32000R2870

ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 2870/2000

z dnia 19 grudnia 2000 r.

ustanawiające wspólnotowe metody referencyjne dla analizy napojów spirytusowych

KOMISJA WSPÓLNOT EUROPEJSKICH,

uwzględniając Traktat ustanawiający Wspólnotę Europejską,

uwzględniając rozporządzenie Rady (EWG) nr 1576/89 z dnia 29 maja 1989 r. ustanawiające ogólne zasady definicji, opisu i prezentacji napojów spirytusowych [1], ostatnio zmienione Aktem Przystąpienia Austrii, Finlandii i Szwecji, w szczególności jego art. 4 ust. 8,

a także mając na uwadze, co następuje:

(1) Art. 4 ust. 8 rozporządzenia (EWG) nr 1576/89 przewiduje przyjęcie metod wykorzystywanych do analizy napojów spirytusowych. W przypadku przeprowadzania wszelkich urzędowych kontroli lub w przypadku sporu, dla zapewnienia zgodności z rozporządzeniem (EWG) nr 1576/89 oraz rozporządzeniem Komisji (EWG) nr 1014/90 z dnia 24 kwietnia 1990 r. ustanawiającym szczegółowe przepisy wykonawcze dla definicji, opisu i prezentacji napojów spirytusowych [2], ostatnio zmienionym rozporządzeniem (WE) nr 2140/98 [3], powinny być wykorzystywane metody referencyjne.

(2) Jak tylko jest to możliwe, użyteczne byłoby przyjęcie i opisanie metod ogólnie uznanych jako wspólnotowe analityczne metody referencyjne.

(3) W celu uwzględnienia postępu naukowego oraz różnic w wyposażeniu urzędowych laboratoriów, wykorzystanie metod opartych na zasadach pomiaru innych niż metody referencyjne opisane w Załączniku do niniejszego rozporządzenia może być dopuszczalne na odpowiedzialność dyrektora laboratorium, jeśli metody te dają wystarczającą gwarancję w odniesieniu do wyników, w szczególności spełniają kryteria ustanowione w Załączniku do dyrektywy Rady 85/591/EWG z dnia 20 grudnia 1985 r. dotyczącej wprowadzenia wspólnotowych metod pobierania próbek i analizy w celu monitorowania środków spożywczych przeznaczonych do spożycia przez ludzi [4] i może być wykazane, że odchylenia w dokładności, powtarzalności i odtwarzalności uzyskanych wyników są zgodne z ograniczeniami uzyskanymi zgodnie przy wykorzystaniu metod referencyjnych opisanych w niniejszym rozporządzeniu. Jeśli te warunki zostaną spełnione, dopuszczone będzie stosowanie innych metod analitycznych. Jednakże istotnym jest, by podkreślić, że w sytuacjach spornych inne metody nie mogą zastąpić metod referencyjnych.

(4) Środki przewidziane w niniejszym rozporządzeniem są zgodne z opinią Komitetu Wdrażającego ds. Napojów Spirytusowych,

PRZYJMUJE NINIEJSZE ROZPORZĄDZENIE:

Artykuł 1

W celu zapewnienia zgodności z rozporządzeniem (EWG) nr 1576/89 i rozporządzeniem (EWG) nr 1014/90, wspólnotowe metody referencyjne dla analizy napojów spirytusowych, stosowane:

— w przypadku przeprowadzania urzędowej kontroli, lub

— w przypadku sporu,

są takie jak określono w Załączniku do niniejszego rozporządzenia.

Artykuł 2

Nie naruszając art. 1 tiret pierwsze, na odpowiedzialność dyrektora laboratorium, dozwolone są inne metody analityczne, pod warunkiem, że ich dokładność i precyzja (powtarzalność i odtwarzalność) są przynajmniej równoważne odpowiadającym im analitycznym metodom referencyjnym określonym w Załączniku.

Artykuł 3

Jeśli wspólnotowe analityczne metody referencyjne nie zostały ustanowione dla wykrywania i kwantyfikacji substancji zawartych w niektórych napojach spirytusowych, mogą zostać wykorzystane następujące metody:

a) metody analityczne, które są potwierdzone dla procedur uznanych międzynarodowo, w szczególności spełniają kryteria określone w Załączniku do dyrektywy 85/591/EWG;

b) metody analityczne odpowiadające zalecanym normom Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO);

c) metody analityczne, które są uznane przez Ogólne Zgromadzenie Międzynarodowego Biura ds. Wina i Winorośli (OIV) i są opublikowane przez to Biuro;

d) w przypadku braku metod wskazanych w lit. a), b) lub c) ze względu na dokładność, powtarzalność i odtwarzalność wyników:

— metody analityczne zatwierdzone przez dane Państwo Członkowskie,

— o ile jest to konieczne, inne odpowiednie metody analityczne.

[1] Dz.U. L 160 z 12.6.1989, str. 1.
[2] Dz.U. L 105 z 25.4.1990, str. 9.
[3] Dz.U. L 270 z 7.10.1998, str. 9.
[4] Dz.U. L 372 z 31.12.1985, str. 50.

Artykuł 4

Dla celów niniejszego rozporządzenia:

a) „granicę powtarzalności" należy rozumieć jako wartość, której z prawdopodobieństwem 95 % nie przekracza wartość bezwzględna różnicy między dwoma wynikami badania otrzymanymi w spełnionych warunkach powtarzalności (ten sam operator, ta sama aparatura, to samo laboratorium i krótki odstęp czasu) {ISO 3534-1};

b) „granicę odtwarzalności" należy rozumieć jako wartość, której z prawdopodobieństwem 95 % nie przekracza wartość bezwzględna różnicy między dwoma wynikami badania otrzymanymi w spełnionych warunkach odtwarzalności (różni operatorzy, różna aparatura, różne laboratoria) {ISO 3534-1};

c) „dokładność" należy rozumieć jako stopień zgodności między wynikiem badania i przyjętą wartością odniesienia {ISO 3534-1}.

Artykuł 5

Niniejsze rozporządzenie wchodzi w życie siódmego dnia po jego opublikowaniu w *Dzienniku Urzędowym Wspólnot Europejskich*.

Niniejsze rozporządzenie stosuje się od dnia 1 stycznia 2001 r.

Niniejsze rozporządzenie wiąże w całości i jest bezpośrednio stosowane we wszystkich Państwach Członkowskich.

Sporządzono w Brukseli, dnia 19 grudnia 2000 r.

W imieniu Komisji

Franz FISCHLER

Członek Komisji

ZAŁĄCZNIK

OPIS ANALITYCZNYCH METOD REFERENCYJNYCH

I. Oznaczanie zawartości alkoholu objętościowo

Dodatek I: Przygotowanie destylatu

Dodatek II: Pomiar gęstości destylatu

— Metoda A = piknometria

— Metoda B = elektroniczny pomiar gęstości

— Metoda C = pomiar gęstości przy wykorzystaniu wagi hydrostatycznej

II. Oznaczanie ogólnego suchego ekstraktu przy wykorzystaniu analizy grawimetrycznej

III. Oznaczanie substancji lotnych i metanolu

III.1. Ogólne uwagi

III.2. Lotne związki pokrewne: aldehydy, wyższe alkohole, octan etylu oraz metanol (chromatografia gazowa)

III.3. Kwasowość lotna (p.m.)

IV. Kwas cyjanowodorowy (p.m.)

V. Anetol (p.m.)

VI. Kwas lukrecjowy (p.m.)

VII. Chalkon (p.m.)

VIII. Cukry łącznie (p.m.)

IX. Żółtko jaja (p.m.)

I. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ALKOHOLU OBJĘTOŚCIOWO W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH

Wprowadzenie

Metoda referencyjna obejmuje dwa dodatki:

Dodatek I: Przygotowanie destylatu

Dodatek II: Pomiar gęstości destylatu

1. **Zakres**

Metoda ta jest właściwa dla oznaczania rzeczywistej zawartości alkoholu objętościowo w napojach spirytusowych.

2. **Odniesienia normatywne**

ISO 3696:1987: Woda wykorzystywana w laboratorium analitycznym – specyfikacja oraz metody do badań.

3. **Terminy i definicje**

3.1. Temperatura referencyjna:

Temperatura odniesienia oznaczania zawartości alkoholu objętościowo, gęstości i ciężaru właściwego napojów spirytusowych wynosi 20 °C.

Uwaga 1: Określenie „w temperaturze t °C" jest zarezerwowane dla wszystkich oznaczeń (gęstości lub zawartości alkoholu objętościowo) w temperaturze innej niż temperatura odniesienia 20 °C.

3.2. Gęstość:

Gęstość jest to masa do jednostki objętości napoju spirytusowego w próżni w temperaturze 20 °C. Jest wyrażana w kilogramach na metr sześcienny i jej symbol to ρ20 °C lub ρ20.

