

T/CHYY

团 体 标 准

T/CHYY 006—2021

富有机硒微量元素肥质量标准

（征求意见稿）

2021 – XX – XX 发布

2021 – XX – XX 实施

巢湖市营养学会 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由巢湖市营养学会提出。

本文件由巢湖市营养学会归口。

本文件起草单位：巢湖市营养学会、安徽省膳硒食品有限公司、青岛绿田肥料有限公司、海城生物制造有限公司、大连东沃有机肥业有限公司、山东鼎仪肥业有限公司、昆山蓝宝肥业有限公司、浙江金乌有机肥料有限公司、龙溪生物有机肥有限公司、乾州生物有机肥有限公司、东辽天恩肥料有限公司、南通绿盛肥业有限公司、九江凤天生物肥料有限公司、青海乐中有机肥有限公司、沈阳美乐高禾肥业有限公司、河北高光肥业有限公司、烟台大成广源肥料有限公司、长春先奥生态肥业有限公司、天利缓释肥料（辽源）有限公司、启东方全生物肥料有限公司、中光丽水有机肥有限公司。

本文件主要起草人：周海涛、曲祥杰、单东海、程山、季大春、胡春福、刘相国、朱连珍、钱海超、吴全海、于东华、姜国栋、周谷红、李先兰、朱珍珍、彭伟、丛日辉、田海波、谭进、曹楠、葛卫东。

本文件首次发布。

富有机硒微量元素肥质量标准

1 范围

本文件规定了富有机硒微量元素肥质量标准的要求、试验方法、检验规则、标志、使用说明书、包装、运输、贮存。

本文件适用于中华人民共和国境内生产和销售的含有机硒成分的微量元素肥料。

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 191 包装储运图示标志

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8569 固体化学肥料包装

GB/T 9969 工业产品使用说明书 总则

GB 18382 肥料标识 内容和要求

NY/T 1972 水溶肥料钠、硒、硅含量的测定

NY/T 1973 水溶肥料水不溶物含量和pH值的测定

NY/T 1975 水溶肥料 游离氨基酸含量的测定

NY/T 1978 肥料汞、砷、镉、铅、铬含量的测定

NY/T 3036 肥料和土壤调理剂 水分含量、粒度、细度的测定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观

产品为固体粉末，无可见机械杂质。

4.2 成分指标

产品成分指标应符合表1要求。

表1 成分指标

项目		指标
总硒（以Se计）的质量分数，%	$\geq$	4
有机硒含量（占总硒的百分比），%	$\geq$	50
氨基酸的质量分数，%	$\geq$	10.0
pH值		3.0~9.0
水分的质量分数，%	$\leq$	3.0
水不溶物的质量分数，%	$\leq$	5.0
细度（1.00 mm试验筛通过率），%	$\geq$	80
有害元素	汞（Hg）含量，mg/kg	$\leq$ 5
	砷（As）含量，mg/kg	$\leq$ 10
	镉（Cd）含量，mg/kg	$\leq$ 10
	铅（Pb）含量，mg/kg	$\leq$ 50
	铬（Cr）含量，mg/kg	$\leq$ 50

5 试验方法

5.1 外观

自然光线下，目视检查。

5.2 总硒含量的测定

按本文件附录A的规定进行。

5.3 有机硒含量的测定

5.3.1 采用差减法，即总硒含量减去无机硒含量等于有机硒含量。

5.3.2 无机硒含量按 NY/T 1972 的规定进行。

5.4 氨基酸含量的测定

按NY/T 1975的规定进行。

5.5 pH值的测定

按NY/T 1973的规定进行。

5.6 水分的测定

按NY/T 3036的规定进行。

5.7 水不溶物含量的测定

按NY/T 1973的规定进行。

5.8 细度的测定

按NY/T 3036的规定执行。

5.9 有害元素的测定

按NY/T 1978的规定进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分出厂检验和型式检验。

6.2 检验项目

6.2.1 本产品应由生产厂的质量检验部门进行检验，所有出厂产品符合本文件的要求，每批出厂产品都应附有一定格式的质量证明书，内容包括：生产厂名称、厂址、产品名称、批号或生产日期、硒含量、氨基酸含量和本文件编号

6.2.2 出厂检验项目包括外观、有机硒含量、氨基酸含量、pH 值、水分、水不溶物、细度。

6.3 型式检验

6.3.1 型式检验项目包括本文件第 4 章全部项目。

6.3.2 当有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 更新关键生产工艺；
- b) 主要原料发生变化；
- c) 正常生产时，每半年进行一次检验；
- d) 停产一年以上又恢复生产时；
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- f) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时；
- g) 合同规定时。

