

# РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

## DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

Статья поступила в редакцию 21.01.2015,  
доработана 05.03.2015

УДК 006.9:53.089.68: 543.24

### СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ГЛИЦИНА (СГ СО УНИИМ)

Крашенинина М.П., Неудачина Л.К., Сергеева А.С., Собина Е.П.

*Представлены подходы по разработке стандартного образца состава глицина с аттестованными значениями массовых долей азота и основного вещества ГСО 10272–2013. Разработанный стандартный образец предназначен для испытаний, поверки (калибровки) и градуировки средств измерений массовой доли азота, основанных на различных физико-химических методах, а также для контроля погрешности методик измерений. ГСО 10272–2013 будет использован в качестве объекта для проведения ключевых сличений в 2015 году.*

**Ключевые слова:** стандартные образцы, эталоны, титриметрический метод.

✓ **Ссылка при цитировании:** Создание стандартного образца состава глицина (СГ СО УНИИМ) / М.П. Крашенинина [и др.] // Стандартные образцы. 2015. № 1. С. 23–33.

#### Авторы:

##### КРАШЕНИНИНА М.П.

Научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения физико-химических измерений ФГУП «УНИИМ»

Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Тел.: 8 (343) 350-60-63

E-mail: krasheninina\_m@uniim.ru

##### НЕУДАЧИНА Л.К.

Заведующая кафедрой аналитической химии Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51

Тел.: 8 (343) 261-75-53

E-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru

##### СЕРГЕВА А.С.

Научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения физико-химических измерений ФГУП «УНИИМ», канд. хим. наук

Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Тел.: (343) 350-60-63

E-mail: sergeevaas@uniim.ru

##### СОБИНА Е.П.

Заведующий лабораторией обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ», канд. хим. наук

Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Тел.: (343) 217-29-25

E-mail: sobina\_egor@uniim.ru

## Введение

Массовая доля азота является важнейшим показателем качества большого ряда веществ и материалов. К ним могут быть отнесены большинство пищевых продуктов и продовольственного сырья, руды, а также ряд других объектов.

Наиболее распространенным, точным и надежным методом определения содержания азота является титриметрический метод измерений по Кьельдалю [1–3]. Метод регламентирован во множестве нормативных документов ранга национальных и межгосударственных стандартов, распространяющихся на различные объекты. К недостаткам метода Кьельдаля относятся трудоемкость и продолжительность процесса измерения, использование агрессивных реагентов (концентрированная серная кислота и щелочь). В связи с этим в последнее время наблюдается постоянный рост внедрения в практику испытательных лабораторий автоматических анализаторов азота, основанных на различных физико-химических методах: метод Дюма [4, 5], фотометрия [6], спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК-спектроскопия) [7, 8]. Применение анализаторов позволяет упростить и существенно ускорить процедуру определения содержания азота, но требует проведения обязательной процедуры градуировки с использованием стандартных образцов (СО), аттестованных на содержание азота.

Ввиду огромной номенклатуры анализируемых веществ и материалов задача создания матричных СО, предназначенных для контроля результатов измерений характеристик конкретной продукции по строго регламентированным методам, представляется невыполнимой. В связи с этим актуальной является разработка универсального СО, аттестованное значение в котором не зависит от применяемого метода измерений. Перспективным материалом для создания такого СО является высокочистый реактив аминокислоты (далее – глицин). Данный реактив обладает улучшен-

ными характеристиками однородности и стабильности по сравнению с матричными веществами.

Настоящая работа посвящена созданию СО состава глицина с аттестованными значениями основного вещества для метрологического обеспечения методик и средств измерений массовой доли азота и массовой доли.

## Выбор и предварительные исследования материала стандартного образца

**Глицин** (синонимы – аминокислота, аминокислота) представляет собой простейшую алифатическую аминокислоту, единственную аминокислоту, не имеющую оптических изомеров. Структурная формула глицина представлена на рис. 1.

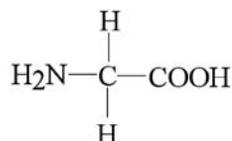


Рис. 1. Структурная формула глицина

Глицин представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, не растворимый в большинстве органических растворителей. Температура плавления глицина составляет 292 °С. Молекулярная масса – 75,07 г/моль, плотность – 1,607 г/см<sup>3</sup>. Теоретическое значение массовой доли азота в глицине составляет 18,66 % [9].

С целью выбора материала СО, обладающего наилучшими метрологическими характеристиками, было проведено по пять параллельных измерений ( $n = 5$ ) массовой доли основного вещества в трех реактивах различных производителей. Характеристики исследуемых реактивов и результаты измерений представлены в табл. 1.