3.3. Ciężar właściwy:

Ciężar właściwy jest to stosunek, wyrażony jako liczba dziesiętna, gęstości napojów spirytusowych w temperaturze 20 °C do gęstości wody w takiej samej temperaturze. Jest oznaczany symbolem d20 °C/20 °C lub d20/20' lub wprost przez d, gdy nie ma możliwości wystąpienia pomyłki. Zmierzona charakterystyka musi zostać podana na certyfikacie oznaczenia wyłącznie przy wykorzystaniu symboli powyżej zdefiniowanych.

Uwaga 2: Jest możliwe obliczenie ciężaru właściwego z gęstości ρ20 w temperaturze 20 °C:

ρ20 = 998,203 x d20/20 lub d20/20 = ρ20/998,203

gdzie 998,203 oznacza gęstość wody w temperaturze 20 °C.

3.4. Rzeczywista zawartość alkoholu objętościowo:

Rzeczywista zawartość alkoholu objętościowo w napojach spirytusowych jest równa ilości litrów alkoholu etylowego zawartych w 100 l mieszaniny woda – alkohol o takiej samej gęstości jak alkohol lub wyrób alkoholowy po destylacji. Wartości odniesienia dla zawartości alkoholu objętościowo (% obj.) w temperaturze 20 °C w stosunku do gęstości w temperaturze 20 °C dla różnych mieszanin woda – alkohol, które można wykorzystać, są podane w międzynarodowych tabelach przyjętych przez Międzynarodową Organizację Metrologii Prawnej w jej zaleceniu nr 22.

Ogólne równanie dotyczące zawartość alkoholu objętościowo oraz gęstości mieszaniny woda – alkohol w określonej temperaturze jest podane na stronie 40 w rozdziale 3 „Zawartość alkoholu objętościowo" w Załączniku do rozporządzenia Komisji (EWG) nr 2676/90 (Dz.U. L 272 z 3.10.1990, str. 1) lub w podręczniku do metod analitycznych OIV (1994) (str. 17).

Uwaga 3: Dla likierów i kremów w przypadku, których bardzo trudno jest dokładnie zmierzyć objętość, próbka musi być zważona i obliczona zawartość alkoholu wagowo.

Wzór na przekształcenie:

$$\text{zawartość w alkoholu objętościowo (\% obj.)} = \frac{\text{ASM (\% wagowo)} \times P_{20}\text{ (próbka)}}{P_{20}\text{ (alkohol)}}$$

gdzie ASM = zawartość alkoholu wagowo

P20 (alkohol) = 789,24 kg/m³

4. **Zasada**

Po destylacji, zawartość alkoholu objętościowo w destylacie określana jest piknometrycznie, przy pomocy elektronicznego pomiaru gęstości lub pomiaru gęstości przy wykorzystaniu wagi hydrostatycznej.

DODATEK I: PRZYGOTOWANIE DESTYLATU

1. **Zakres**

Metoda jest właściwa do przygotowania destylatów wykorzystywanych do oznaczania rzeczywistej zawartości objętościowo w napojach spirytusowych.

2. **Zasada**

Wyroby spirytusowe są destylowane w celu oddzielenia alkoholu etylowego i innych związków lotnych z materii ekstrakcyjnej (związki, które nie destylują).

3. **Odczynniki i materiały**

3.1. Granulki przeciwwstrząsowe.

3.2. Stężona zawiesina przeciwpieniąca (do likierów kremowych).

4. **Aparatura i wyposażenie**

Zwykła aparatura laboratoryjna i w szczególności następujące.

4.1. Łaźnia wodna zdolna do utrzymywania temperatury 10 °C–15 °C.

Łaźnia wodna zdolna do utrzymywania temperatury 20 °C (± 0,2 °C).

4.2. Kolby pomiarowe klasy A, 100 ml oraz 200 ml, które zostały certyfikowane, odpowiednio, do 0,1 % oraz 0,15 %.

4.3. Aparatura destylacyjna:

4.3.1. Ogólne wymogi

Aparatura destylacyjna musi być zgodna z poniższą specyfikacją:

— ilość połączeń nie może być większa niż niezbędne potrzebne minimum w celu zapewnienia, że system jest szczelny,

— dołączone jest urządzenie przeznaczone do unikania plucia (porywania wrzącej cieczy przez parę) oraz regulacji szybkości destylacji par bogatych w alkohol,

— szybka i całkowita kondensacja par alkoholowych,

— zbieranie pierwszych frakcji destylacyjnych w środowisku wodnym.Źródło ciepła musi być wykorzystywane wraz rozpraszaczem ciepła w celu uniknięcia reakcji samozapłonu materii ekstrakcyjnej.

4.3.2. Przykład właściwej aparatury destylacyjnej podany jest na rysunku 1 i obejmuje następujące części:

— kolba okrągłodenna o pojemności 1 litra ze znormalizowanym złączem szlifowym,

— kolumna rektyfikacyjna o wysokości minimum 20 cm (np.: kolumna Vigreux),

— łącznik rurowy z 10 cm długości z prostoobręczowym kondensatorem (kondensator typu West) umocowany poziomo,

— spirala chłodząca, długości 40 cm,

— wyciągnięta w górę rurka pobierająca destylat z dna skalowanej kolby zbierającej zawierającej niewielką ilość wody.

Uwaga: Aparatura opisana powyżej przeznaczona jest do próbek nie mniejszych niż 200 ml. Jednakże mniejsze próbki (100 ml) mogą być destylowane przy wykorzystaniu mniejszych kolb destylacyjnych, pod warunkiem użycia łapacza kropli lub innego podobnego urządzenia w celu uniknięcia porywania kropelek cieczy.

5. **Przechowywanie próbek do badań**

Próbki powinny być przechowywane przed analizą w temperaturze pokojowej.

6. **Procedura**

Uwaga wstępna:

Destylacja może zostać przeprowadzona według procedury opublikowanej przez IUPAC (1968).

6.1. Sprawdzenie aparatury destylacyjnej.

Wykorzystywana aparatura musi być zdolna do następujących:

Destylacja 200 ml roztworu woda – alkohol o znanym stężeniu, zbliżonym do 50 % obj., nie może spowodować straty alkoholu większej niż 0,1 % obj.

6.2. Napoje spirytusowe o zawartości alkoholu poniżej 50 % obj.

Odmierzyć 200 ml alkoholi do kolby pomiarowej.

Zanotować temperaturę tej cieczy i utrzymywać w temperaturze standardowej (20 °C).

Wlać próbkę do okrągłodennej kolby w aparaturze destylacyjnej i przepłukać kolbę miarową trzykrotnie, wykorzystując każdorazowo około 20 ml wody destylowanej. Dodać każdorazowo wodę z płukania do zawartości kolby destylacyjnej.

Uwaga: To 60 ml rozcieńczenie jest wystarczające dla alkoholi zawierających mniej niż 250 g suchego ekstraktu na litr. W innym wypadku w celu uniknięcia pyrolizy, objętość rozcieńczającej wody musi wynosić przynajmniej 70 ml, jeśli stężenie suchego ekstraktu wynosi 300 g/l, 85 ml dla 400 g/l suchego ekstraktu oraz 100 ml dla 500 g/l suchego ekstraktu (niektóre likiery owocowe lub kremy). Dostosować te objętości proporcjonalnie do różnych objętości próbek.

Dodać kilka granulek przeciwwstrząsowych (ppkt 3.1) (oraz środek do likierów kremowych przeciwdziałający pienieniu).

Wlać 20 ml wody destylowanej do oryginalnej 200 ml kolby pomiarowej, która zostanie wykorzystana do przechowywania destylatu. Kolba ta musi zostać umieszczona następnie w łaźni z zimną wodą (ppkt 4.1) (10–15 °C dla napojów spirytusowych z dodatkiem anyżku).

Prowadzić destylację, unikając porywania cieczy lub zwęglania, wstrząsając od czasu do czasu zawartością kolby, do momentu, gdy destylat osiągnie poziom kilka milimetrów poniżej kreski na kolbie pomiarowej.

Gdy temperatura destylatu zostanie obniżona w granicy 0,5 °C początkowej temperatury cieczy, dopełnić do kreski wodą destylowaną i starannie wymieszać.

Destylat ten jest wykorzystywany do oznaczania zawartości alkoholu objętościowo (dodatek II).

6.3. Napoje spirytusowe o zawartości alkoholu powyżej 50 % obj.

Odmierzyć 100 ml napoju spirytusowego do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml i następnie wlać do kolby okrągłodennej w aparacie destylacyjnym.

Przepłukać kolbę pomiarową kilkakrotnie wodą destylowaną i wlać wodę z płukania do zawartości kolby okrągłodennej. Użyć wystarczającej ilości wody, by doprowadzić zawartość kolby do około 230 ml.

Wlać 20 ml destylowanej wody do kolby pomiarowej o pojemności 200 ml, która zostanie wykorzystana do przechowywania destylatu. Kolba ta musi zostać umieszczona następnie w łaźni z zimną wodą (ppkt 4.1) (10–15 °C dla napojów spirytusowych z dodatkiem anyżku).