6.4 组批

本产品按批检验，以一次投料生产的产品产量为一批。

6.5 采样

6.5.1 以整批产品的包装桶（袋）数作为总体的物料的单元数，固体或散装产品采样按 GB/T 6679 的规定执行。

6.5.2 固体产品从选取的包装袋中，用采样器斜插至袋深 3/4 处采样，每批产品采样总量不得少于 1 kg。

6.5.3 将采取的样品混匀后，分装于两个清洁干燥具有磨口的广口瓶或聚乙烯瓶中；密封贴上标签，并注明生产厂名称、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名，一瓶供检验用，另一瓶密封保存两个月，以备查用。

6.6 结果判定

6.6.1 检验结果按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 进行判定。

6.6.2 检验结果若有一项指标不符合本文件的要求时，应重新自两倍量的包装桶（袋）中采样检验。复检结果即使有一项指标不符合本文件要求时，则判整批产品为不合格。

6.6.3 使用单位有权按照本文件的规定，对所收到的产品进行检验，检验其指标是否符合本文件的要求。

7 标志、使用说明书

7.1 本产品包装箱（袋）上应印有明显牢固的标志，具体按 GB 18382 的要求执行，其中有机、硒含量、氨基酸含量应以质量分数标明。

7.2 产品符合第 4 章的所有要求，应在产品上体现“富有机硒”字样及标识。

7.3 本产品使用说明书的内容包括使用方法、肥效说明、贮存使用注意事项，编写应符合 GB/T 9969 的要求。

8 包装、运输和贮存

8.1 固体产品最小销售包装每袋（瓶）净含量应不低于 25 g；若进行分量包装，应标明其净含量；其余按 GB/T 8569 的规定执行。

8.2 本产品在运输过程中应防潮，防晒、防破裂，包装储运标志应符合 GB/T 191 的规定执行。

8.3 本产品应贮存在阴凉、通风、干燥的库房内。在符合规定的贮存环境下，保质期 24 个月。

附 录 A
(规范性)
总硒含量的测定

A.1 原理

将试样用混合酸消化,使硒化合物转化为无机硒 Se^{4+} ,在酸性条件下 Se^{4+} 与2,3-二氨基萘(2,3-Diaminonaphthalene,缩写为DAN)反应生成4,5-苯并苯硒脑(4,5-Benzo piaselenol),然后用环己烷萃取后上机测定。4,5-苯并苯硒脑在波长为376 nm的激发光作用下,发射波长为520 nm的荧光,测定其荧光强度,与标准系列比较定量。

A.2 试剂和材料

A.2.1 一般要求

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682—2008规定的二级水。

A.2.2 试剂

- A.2.2.1 盐酸(HCl):优级纯。
- A.2.2.2 环己烷(C_6H_{12}):色谱纯。
- A.2.2.3 2,3-二氨基素(DAN, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$)。
- A.2.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$)。
- A.2.2.5 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
- A.2.2.6 甲酚红($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$)。
- A.2.2.7 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):优级纯。

A.2.3 试剂的配制

- A.2.3.1 盐酸溶液(1%):量取5 mL 盐酸,用水稀释至500 mL,混匀。
- A.2.3.2 DAN 试剂(1 g/L):此试剂在暗室内配制。称取DAN 0.2 g 于一带盖锥形瓶中,加入盐酸溶液(1%) 200 mL,振摇约15 min 使其全部溶解。加入约40 mL 环己烷,继续振荡5 min。将此液倒入塞有玻璃棉(或脱脂棉)的分液漏斗中,待分层后滤去环己烷层,收集DAN 溶液层,反复用环己烷纯化直至环己烷中荧光降至最低时为止(约纯化5次~6次)。将纯化后的DAN 溶液储于棕色瓶中,加入约1 cm 厚的环己烷覆盖表层,于0℃~5℃保存。必要时在使用前再以环己烷纯化一次。

注:此试剂有一定毒性,使用本试剂的人员应注意防护。

- A.2.3.3 硝酸-高氯酸混合酸(9+1):将900 mL 硝酸与100 mL 高氯酸混匀。
- A.2.3.4 盐酸溶液(6 mol/L):量取50 mL 盐酸,缓慢加入40 mL 水中,冷却后用水定容至100 mL,混匀。
- A.2.3.5 氨水溶液(1+1):将5 mL 水与5 mL 氨水混匀。
- A.2.3.6 EDTA 混合液:
 - a) EDTA 溶液(0.2 mol/L):称取EDTA-2Na 37 g,加水并加热至完全溶解,冷却后用水稀释至500 mL;
 - b) 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取10 g 盐酸羟胺溶于水中,稀释至100 mL,混匀;

- c) 甲酚红指示剂 (0.2 g/L)：称取甲酚红 50 mg 溶于少量水中，加氨水溶液 (1+1) 1 滴，待完全溶解后加水稀释至 250 mL，混匀；
- d) 取 EDTA 溶液 (0.2 mol/L) 及盐酸羟胺溶液 (100 g/L) 各 50 mL，加甲酚红指示剂 (0.2 g/L) 5 mL，用水稀释至 1 L，混匀。