Результаты сравнения экспериментальных данных с использованием  $F$ -критерия Фишера и  $G$ -критерия

Таблица 1

Характеристики материалов – кандидатов для изготовления СО

Производитель	Данные, указанные в паспорте на реактив			Результаты измерений	
	Фасовка, кг	Срок годности, год	Массовая доля основного вещества, %	Массовая доля основного вещества, %	Относительное среднее квадратическое отклонение ( $n = 5$ ), %
MERCK	0,1	5	>99,7	99,90	0,36
SIGMA ALDRICH	0,1	3	≥98,5	99,83	0,43
FLUKA	1,0	2	99,9	99,98	0,34

Кохрена показали, что дисперсии однородны, результаты равнозначны, между ними нет значимой систематической погрешности, выборки принадлежат одной генеральной совокупности, их можно объединять и совместно обрабатывать, то есть любой из представленных реактивов может выступать как материал разрабатываемого СО. Однако для испытаний в целях утверждения типа и выпуска первой партии в качестве реактива для изготовления материала СО был выбран глицин, выпускаемый фирмой MERCK, так как он имеет наибольший срок годности.

Известно [10], что одним из мешающих факторов при разработке и испытаниях СО является поглощенная из воздуха вода. Поэтому для предотвращения влияния на аттестованные значения остаточной влаги пробы глицина перед расфасовкой высушивали. Для выбора параметров высушивания материала СО были снята кривая сушки глицина при температуре  $(105 \pm 2)$  °С и массе навески 5 г с использованием эталонной установки на основе воздушно-тепловой сушки Государственного первичного эталона массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 (далее – ГЭТ 173–2013) [11]. Проба при выполнении измерений была размещена на подвесе в сушильном шкафу, обеспечивающем воздухообмена до 5 объемов в час, подвес закреплен под

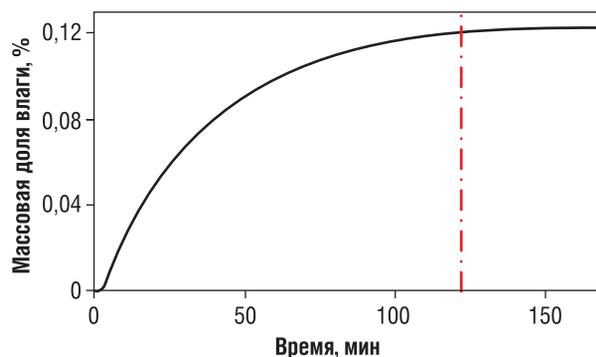


Рис. 2. Кривая сушки глицина. Вертикальной пунктирной линией обозначено время достижения постоянной массы

аналитическими весами, ежесекундно передающими результаты взвешивания на компьютер. Полученные результаты представлены на рис. 2.

На основании полученной кривой сушки установлено время предварительного высушивания материала СО перед расфасовкой, равное 2 часа.

Для того чтобы проверить, что глицин не подвергается разрушению во время сушки при установленных выше параметрах, были сняты ИК-спектры проб глицина до и после высушивания (рис. 3). Измерения проводили на ИК-Фурье-спектрометре NICOLET 6700 фирмы