Destylować, wstrząsając okresowo do momentu, gdy poziom destylatu osiągnie poziom kilka milimetrów poniżej kreski kalibracyjnej kolby pomiarowej o pojemności 200 ml.

Gdy temperatura destylatu zostanie obniżona w granice 0,5 °C początkowej temperatury cieczy, dopełnić do kreski destylowaną wodą i gruntownie wymieszać.

Destylat ten jest wykorzystywany do oznaczania zawartości alkoholu objętościowo (dodatek II).

Uwaga: Zawartość alkoholu objętościowo w napoju spirytusowym jest podwojoną zawartością alkoholu w destylacie.

DODATEK II: POMIAR GĘSTOŚCI DESTYLATU

METODA A: OZNACZANIE RZECZYWISTEJ ZAWARTOŚCI ALKOHOLU OBJĘTOŚCIOWO W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH – POMIAR PIKNOMETRYCZNY

A.1. **Zasada**

Zawartość alkoholu objętościowo jest uzyskiwana na podstawie gęstości destylatu mierzonej piknometrycznie.

A.2. **Odczynniki i materiały**

W trakcie analizy, o ile nie jest to inaczej określone, korzystać wyłącznie z odczynników o rozpoznanym stopniu analitycznym oraz wody o przynajmniej 3 stopniu czystości, zgodnie z definicją ISO 3696:1987.

A.2.1. Roztwór chlorku sodu (2 % wag./obj.)

W celu przygotowania 1 litra, zważyć 20 g chlorku sodu i rozpuścić w wodzie do otrzymania 1 litra.

A.3. **Aparatura i wyposażenie**

Zwykła aparatura laboratoryjna i w szczególności następujące:

A.3.1. Waga analityczna zdolna do odczytu 0,1 mg.

A.3.2. Termometr ze złączem szlifowym, wyskalowany do dziesiętnych części stopnia w zakresie 10 °C–30 °C. Termometr ten musi być certyfikowany lub sprawdzony z certyfikowanym termometrem.

A.3.3. Piknometr ze szkła pyreksowego o pojemności około 100 ml z usuwalnym termometrem ze szlifem (ppkt. A.3.2). Piknometr jest zaopatrzony w boczną rurkę o długości 25 mm i średnicy wewnętrznej maksymalnie 1 mm, zakończoną stożkowym złączem szlifowanym. Inne piknometry, opisane w ISO 3507, np. 50 ml, mogą, o ile jest to właściwe, być wykorzystane.

A.3.4. Butlę do tarowania o takiej samej objętości zewnętrznej (w granicach 1 ml) jak piknometr oraz o masie równej masie piknometru wypełnionego cieczą o gęstości 1,01 (roztwór chlorku sodu A.2.1).

A.3.5. Osłona izolująca termicznie, która pasuje dokładnie do obudowy piknometru.

Uwaga 1: Metoda oznaczania gęstości w próżni wyrobów spirytusowych wymaga wykorzystania wagi dwuszalkowej, piknometru oraz starowanej butli o takiej samej zewnętrznej objętości w celu usunięcia w danym momencie wpływu wyporu powietrza. Ta prosta technika może być stosowana przy wykorzystaniu wagi jednoszalkowej, zakładając, że tara butli jest ponownie ważona w celu monitorowania zmian w wyporze powietrza w czasie.

A.4. **Procedura**

Uwagi wstępne:

Procedura przedstawiona poniżej stosowana jest do wykorzystania z piknometrem o pojemności 100 ml do oznaczania zawartości alkoholu, co daje najlepszą dokładność. Jednakże możliwe jest również wykorzystanie mniejszych piknometrów, np. 50 ml.

A.4.1. Kalibracja piknometru

Kalibracji piknometru dokonuje się poprzez określenie następujących parametrów:

— tary pustego piknometru,

— pojemności piknometru w temperaturze 20 °C,

— masy piknometru wypełnionego wodą w temperaturze 20 °C.

A.4.1.1. Kalibracja z wykorzystaniem wagi jednoszalkowej:

Określić:

— masę czystego, suchego piknometru (P),

— masę piknometru wypełnionego wodą w temperaturze t °C (P1),

— masę butli do tarowania (T0).

A.4.1.1.1. Zważyć czysty, suchy piknometr (P).

A.4.1.1.2. Wypełnić ostrożnie piknometr wodą destylowaną o temperaturze otoczenia i zamocować termometr.

Ostrożnie wytrzeć piknometr do sucha i umieścić go w osłonie izolującej termicznie. Mieszać poprzez przekręcanie pojemnika do momentu, gdy odczyty temperatury na termometrze staną się stałe.

Ustawić wylew z piknometru z górnej obręczy bocznej rurki. Odczytać ostrożnie temperaturę t °C i jeśli jest to konieczne, poprawić wszelkie nieprawidłowości na skali temperatury.

Zważyć piknometr wypełniony wodą (P1).

A.4.1.1.3. Zważyć butlę do tarowania (TO).

A.4.1.1.4. Obliczenia

— Tara pustego piknometru = P – m

gdzie m jest masą powietrza w piknometrze.

m = 0,0012 x (P1 – P)

Uwaga 2: 0,0012 jest gęstością suchego powietrza w temperaturze 20 °C i pod ciśnieniem 760 mm Hg

— Pojemność piknometru w temperaturze 20 °C:

$V_{20\,°C} = [P1 - (P - m)] \times F_t 1$

gdzie Ft jest współczynnikiem dla temperatury t °C wziętym z rozdziału 1 tabela I „Gęstość i ciężar właściwy" w Załączniku do rozporządzenia (EWG) 2676/90 (str. 10).

V20 °C musi być znane z dokładnością do 0,001 ml.

— Masa wody w piknometrze w temperaturze 20 °C:

$M_{20\,°C} = V_{20\,°C} \times 0{,}998203$

gdzie 0,998203 jest gęstością wody w temperaturze 20 °C.

Uwaga 3: Jeśli jest to konieczne, można użyć wartości 0,99715 jako gęstości powietrza i zawartość alkoholu obliczyć w odniesieniu do odpowiadającej gęstości w tabelach HM Customs and Excise Zjednoczonego Królestwa dotyczących powietrza.

A.4.1.2. Metoda kalibracji przy wykorzystaniu wagi dwuszalkowej:

A.4.1.2.1. Umieścić butlę do tarowania na szalce z lewej strony i czysty, suchy piknometr wraz z jego zamknięciem zbierającym na szalce z prawej strony: Zrównoważyć poprzez układanie odważników po stronie piknometru: p gramów.

A.4.1.2.2. Ostrożnie wypełnić piknometr destylowaną wodą o temperaturze otoczenia i zamontować termometr; ostrożnie wytrzeć piknometr do sucha i umieścić go w osłonie izolującej termicznie. Mieszać poprzez przekręcanie pojemnika do momentu, gdy odczyty temperatury na termometrze ustabilizują się.

Dokładnie ustawić poziom górnej obręczy bocznej rurki. Wytrzeć boczną rurkę, dopasować zamknięcie zbierające, odczytaj ostrożnie temperaturę t °C i jeśli jest to konieczne poprawić wszelkie nieprawidłowości na skali temperatury.

Zważyć piknometr wypełniony wodą, z wagą p w gramach stanowiącą równowagę.

A.4.1.2.3. Obliczenia

— Wytarować pusty piknometr = p + m

gdzie m jest masą powietrza w piknometrze

m = 0,0012 x (p - p)

— Pojemność pikometru w temperaturze 20 °C:

$V_{20\,°C} = (p + m - p') \times F_t 1$

gdzie Ft jest współczynnikiem dla temperatury t °C wziętym z rozdziału 1 tabela I „Gęstość i ciężar właściwy" w Załączniku do rozporządzenia (EWG) 2676/90 (str. 10).

V20 °C musi być znane z dokładnością do 0,001 ml.

— Masa wody w piknometrze w temperaturze 20 °C:

$M_{20\,°C} = V_{20\,°C} \times 0{,}998203$

gdzie 0,998203 jest gęstością wody w temperaturze 20 °C.

A.4.2. Oznaczanie zawartości alkoholu w próbce do badań

A.4.2.1. Wykorzystując wagę jednoszalkową.

A.4.2.1.1. Zważyć butlę do tarowania, waga T1.

A.4.2.1.2. Zważyć piknometr z przygotowanym destylatem (patrz dodatek I), P2 jest jego wagą w t °C.

A.4.2.1.3. Obliczenia

— dT = T1 – T0

— Masa pustego piknometru w momencie pomiaru

= P – m + dT

— Masa cieczy w piknometrze w temperaturze t °C

= P2 – (P – m + dT)

— Gęstość w temperaturze t °C w g/ml

— $P_{t°C} = [P_2 – (P – m + dT)]/V_{20°C}$

— Pt°C = [P2 – (P – m + dT)]/V20 °C

— Wyrazić gęstość w t °C w kilogramach na m^3 poprzez przemnożenie ρt °C przez 1000, wartość znaną jako ρt.

