测定总氟和游离氟含量，将总氟含量减去游离氟含量即为结合氟。通过结合氟计算得到单氟磷酸钠含量。原化工行业标准测定总氟是采用氟离子选择电极法。样品溶液经高氯酸六甲基二硅铂和溶液酸化，然后用氢氧化钠溶液吸收，吸收液水解出氟离子，用氟离子选择电极进行测定。该方法测定时间长，但是准确、经典，原化工行业标准实施十几年得到用户的认同。09 版国标制定过程中已进行了加入回收试验验证，考核了该方法测量的准确度；对 10 批样品进行了重复测定，确定了精密度。本次标准修订仍采用氟离子选择电极法。

此次修订参考美国药典（USP）增设离子色谱法，由于我国没有单氟磷酸钠的标准样品，目前单氟磷酸钠生产单位和牙膏生产单位使用离子色谱法测定主含量使用的都为客户双方认可的单氟磷酸钠比对样品（极少有用 USP 试剂），但离子色谱法测定单氟磷酸根的耗时短、平行性更由于氟离子电极法，此次修订作为客户双方认可方法在标准列出并在标准表 1 中给出表注。

2.2 砷含量测定

原标准测定砷含量采用国家标准 GB/T 610.1《化学试剂 砷的测定方法 砷斑法》规定的砷斑法。该方法是通用方法，准确、简便、快速。本次标准制定仍采用砷斑法。该版本已更新，此次修订标准采用其新版 GB/T 610—2008 化学试剂 砷测定通用方法。

2.3 重金属含量测定

原化工行业标准测定重金属是采用硫化氢限量比色法，本次标准制定将硫化氢饱和溶液改为硫化钠溶液，减少硫化氢对空气的污染。限量比色法测定重金属方法简单、经典、准确。本标准仍采用该方法。

2.4 铅含量测定

原标准采用原子吸收分光光度计法（石墨炉），此次直接引用了《化妆品安全技术规范》（2015 年版）中的铅含量的石墨炉法。

2.5 水不溶物含量测定

原行业标准是采用重量法，将样品溶解在水中，经过玻璃砂坩埚过滤，称量水不溶物质量。此次不作修改。

2.6 pH 测定

原标准是测定样品 20g/L 水溶液。本次标准修订仍采用该方法。

2.7 干燥失量测定

原标准采用重量法：用已恒重的称量瓶称取一定量的样品，在 105℃～110℃电热干燥箱中烘至质量恒定，计算出干燥失量。本次标准修订仍采用该方法。

2.8 镉含量和汞含量

此次根据《化妆品安全技术规范》（2015 年版）增设镉含量和汞含量的指标，对应引用了其测定方法。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1、对重要性能指标的分析

本标准在 2009 版标准的基础上，结合目前实际生产和使用情况，做出了如下修改：①增加了镉含量（不大于 0.0005%）和汞含量（不大于 0.0001%）的指标要求。②增加了离子色谱法测定单氟磷酸钠含量和游离氟含量。③增加了氢化物原子荧光光度法测定砷含量，并列为仲裁法。④增加了镉含量、汞含量的测定方法。修改的内容经生产企业验证，符合实际生产情况。标准制定过程中收集的累积数据（见附表 4）与本次修订标准的指标要求相符合。

2、技术经济论证

全国牙膏工业用单氟磷酸钠产量大致稳定在 3 万吨/年。出口量约 10000 吨 /年。创汇 3000 万元。修订标准后，能够进一步规范国内牙膏工业用单氟磷酸钠的市场，特别是指导生产企业更加关注产品应

用性能，为提高产品品质，提升国际竞争力，扩大出口量都有积极的作用。

3、预期达到的经济效果

按照我国 14 亿人口计算，人均年消费牙膏约 4 支（400g），牙膏总需求量约 56 万吨/年，以 50%填充量计算，需要牙膏填料 28 万吨/年，牙膏工业用单氟磷酸钠潜在市场规模大致有 3.4 万吨/年。本次修订的内容主要是为了满足目前生产企业和市场的需求，修订后增强了标准的适用性，引导和促进行业健康发展。本标准的实施对保障市场正常秩序，促进社会经济发展，消除贸易技术壁垒，促进国际贸易开展起到积极地推动作用。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

目前没有收集到牙膏工业用单氟磷酸钠国外相关标准，只收集到部分生产单位的企业标准，因此本次修标在原国家标准 GB/T 24567—2009《牙膏工业用单氟磷酸钠》的基础上，结合我国目前实际生产及用户的实际使用情况及此次修标过程中验证数据情况进行修订。

此次修订在原国家标准的基础上，根据国内实际生产和用户实际使用情况进行修订，等级划分及指标设置合理，分析方法均采用经典、常用的分析方法，可操作性强，从而使结果更加稳定、精确、可靠。综上所述，本标准达到国内先进水平。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准作为推荐性国家标准。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。建议尽快发布实施本标准

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

表 1 单氟磷酸钠指标对比表

项 目	原化工行业标准	标准草案
单氟磷酸钠（以 Na ₂ PO ₃ F 计） w/% ≥	93.0	95.0
结合氟（以 F 计） w/% ≥	12.3	12.54
游离氟（以 F 计） w/% ≤	1.2	0.68
总氟（以 F 计） w/% ≥	12.7	13.0
砷（As） w/% ≤	0.0003	0.0002
重金属（以 Pb 计） w/% ≤	0.005	0.002
铅（Pb） w/% ≤	—	0.0002
水不溶物 w/% ≤	—	0.15
pH 值（20g/L 溶液）	6.5~8.0	6.5~8.0
干燥失量 w /% ≤	0.2	0.2

表 2 单氟磷酸钠试验方法对比表

项 目	原化工行业标准	标准草案
单氟磷酸钠（以 Na ₂ PO ₃ F 计） w/%	计算法	计算法
结合氟（以 F 计） w/%	计算法	计算法
游离氟（以 F 计） w/%	氟离子选择电极法	氟离子选择电极法
总氟（以 F 计） w/%	氟离子选择电极法	氟离子选择电极法
砷（As） w/%	砷斑法	砷斑法
重金属（以 Pb 计） w/%	比色法	比色法
铅（Pb） w/%	—	原子吸收法
水不溶物 w/%	—	重量法
pH 值（20g/L 溶液）	仪器法	仪器法
干燥失量 w /%	重量法	重量法