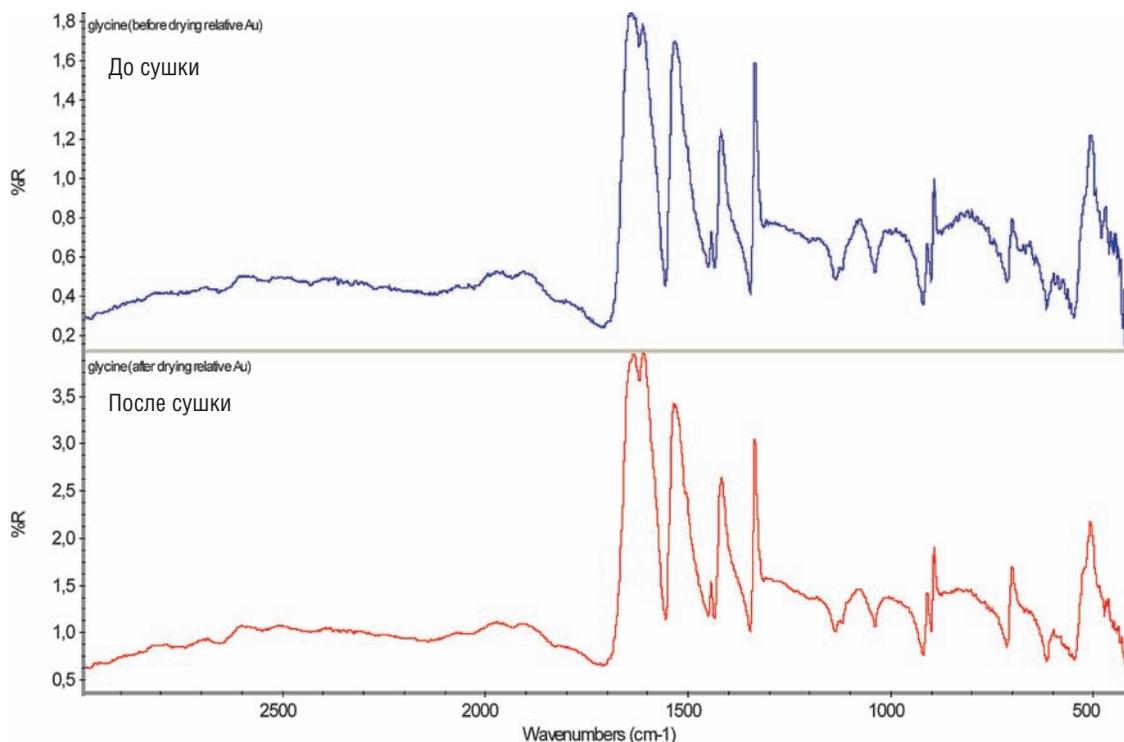


Рис. 3. ИК-спектры проб глицина. Верхний спектр соответствует исходному материалу, нижний – материалу после высушивания при  $(105 \pm 2)$  °С в течение 2 часов

Thermo Fisher Scientific (США) в диапазоне длин волн от 3000 до 400 см<sup>-1</sup>.

Спектры исходного и высушенного материала являются идентичными, следовательно, материал не подвергается разрушению при высушивании, и параметры сушки выбраны верно.

Для проведения дальнейших исследований предварительно высушенный реактив глицина, выпускаемый фирмой MERCK, был расфасован по 5 г в стеклянные баночки из темного стекла, снабженные герметичными винтовыми крышками. Баночки дополнительно запаивали во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

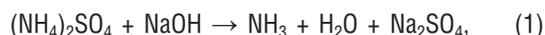
### Определение аттестованных значений стандартного образца и оценивание стандартной неопределенности от способа определения аттестованных значений

Для определения метрологических характеристик СО состава глицина был использован Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой молярной концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа (далее – ГВЭТ 176-1-2010) [12], который прослеживается к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013 (далее – ГЭТ 176-2013). ГЭТ 176-2013 успешно подтверждает свои измерительные возможности путем регулярного участия в международных сличениях (CCQM-K34.2 [1313]) и имеет строчки калибровочных и измерительных возможностей в базе данных Международного бюро мер и весов (МБМВ).

ГВЭТ 176-1-2010 позволяет проводить измерения массовой доли азота и массовой доли основного вещества путем кислотно-основного титрования по методу Кьельдаля. Кроме того, массовая доля основного вещества может быть определена методом неводного титрования в ледяной уксусной кислоте. Для выбора наиболее подходящего метода измерения массовой доли основного вещества проводили предварительную оценку метрологических характеристик методик измерений.

Метод Кьельдаля основан на минерализации органического вещества пробы продукта концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора с образованием серноокислого аммония, переведении его в аммиак, отгонке последнего в раствор борной кислоты, количественном учете аммиака титриметрическим мето-

дом и расчете массовой доли азота и массовой доли основного вещества в анализируемой пробе [1]. В ходе анализа протекают следующие реакции:



Массовую долю азота и основного вещества в испытуемой пробе вычисляют по формуле:

$$W = \frac{(V(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})) \cdot C(\text{HCl}) \cdot M}{m_{\text{нав}} \cdot 10}, \quad (4)$$

где  $V(\text{HCl})$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование испытуемого раствора, см<sup>3</sup>;

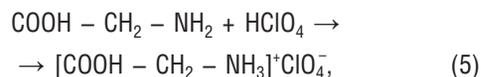
$V_1(\text{HCl})$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;

$C(\text{HCl})$  – молярная концентрация соляной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;

$M$  – атомная масса азота или молярная масса глицина, г/моль;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески, г.

Метод титрования в неводной среде основан на способности азотсодержащих органических соединений, обладающих слабыми основными свойствами в водной среде, проявлять сильные основные свойства в среде органических растворителей. Метод заключается в титровании азотсодержащих органических соединений в среде ледяной уксусной кислоты раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте [14]. В ходе анализа протекает следующая реакция:



Массовую долю основного вещества вычисляют по формуле:

$$W = \frac{C(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4) \cdot M}{10 \cdot m_{\text{нав}}}, \quad (6)$$

$C(\text{HClO}_4)$  – молярная концентрация хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, г/моль;

$V(\text{HClO}_4)$  – объем раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$M$  – молярная масса глицина, г/моль;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески, г;

Схема метрологической прослеживаемости результатов измерений массовой доли азота и основного вещества в глицине по методу Кьельдаля, массовой доли основного вещества в глицине по методу неводного титрования представлена на рис. 4.



Рис. 4. Схема метрологической прослеживаемости

Характеристики неопределенности в относительной форме результатов измерений массовой доли азота и основного вещества в глицине по методу Кьельдаля и массовой доли основного вещества в глицине по методу неводного титрования, рассчитанные с учетом положений [15], представлены в табл. 2.