Poprawić qt, do 20 wykorzystując tabelę gęstości ρT dla mieszanin woda – alkohol (tabela II dodatek II do podręcznika OIV do metod analitycznych (1994), str. 17–29).

W tabeli znaleźć poziomą linię odpowiadającą temperaturze T w pełnych stopniach bezpośrednio poniżej temperatury t °C, najmniejszą gęstość nad gęstością qt. Wykorzystać różnicę z tabeli, określoną poniżej tej gęstości do obliczenia gęstości ρt, alkoholu w temperaturze T w całych stopniach.

— Wykorzystując pełną linię temperatury, obliczyć różnicę między gęstością p w tabeli bezpośrednio poniżej ρt a obliczoną gęstością qt. Podzielić różnice przez różnicę z tabeli, którą można znaleźć na prawo od gęstości ρ. Iloraz przewiduje dziesiętną część zawartości alkoholu, podczas gdy liczba całkowita zawartości alkoholu znajduje się na szczycie kolumny z gęstością q (Dt, zawartość alkoholu).

Uwaga 4: Alternatywnie utrzymywać piknometr w łaźni wodnej utrzymywanej w temperaturze 20 °C (± 0,2 °C) podczas uzupełniania do kreski.

A.4.2.1.4. Wyniki

Wykorzystując gęstość q20 obliczyć rzeczywistą zawartość alkoholu przy użyciu tabel zawartości alkoholu określonych poniżej:

Tabele podające wartość zawartości alkoholu objętościowo (% obj.) w temperaturze 20 °C jako funkcję gęstości w mieszaninie woda – alkohol o temperaturze 20 °C jest tabelą międzynarodową przyjętą przez Międzynarodową Organizację Metrologii Prawnej w jej zaleceniu nr 22.

A.4.2.2. Metoda wykorzystująca wagę jednoszalkową

A.4.2.2.1. Zważyć piknometr z przygotowanym destylatem (patrz część I), p jest masą w temperaturze t °C.

A.4.2.2.2. Obliczenia

— Masa cieczy w piknometrze w temperaturze t °C

= p + m – p

— Gęstość w temperaturze t °C w g/ml

$P_{t°C} = (p + m – p'')/V_{20°C}$

— Wyrazić gęstość w t °C w kilogramach na m^3 i przeprowadzić poprawkę na temperaturę w celu obliczenia zawartości alkoholu w temperaturze 20 °C, tak jak wyżej wskazano dla wagi jednoszalkowej.

A.5. **Charakterystyka wydajnościowa metody (precyzja)**

A.5.1. Statystyczne wyniki badań międzylaboratoryjnych

Poniższe dane zostały uzyskane ze studiów wydajnościowych metod międzynarodowych przeprowadzonych zgodnie z międzynarodowo ustalonymi procedurami [1] [2].

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	20
Ilość próbek	6

Próbki	A	B	C	D	E	F
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	19	20	17	19	19	17
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	1	-	2	1	1	3
Ilość akceptowanych wyników	38	40	34	38	38	34
Wartość średnia($\bar{x}$)% obj.	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51*			42,93*	45,73*	63,03*
Standard powtarzalności (Sr)% obj.	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDt) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Granica powtarzalności (r) w% obj.	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR)% obj.	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Granica odtwarzalności (R) w % obj.	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Rodzaje próbek

A Likier owocowy; poziom rozdzielony*.

B Brand; ślepe duplikaty.

C Whisky; ślepe duplikaty.

D Grappa; poziom rozdzielony*.

E Aquavit; poziom rozdzielony*.

F Rum; poziom rozdzielony*.

METODA B: OZNACZANIE RZECZYWISTEJ ZAWARTOŚCI ALKOHOLU OBJĘTOŚCIOWO W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH – ELEKTRONICZNY POMIAR GĘSTOŚCI (OPARTY NA REZONANSOWEJ OSCYLACJI CZĘSTOTLIWOŚĆ PRÓBKI W CELCE OSCYLALATORA)

B.1. **Zasada**

Gęstość cieczy jest określana przez pomiar elektronicznych oscylacji w wibrującej rurze U. W celu przeprowadzenia tego pomiaru, próbka jest dodawana do systemu oscylacyjnego, którego specjalna częstotliwość oscylowania jest jednocześnie modyfikowana przez dodaną masę.

B.2. **Odczynniki i materiały**

W trakcie analizy, o ile nie jest to inaczej określone, korzystaj wyłącznie z odczynników o rozpoznanym stopniu analitycznym oraz wody o przynajmniej 3 stopniu, zgodnie z definicją ISO 3696:1987.

B.2.1. Aceton (CAS 686-52-4) lub alkohol bezwodny.

B.2.2. Suche powietrze.

B.3. **Aparatura i wyposażenie**

Zwyczajna aparatura laboratoryjna w tym w szczególności:

B.3.1. Cyfrowy wyświetlacz gęstościomierza

Elektroniczny gęstościomierz przeprowadzający takie pomiary musi być zdolny do wyrażenia gęstości w g/ml do 5 dziesiętnych miejsc.

Uwaga 1: Gęstościomierz powinien być umieszczony na doskonale stabilnym umocowaniu, które jest izolowane od wibracji.

B.3.2. Regulacja temperatury

Wyniki gęstościomierza są ważne wyłącznie wtedy, gdy celka pomiarowa jest połączona z regulatorem temperatury, który jest w stanie osiągnąć stabilną temperaturę o poziomie odchyleń ± 0,02 °C lub mniej.

Uwaga 2: Precyzyjne ustawienie oraz monitorowanie temperatury w celce pomiarowej jest bardzo ważne, gdyż błąd na poziomie 0,1 °C może prowadzić do odchylenia w gęstości na poziomie 0,1 kg/m^3.

B.3.3. Zwykłe strzykawki lekarskie lub próbnik automatyczny.

B.4. **Procedura**

B.4.1. Kalibracja gęstościomierza

Aparaturę należy wykalibrować zgodnie z instrukcją producenta urządzenia, kiedy jest po raz pierwszy uruchomione. Musi być regularnie kalibrowana ponownie i sprawdzana w stosunku do certyfikowanych wzorców referencyjnych lub wewnątrz laboratoryjnych rozwiązaniach referencyjnych opartych na certyfikowanych standardach referencyjnych.

B.4.2. Oznaczanie gęstości próbki

B.4.2.1. Jeśli jest to wymagane, przed pomiarem oczyść i osuszyć celkę acetonem lub alkoholem bezwodnym oraz suchym powietrzem. Przemyć celkę próbką.

B.4.2.2. Wstrzyknąć próbę do celki (używając strzykawki lub próbnika automatycznego) tak by celka całkowicie się wypełniła. W trakcie czynności zapełniania upewnić się, czy wyeliminowane zostały wszelkie pęcherzyki powietrza. Próbka musi być jednorodna i nie może zawierać żadnych stałych elementów. Wszelką zawiesinę należy odsączyć przed analizą.

B.4.2.3. Gdy odczyty się ustabilizują, zanotować gęstość q20 lub zawartość alkoholu wskazaną na gęstościomierzu.

B.4.3. Wyniki

Gdy wykorzystywana jest gęstość q20, obliczyć rzeczywistą zawartość alkoholu, wykorzystując tabele zawartości alkoholu określone poniżej.

Tabele podające zawartość alkoholu objętościowo (% obj.) w temperaturze 20 °C jako funkcję gęstości w mieszaninie woda – alkohol o temperaturze 20 °C są to tabele międzynarodowe przyjęte przez Międzynarodową Organizację Metrologii Prawnej w jej zaleceniu nr 22.

B.5. **Charakterystyka wydajnościowa metody (precyzja)**

B.5.1. Statystyczne wyniki testów międzylaboratoryjnych

Poniższe dane zostały uzyskane ze studiów wydajnościowych metod międzynarodowych przeprowadzonych zgodnie z międzynarodowo ustalonymi procedurami [1] [2].

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	16
Ilość próbek	6

Próbki	A	B	C	D	E	F
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	11	13	15	16	14	13
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	2	3	1	-	1	2
Ilość akceptowanych wyników	22	26	30	32	28	26
Wartość średnia($\bar{x}$)% obj.	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52*			43,10*	45,91*	63,31*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr)% obj.	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Granica powtarzalności (r) w% obj.	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR)% obj.	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Granica odtwarzalności (R) w % obj.	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Rodzaje próbek

A Likier owocowy; poziom rozdzielony*.

B Brandy; ślepe duplikaty.

C Whisky; ślepe duplikaty.

D Grappa; poziom rozdzielony*.

E Aquavit; poziom rozdzielony*.

F Rum; poziom rozdzielony*.

METODA C: OZNACZANIE RZECZYWISTEJ ZAWARTOŚCI ALKOHOLU OBJĘTOŚCIOWO W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH – POMIAR GĘSTOŚCI PRZY WYKORZYSTANIU WAGI HYDROSTATYCZNEJ

C.1. **Zasada**

Zawartość alkoholu w wyrobach spirytusowych może być mierzona densometrycznie przy użyciu wagi hydrostatycznej opartej na prawie Archimedesa, zgodnie z którym na ciało zanurzone w cieczy działa pionowy ciąg do góry cieczy równej ciężarowi cieczy wypartej.