A. 2.3.7 盐酸溶液 (1+9)：量取 100 mL 盐酸，缓慢加入到 900 mL 水中，混匀。

A. 2.4 标准品

硒标准溶液：1 000 mg/L，或经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的硒标准溶液。

A. 2.5 标准溶液的制备

A. 2.5.1 硒标准中间液 (100 mg/L)：准确吸取 1.00 mL 硒标准溶液 (1 000 mg/L) 于 10 mL 容量瓶中，加盐酸溶液 (1%) 定容至刻度，混匀。

A. 2.5.2 硒标准使用液 (50.0 μg/L)：准确吸取硒标准中间液 (100 mg/L) 0.50 mL，用盐酸溶液 (1%) 定容至 1 000 mL，混匀。

A. 2.5.3 硒标准系列溶液：准确吸取硒标准使用液 (50.0 μg/L) 0 mL、0.200 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 4.00 mL，相当于含有硒的质量为 0 μg、0.0100 μg、0.0500 μg、0.100 μg 及 0.200 μg，加盐酸溶液 (1+9) 至 5 mL 后，加入 20 mL EDTA 混合液，用氨水溶液 (1+1) 及盐酸溶液 (1+9) 调至淡红橙色 (pH1.5~2.0)。以下步骤在暗室操作：加 DAN 试剂 (1 g/L) 3 mL，混匀后，置沸水浴中加热 5 min，取出冷却后，加环己烷 3 mL，振摇 4 min，将全部溶液移入分液漏斗，待分层后弃去水层，小心将环己烷层由分液漏斗上口倾入带盖试管中，勿使环己烷中混入水滴。环己烷中反应产物为 4,5-苯并苯硒脑，待测。

A. 3 仪器和设备

A. 3.1 荧光分光光度计。

A. 3.2 天平：感量 1 mg。

A. 3.3 粉碎机。

A. 3.4 电热板。

A. 3.5 水浴锅。

注：所有玻璃器皿均需硝酸溶液 (1+5) 浸泡过夜，用自来水反复冲洗，最后用水冲洗干净。

A. 4 分析步骤

A. 4.1 试样制备

将固体试样：粉碎，混匀，备用。

A. 4.2 试样消解

准确称取 0.5 g~3 g (精确至 0.001 g) 固体试样，或准确吸取液体试样 1.00 mL~5.00 mL，置于锥形瓶中，加 10 mL 硝酸-高氯酸混合酸 (9+1) 及几粒玻璃珠，盖上表面皿冷消化过夜。次日于电热板上加热，并及时补加硝酸。当溶液变为清亮无色并伴有白烟产生时，再继续加热至剩余体积 2 mL 左右，切不可蒸干，冷却后再加 5 mL 盐酸溶液 (6 mol/L)，继续加热至溶液变为清亮无色并伴有白烟出现，再继续加热至剩余体积 2 mL 左右，冷却。同时做试剂空白。

A.4.3 测定

A.4.3.1 仪器参考条件

根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为：激发光波长376 nm、发射光波长520 nm。

A.4.3.2 标准曲线的制作

将硒标准系列溶液按质量由低到高的顺序分别上机测定4, 5-苯并苯硒脑的荧光强度。以质量为横坐标，荧光强度为纵坐标，制作标准曲线。

A.4.3.3 试样溶液的测定

将A.4.2消化后的试样溶液以及空白溶液加盐酸溶液（1+9）至5 mL后，加入20 mL EDTA混合液，用氨水溶液（1+1）及盐酸溶液（1+9）调至淡红橙色（pH1.5~2.0）。以下步骤在暗室操作：加DAN试剂（1 g/L）3 mL，混匀后，置沸水浴中加热5 min，取出冷却后，加环己烷3 mL，振摇4 min，将全部溶液移入分液漏斗，待分层后弃去水层，小心将环己烷层由分液漏斗上口倾入带盖试管中，勿使环己烷中混入水滴，待测。

A.5 分析结果的表述

A.5.1 试样硒的含量按式（A.1）计算：

$$X = \frac{m_1}{F_1 - F_0} \times \frac{F_2 - F_0}{m} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

X ——试样中硒含量，单位为毫克每千克或毫克每升（mg/kg或mg/L）；

m_1 ——试样管中硒的质量，单位为微克（ μg ）；

F_1 ——标准管硒荧光读数；

F_0 ——空白管荧光读数；

F_2 ——试样管荧光读数；

m ——试样称样量或移取体积，单位为克或毫升（g或mL）。

A.5.2 当硒含量 ≥ 1.00 mg/kg（或mg/L）时，计算结果保留三位有效数字；当硒含量 < 1.00 mg/kg（或mg/L）时，计算结果保留两位有效数字。

A.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

A.7 其他

当称样量为1 g（或1mL）时，方法的检出限为0.01 mg/kg（或0.01 mg/L），定量限为0.03 mg/kg（或0.03 mg/L）。