Основные вклады в бюджет неопределенности результатов определения основного вещества в глицине для каждого метода представлены на рис. 5. Источники неопределенности измерений массовой доли азота и массовой доли основного вещества по типу В, исходя из уравнения (4) и (6), обусловлены измерениями: массы навески, объема раствора титранта ( $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$ ), атомной или молекулярной массы, неопределенностью определения конечной точки эквивалентности, а также концентрации титранта ( $\text{HCl}$  или  $\text{HClO}_4$ ).

Как видно из табл. 2, методика определения основного вещества, основанная на титровании в неводной среде, имеет более высокую точность по сравнению с методикой, основанной на методе Кьельдаля, поэтому она была выбрана для оценки аттестованного значения массовой доли основного вещества в СО состава глицина.

Таблица 2  
Оценивание характеристик неопределенности методик измерения массовой доли азота и основного вещества

Аттестуемая характеристика	Метод измерений	$W$ , %	$u_A$ , %	$u_B$ , %	$u_{char}$ , %
Массовая доля азота	Метод Кьельдаля	18,64	0,033	0,048	0,059
Массовая доля основного вещества		99,90	0,179	0,258	0,314
Массовая доля основного вещества	Неводное титрование	99,89	0,124	0,206	0,240

Обозначения в таблице:

$W$  – аттестованное значение, %;

$u_A$  – стандартная неопределенность типа А, %;

$u_B$  – стандартная неопределенность типа В, %;

$u_{char}$  – стандартная неопределенность от способа характеристики, %.

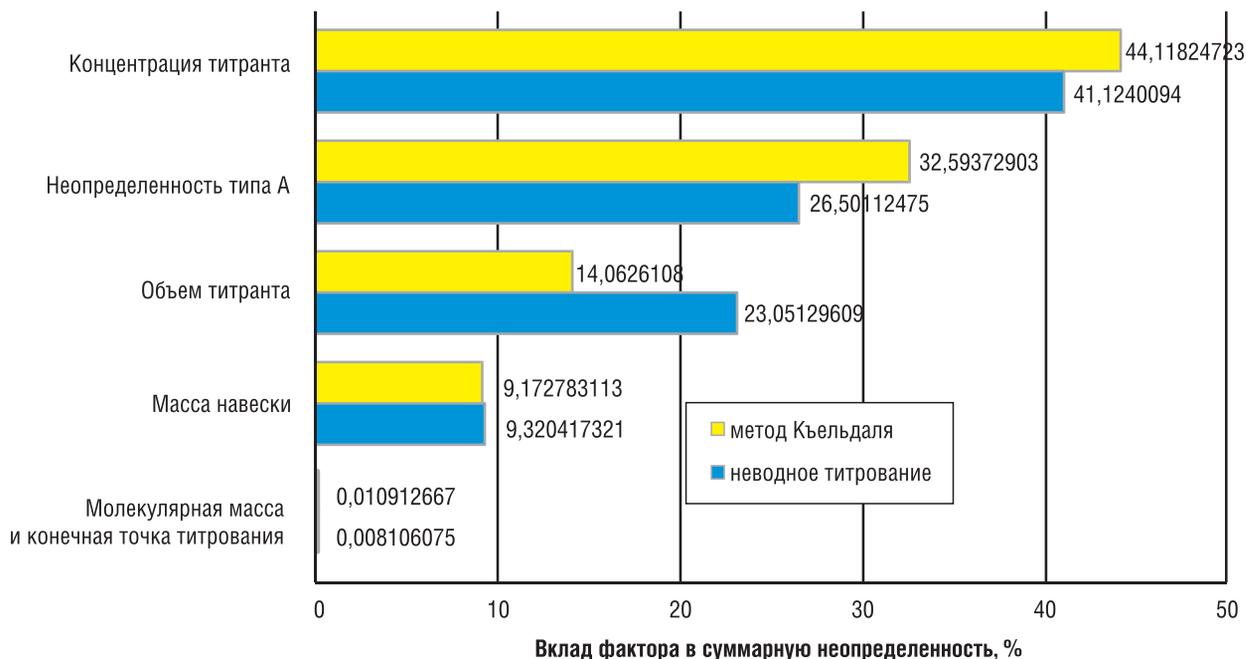


Рис. 5. Вклады в неопределенность при определении массовой доли основного вещества методами Кельдаля и неводного титрования

Для определения аттестованного значения массовой доли азота использовали шесть экземпляров с материалом С0, случайно отобранных от всей партии, для каждого из которых проводили пять параллельных измерений массовой доли азота методом Кельдаля. Аттестованное значение рассчитывали по формуле:

$$W_A = \frac{\sum_{n=1}^N W_n}{N}, \quad (7)$$

где  $W_n$  – среднее значение аттестуемой характеристики в пробе, отобранной от  $i$ -го экземпляра;

$N$  – число отобранных экземпляров.