C.2. **Odczynniki i materiały**

W trakcie analizy, o ile nie jest to inaczej określone, korzystać wyłącznie odczynników o rozpoznanym stopniu analitycznym oraz wody o przynajmniej 3 stopniu czystości, zgodnie z definicją ISO 3696:1987.

C.2.1. Roztwór do czyszczenia pływaka (wodorotlenek sodu, 30 % wag./obj.)

W celu przygotowania 100 ml, odważyć 30 g wodorotlenku sodu i dopełnić do objętości, wykorzystując etanol o zawartości 96 % obj.

C.3. **Aparatura i wyposażenie**

Zwyczajna aparatura laboratoryjna w szczególności następujące:

C.3.1. Jednoszalkowa waga hydrostatyczna o czułości 1 mg.

C.3.2. Pływak o objętości przynajmniej 20 ml, specjalnie przystosowany do wagi, podwieszony przy pomocy nitki o średnicy nieprzekraczającej 0,1 mm.

C.3.3. Cylinder pomiarowy z jedną kreską Pływak musi być zdolny do utrzymywania się całkowicie w objętości cylindra poniżej kreski; powierzchnia cieczy może być penetrowana wyłącznie przez wspierającą nitkę. Cylinder pomiarowy musi mieć wewnętrzną średnicę większą przynajmniej o 6 mm niż średnica pływaka.

C.3.4. Termometr (lub próbnik mierzący temperaturę) wyskalowany w stopniach i dziesiętnych stopnia od 10 °C do 40 °C, kalibrowany z dokładnością do 0,05 °C.

C.3.5. Odważniki kalibrowane przez uznaną jednostkę certyfikującą.

Uwaga 1: Wykorzystanie wagi dwuszalkowej jest również możliwe; zasada opisana jest w rozdziale 1 „Gęstość i ciężar właściwy" w Załączniku do rozporządzenia (EWG) nr 2676/90 (str. 7).

C.4. **Procedura**

Pływak oraz cylinder pomiarowy należy oczyścić wodą destylowaną między pomiarami, osuszyć przy pomocy miękkiej bibuły laboratoryjnej, który nie pozostawia włókien i przemyć roztworem, którego gęstość będzie oznaczana. Pomiary muszą być przeprowadzone jak tylko aparatura osiągnie stabilność w celu ograniczenia strat alkoholu w wyniku odparowania.

C.4.1. Kalibracja wagi

Chociaż wagi posiadają zwykle wewnętrzny system kalibracji, waga hydrostatyczna musi mieć zdolność do kalibracji z obciążnikami sprawdzonymi przez oficjalną jednostkę certyfikującą.

C.4.2. Kalibracja pływaka

C.4.2.1. Napełnić cylinder pomiarowy do kreski podwójnie destylowaną wodą (lub wodą o równoważnej czystości, np.: wodą mikrofiltrowaną o konduktywności 18,2 MΩ/cm) o temperaturze między 15 °C a 25 °C, ale najlepiej 20 °C.

C.4.2.2. Zanurzyć pływak i termometr, wymieszać, odczytać gęstość cieczy na urządzeniu oraz, jeśli jest to konieczne, poprawić odczyt tak, by był równy temperaturze wody w temperaturze pomiaru.

C.4.3. Kontrola przy wykorzystaniu roztworu woda – alkohol

C.4.3.1. Wypełnić cylinder pomiarowy do kreski, mieszaniną woda – alkohol o znanej zawartości w temperaturze między 15 °C a 25 °C, ale najlepiej w wysokości 20 °C.

C.4.3.2. Zanurzyć pływak i termometr, wymieszać, odczytać gęstość cieczy (lub zawartość alkoholu, jeśli jest to możliwe) na urządzeniu. Zaleca się, aby tak ustalona zawartość alkoholu była równa poprzednio określonej zawartości alkoholu.

Uwaga 2. Roztwór ten o znanej zawartości alkoholu może być również używany do kalibrowania pływaka zamiast wody podwójnie destylowanej.

C.4.4. Pomiar gęstości destylatu (lub jego zawartość alkoholu, jeśli urządzenie zezwala)

C.4.4.1. Wlać próbkę do cylindra pomiarowego do kreski.

C.4.4.2. Zanurzyć pływak i termometr, wymieszać, odczytać gęstość cieczy (lub zawartość alkoholu, jeśli jest to możliwe) z urządzenia. Zanotować temperaturę, jeśli zmierzono gęstość w t °C (ρt).

C.4.4.3. Poprawić qt do 20, wykorzystując tabelę gęstości ρT dla mieszanin woda – alkohol (tabela II załącznik II podręcznika do metod analitycznych OIV (1994) (str. 17–29).

C.4.5. Czyszczenie pływaka i cylindra pomiarowego

C.4.5.1. Zanurzyć pływak w roztworze do czyszczenia pływaka w cylindrze pomiarowym.

C.4.5.2. Moczyć przez godzinę, od czasu do czasu obracając pływak.

C.4.5.3. Wypłukać dużą ilością wody bieżącej, a następnie wodą destylowaną.

C.4.5.4. Osuszyć miękką bibułą laboratoryjną, która nie pozostawia włókien.

Przeprowadzić tę procedurę, kiedy pływak jest używany po raz pierwszy, a po tym, jeśli jest to wymagane regularnie.

C.4.6. Wyniki

Wykorzystując gęstość q20, obliczyć rzeczywistą zawartość alkoholu, wykorzystując tabele zawartości alkoholu określone poniżej.

Tabele, podające zawartość alkoholu objętościowo (% obj.) w temperaturze 20 °C jako funkcję gęstości w mieszaninie woda – alkohol o temperaturze 20 °C, są tabelami międzynarodowymi przyjętymi przez Międzynarodową Organizację Metrologii Prawnej w jej zaleceniu nr 22.

C.5. **Charakterystyka wydajnościowa metody (precyzja)**

C.5.1. Statystyczne wyniki testów międzylaboratoryjnych

Poniższe dane zostały uzyskane ze studiów wydajnościowych metod międzynarodowych przeprowadzonych zgodnie z międzynarodowo ustalonymi procedurami [1] [2].

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	16
Ilość próbek	6

Próbki	A	B	C	D	E	F
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	12	10	11	12	11	9
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	—	2	1	-	1	2
Ilość akceptowanych wyników	24	20	22	24	22	18
Wartość średnia($\bar{x}$)() % obj.	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51*			43,09*	45,89*	63,44*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr)% obj.	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Granica powtarzalności (r) w% obj.	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR)% obj.	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Granica odtwarzalności (R) w % obj.	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Rodzaje próbek

A Likier owocowy; poziom rozdzielony*.

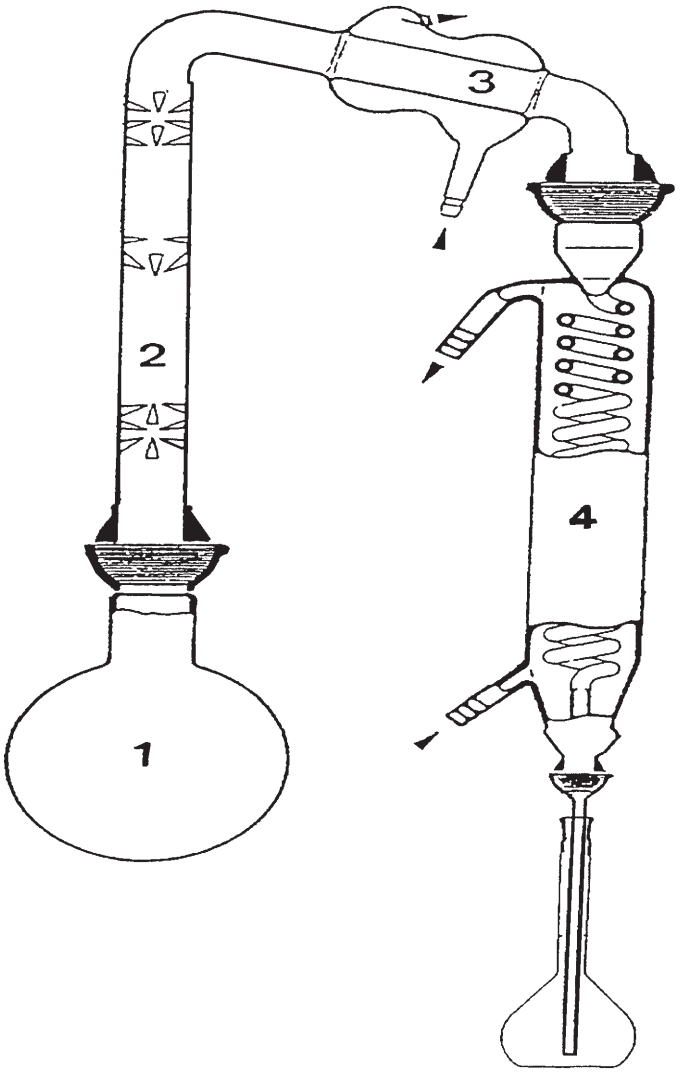
B Brandy; ślepe duplikaty.

C Whisky; ślepe duplikaty.

D Grappa; poziom rozdzielony*.

E Aquavit; poziom rozdzielony*.

F Rum; poziom rozdzielony*.



Urządzenie destylacyjne do pomiaru rzeczywistej zawartości alkoholu objętościowo w wyrobach spirytusowych.

1. 1-litrowa kolba okrągłodenna z normalizowanym kulistym złączem szlifowym.
2. 20-cm kolumna rektyfikacyjna Vigreux.
3. prosty skraplacz Westa o długości 10 cm.
4. 40-cm wężownica chłodząca.

II. OZNACZANIE OGÓLNEGO SUCHEGO EKSTRAKTU W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH PRZY WYKORZYSTANIU ANALIZY GRAWIMETRYCZNEJ

1. **Zakres**

Rozporządzenie (EWG) nr 1576/89 przewiduje niniejszą metodę wyłącznie dla aquavit, dla którego suchy ekstrakt jest ograniczony do 15g/l.

2. **Odniesienia normatywne**

ISO 3696:1987: Woda wykorzystywana w laboratorium analitycznym – specyfikacja oraz metody do badań.

3. **Definicja**

Ogólny suchy ekstrakt lub ogólna sucha masa obejmuje wszelkie substancje nielotne w określonych warunkach fizycznych.

4. **Zasada**

Ważenie pozostałości po wyparowaniu alkoholu w łaźni wodnej oraz osuszenie w suszarce.

5. **Aparatura i wyposażenie**

5.1. Płaskodenna cylindryczna szalka do odparowywania o średnicy 55 mm.

5.2. Łaźnia wodna.

5.3. 25 ml pipeta, klasy A.

5.4. Suszarka.

5.5. Eksykator.

5.6. Waga laboratoryjna o dokładności do 0,1 mg.

6. **Pobieranie próbek i próbki**

Próbki są przechowywane przed analizą w temperaturze pokojowej.

7. **Procedura**

7.1. Wprowadzić pipetą 25 ml alkoholu zawierającego mniej niż 15 g/l suchej masy do wcześniej zważonej płaskodennej cylindrycznej szalki do odparowywania o średnicy 55 mm. W trakcie pierwszej godziny odparowywania szalka do odparowywania umiejscowiona jest na pokrywie łaźni wodnej tak by płyn się nie gotował, gdyż mogłoby to spowodować straty poprzez rozpryskiwanie. Pozostawić na godzinę więcej w bezpośrednim kontakcie z gotującą się wodą łaźni wodnej.

7.2. Zakończyć suszenie poprzez umiejscowienie szalki do odparowywania w suszarce od temperaturze 105 °C ± 3 °C na dwie godziny. Pozwolić, by szalka do odparowywania ostygła w eksykatorze i zważyć szalkę do odparowywania wraz z zawartością

8. **Obliczenia**

Masa pozostałości przemnożona przez 40 jest równa suchej masie zawartej w alkoholach i musi być wyrażona w g/l do jednego miejsca po przecinku.

9. **Charakterystyka wydajnościowa metody (precyzja)**

9.1. Statystyczne wyniki testów międzylaboratoryjnych

Poniższe dane zostały uzyskane ze studiów wydajnościowych metod międzynarodowych przeprowadzonych zgodnie z międzynarodowo ustalonymi procedurami [1] [2].

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	10
Ilość próbek	4

Próbki	A	B	C	D
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	9	9	8	9
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	1	1	2	—
Ilość akceptowanych wyników	18	18	16	18
Wartość średnia($\bar{x}$)() g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDt) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Granica powtarzalności (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Granica odtwarzalności (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
C Rum; poziom rozdzielony.
B Grappa; poziom rozdzielony.
D Aquavit; poziom rozdzielony.

III. OZNACZANIE SUBSTANCJI LOTNYCH I METANOLU W NAPOJACH SPIRYTUSOWYCH

III.1. UWAGI OGÓLNE

1. **Definicje**

Rozporządzenie (EWG) nr 1576/89 określa minimalne poziomy składników lotnych innych niż etanol i metanol dla serii napojów spirytusowych (rumu, wyrobów alkoholowych pochodzenia winnego, alkoholów owocowych itp.). Wyłącznie dla serii tych alkoholi, te poziomy są tradycyjnie uważane za równoważne do sumy stężeń:

1. kwasów lotnych wyrażonych jako kwas octowy;
2. aldehydów wyrażonych jako etanal poprzez sumowanie etanalu (aldehydu octowego) i frakcji etanalowej zawartej w 1,1-dietoksyetanie (acetalu);
3. następujących wyższych alkoholi: propan-1-olu, butan-1-olu, 2-metylopropan-1-olu oznaczanych jako oddzielne alkohole oraz 2-metylobutan-1-olu i 3-metylobutan-1-olu oznaczane jako oddzielne alkohole lub jako suma dwóch;
4. octanu etylu.

Konwencjonalne metody oznaczania składników lotnych są następujące:

— kwasy lotne poprzez oznaczenie kwasowości lotnej,

— aldehydy (etanal oraz acetal), octan etylu oraz alkohole oznaczane przy pomocy chromatografii gazowej (GPC).

2. **Analiza składników lotnych przy pomocy chromatografii gazowej**

Oznaczenie chromatografią gazową składników lotnych innych niż te, które zostały określone powyżej może być w szczególności interesujące jako środek do oznaczania zarówno pochodzenia surowców użytych do destylacji oraz faktycznych warunków destylacji.

Niektóre wyroby spirytusowe zawierają inne składniki lotne, takie jak składniki aromatyczne, które są charakterystyczne dla surowców używanych do uzyskania alkoholu, zapachu napoju spirytusowego oraz specjalnych właściwości przygotowywania alkoholu. Składniki te są ważne do oceny wymogów określonych w rozporządzeniu (EWG) nr 1576/89.

III.2. OZNACZENIE POKREWNYCH ZWIĄZKÓW LOTNYCH: ALDEHYDÓW, WYŻSZYCH ALKOHOLI, OCTANU ETYLU ORAZ METANOLU PRZY WYKORZYSTANIU CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

1. **Zakres**

Niniejsza metoda jest właściwa do wykorzystania przy oznaczaniu 1,1-dwuetoksyetanu (acetalu), 2-metylobutan-1-olu (aktywnego alkoholu amylowego), 3-metylobutan-1-olu (alkoholu izoamylowego), metanolu (alkoholu metylowego), etanianu etylu (octan etylu), butan-1-olu, (n-butanolu), butan-2-olu (sec-butanolu), 2-metylopropan-1-olu (alkoholu izobutylowego), propan-1-olu (n-propanolu) oraz etanalu (aldehydu octowego) w napojach spirytusowych przy wykorzystaniu chromatografii gazowej. W metodzie wykorzystuje się wewnętrzny wzorzec, na przykład pentan-3-ol. Stężenia analitów wyrażone są w gramach na 100 litrów alkoholu bezwodnego; zawartość alkoholu w produkcie musi zostać określona przed analizą. Napoje spirytusowe, które mogą być analizowane przy pomocy tej metody, obejmują whisky, brandy, rum, winiaki, alkohole owocowe oraz grappa.

2. **Odniesienia normatywne**

ISO 3696:1987: Woda wykorzystywana w laboratorium analitycznym – specyfikacja oraz metody do badań.

3. **Definicja**

Pokrewne są to związki lotne utworzone z linii etanolu w trakcie fermentacji, destylacji oraz dojrzewania napojów spirytusowych.

4. **Zasada**

Związki pokrewne w napojach spirytusowych są określane poprzez bezpośrednie wstrzyknięcie napoju spirytusowego, lub właściwie rozcieńczonego napoju spirytusowego, do układu chromatografu gazowego (GC). Odpowiedni wewnętrzny wzorzec jest dodawany do napoju spirytusowego przez wstrzyknięcie. Pokrewne są rozdzielane stosując programowanie temperatury do właściwej kolumny i wykrywane przy pomocy detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Zawartość każdego ze związków pokrewnych określone jest w odniesieniu do wewnętrznego wzorca na podstawie współczynnika odpowiedzi, który jest uzyskany w trakcie kalibracji w tych samych warunkach chromatograficznych jak te, które były w trakcie analizy napoju spirytusowego.

5. **Odczynniki i materiały**

O ile nie ustalono inaczej, stosować wyłącznie odczynniki o czystości większej niż 97 %, zakupione wraz certyfikatem czystości od akredytowanego przez ISO dostawcy, wolne od innych związków pokrewnych w teście rozcieńczalności (może być to potwierdzone poprzez wstrzyknięcie pojedynczego wzorca pokrewnego w testowym rozcieńczeniu wykorzystując warunki GC, które określono w 6.4) i wyłącznie wodę o przynajmniej 3 stopniu czystości, zgodnie z definicją ISO 3696. Acetal oraz aldehyd octowy muszą być przechowywane w ciemności w temperaturze <5 °C, wszystkie pozostałe odczynniki muszą być przechowywane w temperaturze pokojowej.