Аттестованное значение массовой доли основного вещества рассчитывали по формуле (8), используя результаты измерений трех проб в пяти параллелях методом неводного титрования. Результаты определения аттестованных значений С0 глицина представлены в табл. 2.

### Исследование однородности материала стандартного образца

Оценивание однородности материала С0 по показателю «массовая доля азота» проводили одновременно с определением аттестованного значения. Использовали шесть экземпляров с материалом С0. Обработку

результатов измерений осуществляли по схеме однофакторного дисперсионного анализа с учетом положений РМГ-53 [16]. Результаты оценивания однородности материала С0 представлены в табл. 3.

### Исследование стабильности материала стандартного образца

Для исследования долговременной стабильности и установления срока годности С0 по показателю «массовая доля азота» использовали метод ускоренного старения с учетом положений РМГ 93 [17] и Р. 50.2.031 [18].

Аминокислота, являясь гетерофункциональным соединением, имеет две функциональные группы и способна к химическим взаимодействиям по обеим из них, то есть может проявлять как кислотные, так и основные свойства. Поскольку скорость химических реакций в зависимости от температуры должна подчиняться уравнению Вант-Гоффа [17], применение метода ускоренного старения для изучения стабильности характеристик С0 в данном случае является обоснованным.

Для проведения исследования стабильности методом изохронного старения отбирали 4 экземпляра с материалом С0 и помещали в сушильный шкаф FED 53 (Binder, Германия) для «старения» при температуре 90 °С в соответствии с режимами по табл. 4. Для расчета

Таблица 3  
Результаты оценивания однородности

Номер пробы $n$ ( $N = 6$ проб)	Номер измерения $j$ ( $J = 5$ )					Средний результат, $W_n$	Размах, $R_n$
	1	2	3	4	5		
	Массовая доля азота, %						
1	18,56	18,64	18,60	18,65	18,76	18,641	0,20
2	18,63	18,76	18,67	18,64	18,59	18,657	0,17
3	18,66	18,68	18,70	18,72	18,55	18,663	0,18
4	18,60	18,74	18,56	18,59	18,68	18,634	0,18
5	18,64	18,71	18,54	18,58	18,62	18,617	0,17
6	18,70	18,55	18,55	18,67	18,68	18,632	0,15
Средний размах результатов наблюдений, $\bar{R}$ , %							0,175
Квадрат стандартного отклонения средних результатов по пробам, $SS_e$							0,00029
Стандартное отклонение результатов измерений, $S_e$							0,075
Стандартная неопределенность от неоднородности, $u_h$ , %							0,025

времени старения использовали уравнение Вант-Гоффа [17]. Период исследования стабильности составил 137 часов при температуре 90 °С, что соответствует 24 месяцам при температуре 20 °С.

Результаты оценивания долговременной стабильности материала СО представлены в табл. 5.

В результате проведенных исследований установлен срок годности СО состава глицина, равный двум годам.

Для подтверждения стабильности СО в условиях транспортировки проведены исследования кратковременной стабильности в течение времени, необходимого и достаточного для доставки СО по России и СНГ, используя услуги экспресс-почты. С этой целью пробы материала СО выдерживали в течение 14 дней в условиях максимально возможного при транспортировке разброса значений относительной влажности и температуры окружающего воздуха. Моделирование крайних

Таблица 4  
План эксперимента по исследованию стабильности материала СО

Время выдержки материала в сушильном шкафу, ч	Температура в сушильном шкафу, °С	Время, рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа (83)	
		час	год
34,2	90	4380	0,5
68,4	90	8760	1,0
102,7	90	13140	1,5
136,9	90	17520	2,0

Таблица 5  
Результаты оценивания долговременной стабильности

Характеристика	Номер измерения			
	1	2	3	4
Массовая доля азота, %	18,641	18,659	18,621	18,639
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, $u_{l,stab}$ , %				0,0007

значений условий окружающего воздуха осуществляли в термостате и климатической камере. Результаты оценивания долговременной стабильности материала СО представлены в табл. 6.

Результаты оценивания кратковременной стабильности подтвердили возможность доставки СО при температуре окружающего воздуха от минус 15 °С до плюс 40 °С и относительной влажности не более 80 % при условии обеспечения сохранности упаковки СО. Срок транспортировки составляет не более 14 дней.