5.1. Bezwodny etanol (CAS 64-17-5).

5.2. Metanol (CAS 67-56-1).

5.3. Propan-1-ol (CAS 71-23-8).

5.4. 2-metylopropan-1-ol (CAS 78-33-1).

5.5. Dopuszczalne wzorce wewnętrzne: pentan-3-ol (CAS 584-02-01), pentan-1-ol (CAS 71-41-0), 4-metylopentan-1-ol (CAS 626-89-1) lub pelargonian metylu (CAS 1731-84-6).

5.6. 2-metylobutan-1-ol (CAS 137-32-6).

5.7. 3-metylobutan-1-ol (CAS 123-51-3).

5.8. Octan etylu (CAS 141-78-6).

5.9. Butan-1-ol (CAS 71-36-3).

5.10. Butan-2-ol (CAS 78-92-2).

5.11. Aldehyd octowy (CAS 75-07-0).

5.12. Acetal (CAS 105-57-7).

5.13. Roztwór etanolu o 40 % obj.

W celu przygotowania roztworu etanolu 400 ml/l, wlać 400 ml etanolu (ppkt. 5.1) do kolby pomiarowej o pojemności 1 litra, dopełnić wodą destylowaną i wymieszać.

5.14. Przygotowanie i przechowywanie roztworów wzorcowych (procedura wykorzystywana dla potwierdzonych metod).

Wszystkie roztwory wzorcowe muszą być przechowywane w temperaturze <5 °C i być na nowo przygotowywane co miesiąc. Zaleca się zapisywanie mas składników i roztworów w przybliżeniu do 0,1 mg.

5.14.1. Roztwór wzorcowy – A

Wprowadzić pipetą następujące odczynniki do 100 ml kolby pomiarowej, zawierającej w przybliżeniu 60 ml roztworu etanolu (ppkt. 5.13) w celu ograniczenia wyparowywania składników, dopełnić do objętości roztworu etanolu (ppkt. 5.13) i dokładnie wymieszać. Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz ogólną końcową wagę składników.

Składnik	Objętość (ml)
Metanol (5.2)	3,0
Propan-1-ol (5.3)	3,0
2-metylopropan-1-ol (5.4)	3,0
2-metylobutan-1-ol (5.6)	3,0
3-metylobutan-1-ol (5.7)	3,0
Octan etylu (5.8)	3,0
Butan-1-ol (5.9)	3,0
Butan-2-ol (5.10)	3,0
Aldehyd octowy (5.11)	3,0
Acetal (5.12)	3,0

Uwaga 1: Zaleca się dodanie acetalu oraz aldehydu octowego na końcu w celu ograniczenia strat w wyniku parowania.

5.14.2. Roztwór wzorcowy – B

Wprowadzić pipetą 3 ml pentan-3-olu lub innego odpowiedniego wzorca wewnętrznego (ppkt. 5.5) do 100 ml kolby pomiarowej, zawierającej w przybliżeniu 80 ml roztworu etanolu (ppkt. 5.13), dopełnić do objętości roztworem etanolu (ppkt. 5.13) oraz dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, wagę pentan-3-olu lub innego dodanego wewnętrznego wzorca oraz końcową wagę składników.

5.14.3. Roztwór wzorcowy – C

Wprowadzić pipetą 1 ml roztworu A (ppkt. 5.14.1) oraz 1 ml roztworu B (ppkt. 5.14.2) do 100 ml kolby pomiarowej zawierającej w przybliżeniu 80 ml roztworu etanolu (ppkt. 5.13), dopełnić do objętości roztworem etanolu (ppkt. 5.13) oraz dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz końcową wagę składników.

5.14.4. Roztwór wzorcowy – D

W celu zapewnienia ciągłości analitycznej, przygotować wzorce kontroli jakości, wykorzystując uprzednio przygotowany wzorzec A (ppkt. 5.14.1). Wprowadzić pipetą 1 ml roztworu A (ppkt. 5.14.1) do 100 ml kolby pomiarowej zawierającej w przybliżeniu 80 ml roztworu etanolu (ppkt. 5.13), dopełnić do objętości roztworem etanolu (ppkt. 5.13) i dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz końcową wagę składników.

5.14.5. Roztwór wzorcowy – E

Wprowadzić pipetą 10 ml roztworu B (ppkt. 5.14.2) do 100 ml kolby pomiarowej zawierającej w przybliżeniu 80 ml roztworu etanolu, dopełnić do objętości roztworem etanolu (ppkt. 5.13) i dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz końcową wagę składników.

5.14.6. Roztwory wzorcowe wykorzystywane do sprawdzenia zgodności odpowiedzi FID

Do oddzielnej 100 ml kolby pomiarowej, zawierającej w przybliżeniu 80 ml etanolu (ppkt. 5.13), wprowadzić pipetą 0, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 roztworu A (ppkt. 5.14.1) oraz 1 ml roztworu B (ppkt. 5.14.2), dopełnić do objętości roztworem etanolu (ppkt. 5.13) i dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz końcową wagę składników.

5.14.7. Roztwór wzorcowy QC

Wprowadzić pipetą 9 ml roztworu wzorcowego D (ppkt. 5.14.4) oraz 1 ml roztworu standardowego E (ppkt. 5.14.5) do naczynka wagowego i dokładnie wymieszać.

Zanotować wagę kolby, każdego dodanego składnika oraz końcową wagę składników.

6. **Aparatura i wyposażenie**

6.1. Aparatura zdolna do mierzenia gęstości i zawartości alkoholu.

6.2. Waga analityczna, zdolna do mierzenia z dokładnością do czterech miejsc dziesiętnych.

6.3. Chromatograf gazowy z programowaniem temperatury, zaopatrzony w płomieniowy detektor jonizacji oraz integrator lub inny system do obsługiwania danych zdolny do mierzenia powierzchni pików lub wysokości pików.

6.4. Kolumna(-y) chromatografu gazowego zdolna(-e) do rozdzielania analitów, których minimalna rozdzielczość między indywidualnymi składnikami (innymi niż 2-metylobutan-1-ol oraz 2-metylobutan-1-ol) wynosi przynajmniej 1.3.

Uwaga 2: Przedstawione poniżej kolumny oraz warunki GC są dobrym przykładem:

1. Szczelina oddzielacza 1 m x 0,32 mm średnicy wewnętrznej, połączona z kolumną CP-WAX 57 CB 50 m x 0,32 mm średnicy wewnętrznej 0,2 µm grubości błony (stabilizowany glikol polietylenowy) wraz kolumną Carbowax 400 50 m x 0,32 mm średnicy wewnętrznej 0,2 µm grubość błony. (Kolumny są połączone przy wykorzystaniu połączeń dociskowych)

Gaz nośny oraz ciśnienie:	Hel (135 kPa)
Temperatura kolumny:	35 °C przez 17 min, 35–70 °C w 12 °C/min, utrzymanie 70 °C przez 25 min.
Temperatura wtryskiwacza:	150 °C
Temperatura detektora	250 °C
Objętość wstrzyknięcia:	1 µl, rozdzielone 20 do 100:1

2. Szczelina oddzielacza 1 m x 0,32 mm średnicy wewnętrznej, połączona z kolumną CP-WAX 57 CB 50 m x 0,32 mm średnicy wewnętrznej 0,2 µm grubość błony (stabilizowany glikol polietylenowy) (Szczelina oddzielacza połączona jest przy wykorzystaniu połączeń dociskowych).

Gaz nośny oraz ciśnienie:	Hel (65 kPa)
Temperatura kolumny:	35 °C przez 10 min, 35–110 °C w 5 °C/min, 110–190 °C w 30 °C/min, utrzymanie 190 °C przez 2 min.
Temperatura wtryskiwacza:	260 °C
Temperatura detektora	300 °C
Objętość wstrzyknięcia:	1 µl, rozdzielone 55:1

3. Kolumna z wypełnieniem (5 % CW 20 M, Carbopak B), 2 m x 2 mm średnicy wewnętrznej.

Temperatura kolumny:	65 °C przez 4 min, 65–140 °C w 10 °C/min, 140–150 °C w 5 °C/min, utrzymanie 150 °C przez 3 min.
Temperatura wtryskiwacza:	65 °C
Temperatura detektora	200 °C
Objętość wstrzyknięcia:	1 µl.

7. **Pobieranie próbek i próbki**

7.1. Próbki laboratoryjne

Po otrzymaniu mierzona jest zawartość alkoholu w każdej próbce (ppkt. 6.1).