### Метрологические характеристики стандартного образца

При расчетах расширенной неопределенности аттестованного значения СО глицина были учтены следующие составляющие: неопределенность от способа

Таблица 6  
Результаты оценивания кратковременной стабильности

Относительная влажность $\varphi$ и температура $T$ в климатической камере (термостате)	$T = (-15 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , $\varphi = (40 \pm 5) \%$	$T = (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , $\varphi = (10 \pm 5) \%$	$T = (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , $\varphi = (80 \pm 5) \%$
Массовая доля азота, %	18,643	18,634	18,648
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, $u_{sh,stab}$ , %			0,0042

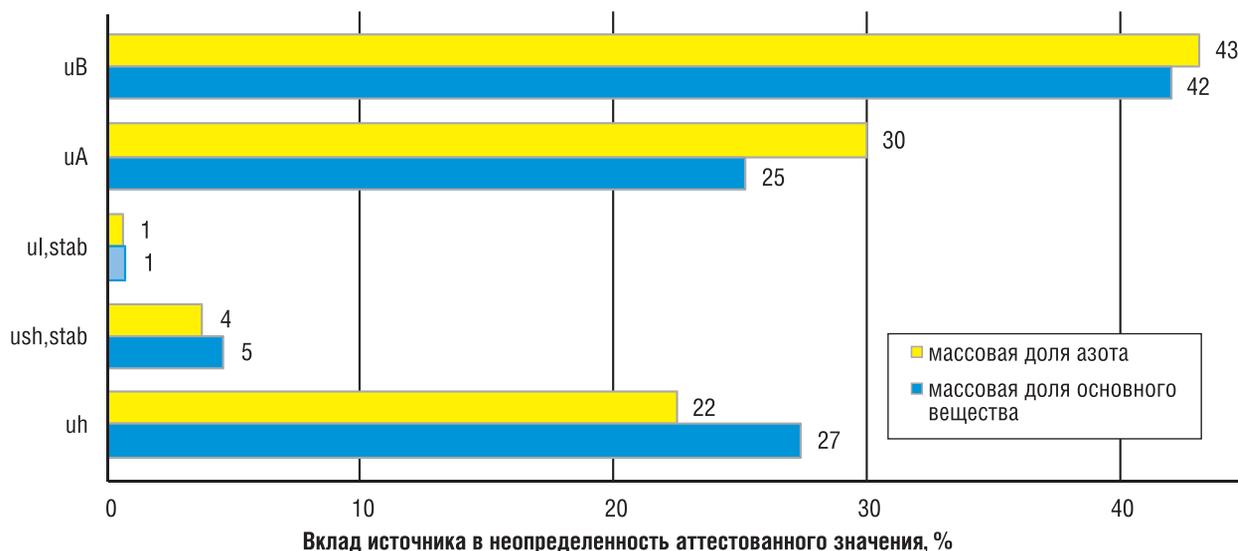


Рис. 6. Основные вклады в неопределенность аттестованного значения CO:

$u_A$  – стандартная неопределенность методики измерений типа А, %;  $u_B$  – стандартная неопределенность методики измерений типа В, %;  $u_h$  – стандартная неопределенность от неоднородности материала;  $u_{l, stab}$  – стандартная неопределенность от долговременной нестабильности материала;  $u_{sh, stab}$  – стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности материала

характеризации CO; неопределенность от неоднородности материала CO; неопределенность от долговременной и кратковременной нестабильности материала CO.

Рис. 6 иллюстрирует вклады основных источников неопределенности, выраженные в процентах, в неопределенность аттестованного значения массовой доли азота и массовой доли основного вещества:

В табл. 7 представлены нормированные метрологические характеристики разработанного CO глицина.

Таблица 7

Нормированные метрологические характеристики

Аттестуемая характеристика	Интервал значений аттестуемой характеристики CO, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения CO ( $k = 2$ ), %
Массовая доля азота	От 18,47 до 18,66	1,0
Массовая доля основного вещества	От 99,0 до 100,0	1,0

Разработанный CO внесен в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации под номером ГСО 10272–2013. CO состава глицина предназначен для калибровки и градуировки

средств измерений, применяемых для определения массовой доли азота и основного вещества в органических веществах и материалах. CO может применяться при поверке и испытаниях в целях утверждения типа СИ, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли азота и основного вещества в органических веществах и материалах.

ГСО 10272–2013 будет использован в качестве объекта для проведения международных пилотных / ключевых сличений CCQM-K130 / CCQM-P166 «Измерения массовой доли азота в глицине», запланированных на 2015–2016 гг. В случае успешного завершения сличений измерительные возможности участников сличений, национальных метрологических институтов, будут включены в базу данных Международного бюро мер и весов.

### Заключение

Разработан и утвержден стандартный образец состава глицина ГСО 10272–2013, предназначенный для обеспечения единства измерений содержания азота и основного вещества на предприятиях пищевой и химической промышленности. Аттестованные значения ГСО 10272–2012 прослеживаются к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176–2013.

## ЛИТЕРАТУРА

1. An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part I. Early History, Chemistry of the Procedure, and Titrimetric Finish. *Critical Reviews / P. Saez-Plaza [et al.] // Analytical Chemistry*. 2013. No. 3. Vol. 43. P. 178–223.
2. ГОСТ 23327–98 Молоко и молочные продукты. Метод измерения массовой доли общего азота по Кьельдалю и определение массовой доли белка.
3. ГОСТ Р 51438–99 Соки фруктовые и овощные. Метод определения содержания азота по Кьельдалю.
4. ГОСТ Р ИСО 16634-1–2011 Продукты пищевые. Определение общего содержания азота путем сжигания по методу Дюма и расчет содержания сырого протеина. Часть 1. Масличные культуры и корма для животных.
5. ГОСТ Р 54390–2011 Продукты пищевые. Определение общего содержания азота путем сжигания по методу Дюма и расчет содержания белка. Часть 2. Зерновые, бобовые и молотые зерновые культуры.
6. ГОСТ 32527–2013 Минеральные азотсодержащие вещества. Определение содержания в воздушной и водной средах.
7. ГОСТ 31795–2012 Рыба, морепродукты и продукция из них. Метод определения массовой доли белка, жира, воды, фосфора, кальция и золы спектроскопией в ближней инфракрасной области.
8. ГОСТ 32040–2012 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения содержания сырого протеина, сырой клетчатки, сырого жира и влаги с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области.
9. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, Ч. Эллиот, К. Джонс. М.: Мир, 1991. 544 с.
10. ГОСТ Р 8.694–2010 (Руководство ИСО 35:2006) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик.
11. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / В.В. Горшков, В.И. Коряков, М.Ю. Медведевских, С.В. Медведевских // *Измерительная техника*. 2010. № 4. С. 24–27.
12. Оценка точности методов обработки кривых кислотно-основного титрования при потенциометрическом способе фиксации данных / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. № 12. С. 68–72.
13. *Mariassy M, Skutina A., Borges P.P.* Final report on key comparison CCQM-K34.2: Assay of potassium hydrogen phthalate // *Metrologia*. 2010. Vol. 47. Tech. Suppl. 08003.
14. ГОСТ 17444–76 Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот.
15. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е изд. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.
16. РМГ 53–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений.
17. МГ 93–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
18. Р 50.2.031–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристик стабильности.

## CREATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BASED ON GLYCINE

M.P. Krasheninina\*, L. K. Neudachina\*\*, F.S. Sergeeva\*, E.P. Sobina\*

\* Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)  
 ulitsa Krasnoarmeiskaia, 4, Ekaterinburg, 620000, Russian Federation  
 E-mail: krasheninina\_m@uniim.ru

\*\* Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education  
 "Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin"  
 prospekt Lenina, 51, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

*The approaches for creating reference materials of glycine with certified values of nitrogen and base material mass fractions GSO 10272-2013 have been presented. Created certified reference material is intended for calibration and graduation of measurement equipments based on the different physical-chemical methods of analysis, as well as for check of error of measurement procedures. Besides GSO 10272-2013 can be used for evaluating the purity of the components of medicinal preparations in pharmaceutical industry. GSO 10272-2013 will be used as an object for key comparisons in 2015.*

**Key words:** reference materials, standards, titrimetric method of analysis.

- ✓ **When quoting reference:** Krasheninina M.P., Neudachina L. K., Sergeeva F.S., Sobina E.P. Sozdanie standartnogo obraztsa sostava glitsina (SG SO UNIIM) [Creation of certified reference material based on glycine]. *Standartnye obraztsy – Reference materials*, 2015, no. 1, pp. 23–33. (In Russian).

## REFERENCES:

1. Saez-Plaza P., Michałowski T., Navas M. J., Asuero A. G., Wybraniec S. An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part I. Early History, Chemistry of the Procedure, and Titrimetric Finish. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2013, no. 3. vol. 43, pp. 178–223.
2. *GOST 23327–98 Moloko i molochnye produkty. Metod izmereniia massovoi doli obshchego azota po K'el'daliu i opredelenie massovoi doli belka* [Milk and milk products. Determination of mass part of total nitrogen by Kjeldahl method and determination of mass part of protein]. Moscow, Standartinform Publ. 2000, p. 11. (In Russian).
3. *GOST R 51438–99 from Soki fruktovye i ovoshchnye. Metod opredeleniia sodержaniia azota po K'el'daliu* [Fruit and vegetable juices. Kjeldahl method for determination of nitrogen content]. Moscow: Standartinform Publ., 2000. p. 6. (In Russian).
4. *GOST R ISO 16634-1–2011 Produkty pishchevye. Opredelenie obshchego sodержaniia azota putem szhiganiia po metodu Diuma i raschet sodержaniia syrogo proteina. Chast' 1. Maslichnye kul'tury i korma dlia zhivotnykh* [Food products. Determination of the total nitrogen content by combustion according to the Dumas principle and calculation of the crude protein content. Part 1. Oilseeds and animal feeding stuffs]. Moscow, Standartinform Publ., 2011, p. 28. (In Russian).
5. *GOST R 54390–2011 Produkty pishchevye. Opredelenie obshchego sodержaniia azota putem szhiganiia po metodu Diuma i raschet sodержaniia belka. Chast' 2. Zernovye, bobovye i moloty zernovye kul'tury* [Food products. Determination of the total nitrogen content by combustion according to the Dumas principle and calculation of the crude protein content. Part 2: Cereals, pulses and milled cereal products]. Moscow: Standartinform Publ., 2011, p. 24. (In Russian).
6. *GOST 32527–2013 Mineral'nye azotsoderzhashchie veshchestva. Opredelenie sodержaniia v vozdukhnoi i vodnoi sredakh* [Mineral nitrogen-containing substances. Determination in air and water]. Moscow, Standartinform Publ., 2011, p. 12. (In Russian).
7. *GOST 31795–2012 Ryba, moreprodukty i produktsiia iz nikh. Metod opredeleniia massovoi doli belka, zhira, vody, fosfora, kal'tsiia i zoly spektroskopiei v blizhnei infrakrasnoi oblasti* [Fish, marine products and products of them. Method of determining the fraction of total mass of protein, fat, water, phosphorus, calcium and ash by the near-infra-red spectrometry]. Moscow, Standartinform Publ., 2013, pp. 13. (In Russian).
8. *GOST 32040–2012 Korma, kombikorma, kombikormovoe syr'e. Metod opredeleniia sodержaniia syrogo proteina, syroi kletchatki, syrogo zhira i vlagi s primeneniem spektroskopii v blizhnei infrakrasnoi oblasti* [Fodder, mixed and animal feed raw stuff. Spectroscopy in near infra-red region method for determination of crude protein, crude fibre, crude fat and moisture]. Moscow, Standartinform Publ., 2014, p. 11 (In Russian).
9. Dосon R., Elliot D., Elliot Ch., Dzhoнс K. *Spravochnik biokhimiika* [Biochemist Guide]. Moscow, Mir, 1991. 544 p. (In Russian).
10. *GOST R 8.694–2010 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obraztsy materialov (veshchestv). Obshchie statisticheskie printsipy opredeleniia metrologicheskikh kharakteristik* [Reference materials – General and statistical principles for certification (MOD)]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, p. 76. (In Russian).
11. Gorshkov V.V., Koriakov V.I., Medvedevskikh M.Iu., Medvedevskikh S.V. Gosudarstvennyi pervichnyi etalon edinits massovoi doli i massovoi kontsentratsii vlagi v tverdykh veshchestvakh i materialakh [State primary standard of the units of mass fraction and mass concentration of moisture in solids and materials]. *Izmeritel'naia tekhnika – Measurement equipment*, 2010, no. 4, pp. 24–27. (In Russian).
12. Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Iu., Neudachina L. K., Sobina E.P. Otsenka tochnosti metodov obrabotki krivyykh kislotno-osnovnogo titrovaniia pri potentsiometricheskom sposobe fiksatsii dannykh [Evaluation of the accuracy of processing curves of

- acid-base titration with potentiometric method of fixing data]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov – Plant Laboratory. Diagnosis materials*, 2012, no. 12, pp. 68–72. (In Russian).
13. Mariassy M., Skutina A., Borges P.P. Final report on key comparison CCQM-K34.2: Assay of potassium hydrogen phthalate. *Metrologia*, 2010, vol. 47, Tech. Suppl. 08003.
  14. *GOST 17444–76 Metody opredeleniia osnovnogo veshchestva azotsoderzhashchikh organicheskikh soedinenii i solei organicheskikh kislot* [Reagents. Methods for determination of parent substance of organic nitrogen bearing compounds and salts of organic acids Moscow]. Russian Standards Pub., 1977, p. 7. (In Russian).
  15. *Rukovodstvo EVRAKhim/SITAK “Kolichestvennoe opisaniie neopredelennosti v analiticheskikh izmereniiaxh”* [EURACHEM/CITAC Guide “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”]. 2-e izdanie. S.-Peterburg, VNIIM im. D.I. Mendeleeva, 2002. (In Russian).
  16. *RMG 53–2002 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obratzsy. Otsenivanie metrologicheskikh kharakteristik s ispol'zovaniem etalonov i obratzsovykh sredstv izmerenii* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Evaluation of metrological characteristics with the use of standards and reference measuring instruments]. Russian Standards Pub., 2004, p. 8. (In Russian).
  17. *RMG 93–2009 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Otsenivanie metrologicheskikh kharakteristik standartnykh obratzsovtsov* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Evaluation of metrological characteristics of reference materials]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, p. 31. (In Russian).
  18. *R 50.2.031–2003 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obratzsy sostava i svoistv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniia kharakteristik stabil'nosti* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard samples of composition and properties of substances and materials. The technique of evaluating the characteristics of stability]. Moscow, Standartinform Publ., 2004, p. 12. (In Russian).
-