8. **Procedura (wykorzystywana przy potwierdzonych metodach)**

8.1. Porcja do badania

8.1.1. Zważyć właściwie zabezpieczone naczynko wagowe i zanotować wagę.

8.1.2. Wprowadzić pipetą 9 ml próby laboratoryjnej do naczynka i zanotować wagę (MPRÓBKI).

8.1.3. Dodać 1 ml roztworu wzorcowego E (ppkt. 5.14.5) i zanotować wagę (MWW).

8.1.4. Wstrząsnąć energicznie materiał do badania (przynajmniej 20 obrotów). Próbki muszą być przechowywane w temperaturze mniejszej niż 5 °C przed analizą w celu zminimalizowania jakichkolwiek strat substancji lotnych.

8.2. Ślepa próba

8.2.1. Wykorzystując wagę o dokładności do czterech miejsc dziesiętnych (ppkt. 6.2) zważyć właściwie zabezpieczone naczynko wagowe i zanotować wagę.

8.2.2. Wprowadzić pipetą 9 ml 400 ml/l roztworu etanolu (ppkt. 5.13) do naczynka i zanotować wagę.

8.2.3. Dodać 1 ml roztworu wzorcowego E (ppkt. 5.14.5) i zanotować wagę.

8.2.4. Wstrząsnąć energicznie materiał do badania (przynajmniej 20 obrotów). Próbki muszą być składowane w temperaturze mniejszej niż 5 °C przed analizą w celu zminimalizowania jakichkolwiek strat substancji lotnych.

8.3. Badanie wstępne

Wstrzyknąć roztwór wzorcowy C (ppkt. 5.14.3) w celu zapewnienia, że anality są rozdzielane z minimalną rozdzielczością 1.3 (z wyjątkiem 2-metylobutan-1-olu oraz 2-metylobutan-1-olu).

8.4. Kalibracja

Zaleca się sprawdzanie kalibracji przy wykorzystaniu następującej procedury. Zapewnić, że odpowiedź jest liniowa w kolejnych analizach w potrojeniu każdego z wzorcowych roztworów do liniowości (ppkt. 5.14.6) zawierających wewnętrzny wzorzec (WW). Z powierzchni pików lub wysokości pików integratora obliczyć współczynnik R dla każdego związku pokrewnego i sporządzić wykres zależności R od stosunku stężeń związku pokrewnego do wzorca wewnętrznego (WW), C. Powinno uzyskać się liniowy wykres o współczynniku korelacji przynajmniej 0,99.

$$R = \frac{\text{Powierzchnia piku lub wierzcholek pochodnych}}{\text{Powierzchnia piku lub wierzcholek WW}}$$

$$C = \frac{\text{Zawartość pochodnych } (\mu g/g)}{\text{Zawartość WW } (\mu g/g)}$$

8.5. Oznaczanie

Wstrzyknąć roztwór wzorcowy C (ppkt. 5.14.3) oraz dwa roztwory wzorcowe QC (ppkt. 5.14.7). Postępować z nieznanymi próbkami (przygotowanymi zgodnie z ppkt. 8.1 i 8.2) dodając jeden wzorzec QC co 10 próbek w celu zapewnienia stabilności analitycznej. Wstrzyknąć jeden roztwór standardowy C (ppkt. 5.14.3) co 5 próbek.

9. **Obliczenia**

Może zostać wykorzystany automatyczny system przetwarzania danych, pod warunkiem, że dane są sprawdzane zgodnie z zasadami opisanymi w poniższej metodzie.

Zmierzyć zarówno powierzchnię pików lub wysokości pików dla pokrewnych związków oraz piki wewnętrznych wzorców.

9.1. Obliczenie współczynnika odpowiedzi.

Z chromatografu po wstrzyknięciu roztworu wzorcowego C (ppkt. 5.14.3), obliczyć współczynnik odpowiedzi dla każdego pokrewnego związku, wykorzystując równanie (1).

$$\text{Współczynnik odpowiedzi} = \frac{\text{Powierzchnie pików lub wysokość WW}}{\text{Powierzchnie pików lub wysokość pochodnych}} \times \frac{\text{zawart. poch. } (\mu g/g)}{\text{zawart. WW } (\mu g/g)}$$

gdzie:

WW = Wzorzec Wewnętrzny

Stęż. Poch. = zawartość związków pokrewnych w roztworze C (ppkt. 5.14.3)

Stęż. WW = zawartość wzorca wewnętrznego w roztworze C (ppkt. 5.14.3).

9.1.2. Analiza próbki

Wykorzystując równanie (2) poniżej, obliczyć zawartość każdego ze związków pokrewnych w próbkach.

(2) zawartość każdego ze związków pokrewnych

$$\frac{\text{Powierzchnie pików lub wysokość pochodnych}}{\text{Powierzchnie pików lub wysokość WW}} \times \frac{M_{WW}(g)}{M_{PRÓBKI}(g)} \times \text{zawart. WW } (\mu g/g) \times \text{WO}$$

gdzie:

$M_{PRÓBKI}$ = waga próbki (ppkt. 8.1.2);

M_{WW} = waga wzorca wewnętrznego (ppkt. 8.1.3);

Stęż. WW = zawartość wzorca wewnętrznego w roztworze E (ppkt. 5.14.5);

WO = współczynnik odpowiedzi obliczony przy pomocy równania 1.

9.1.3. Analiza roztworu wzorcowego kontroli jakości

Wykorzystując równanie (3) poniżej, obliczyć procent odzyskania docelowych wartości dla każdego związku pokrewnego we wzorcu kontroli jakości (ppkt. 5.14.7):

$$(3)\ \%\ \text{odzyskania próbki QC} = \frac{\text{zawartość analitów we wzorcu QC}}{\text{zawartość analitów w roztworze D}} \times 100$$

Zawartość analitów we wzorcu QC obliczana jest przy wykorzystaniu przedstawionych wyżej równań (1) i (2).

9.2. Końcowa prezentacja wyników

Wyniki przekształca się z µ/g do g na 100 litrów alkoholu bezwodnego dla próbek, wykorzystując równanie (4):

(4) Zawartość w g na 100 litrów alkoholu bezwodnego =

Stęż (µg/g) x ρ x 10/(zawartość (% obj.) x 1000)

gdzie ρ
= gęstość w kg/m³.

Wyniki podaje się do 3 cyfr znaczących i maksymalnie do jednego miejsca dziesiętnego, np.: 11,4 g na 100 l alkoholu bezwodnego.

10. **Zapewnienie jakości oraz kontrole (przeprowadzane dla potwierdzonych metod)**

Wykorzystując równanie (2) podane wyżej, obliczyć zawartość każdego związku pokrewnego we wzorcowych roztworach kontroli jakości przygotowanych zgodnie z procedurami w ppkt 8.1.1-8.1.4. Wykorzystując równanie (3), obliczyć procent odzyskania z wartości docelowych. Jeśli analizowane wyniki są w granicach ± 10 % ich wartości teoretycznej dla każdego związku pokrewnego, można przeprowadzać analizę. Jeśli nie, należy przeprowadzić dochodzenie w celu stwierdzenia powodu niezgodności oraz podjąć właściwe czynności zaradcze.

11. **Charakterystyka wydajnościowa metody (precyzja)**

Wyniki statystyczne testów międzylaboratoryjnych: poniższe tabele podają wartości następujących składników: etanolu, octanu etylu, acetalu, etanalu łącznie, metanolu, butan-2-olu, propan-1-olu, 2-metylopropan-1-olu, 2-emtylobutan-1-olu, 3-metylobutan-1-olu.

Poniższe dane zostały uzyskane ze studiów wydajnościowych metod międzynarodowych przeprowadzonych zgodnie z międzynarodowo ustalonymi procedurami.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	etanal

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	28	26	27	27	28
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	2	4	3	3	2
Ilość akceptowanych wyników	56	52	54	54	56
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8*	52,2*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Granica powtarzalności (r) µ/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	12	14	22	6,8	8,9
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Granica odtwarzalności (R) µ/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	octan etylu

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	24	24	25	24	24
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	2	2	1	2	2
Ilość akceptowanych wyników	48	48	50	48	48
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	96,8	1 046	120,3	112,5	99,1
				91,8*	117,0*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Granica powtarzalności (r) µ/g	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Granica odtwarzalności (R) µ/g	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	acetal

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	20	21	22	17	21
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	4	3	2	4	3
Ilość akceptowanych wyników	40	42	44	34	42
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	35,04	36,46	68,5	20,36	15,1
				6,60*	28,3*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Granica powtarzalności (r) µ/g	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Granica odtwarzalności (R) µ/g	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Rodzaje próbek
A Brandy, ślepe duplikaty.
B Kirsch, ślepe duplikaty.
C Grappa, ślepe duplikaty.
D Whisky, poziom rozdzielony*.
E Rum, poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	ogółem etanal

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	23	19	22	21	22
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	1	5	2	3	2
Ilość akceptowanych wyników	46	38	44	42	44
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8*	61,8*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Granica powtarzalności (r) µ/g	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	13	15	24,1	7,3	9,0
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Granica odtwarzalności (R) µ/g	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Rodzaje próbek
A Brand; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	Metanol

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	26	27	27	28	25
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	4	3	3	1	4
Ilość akceptowanych wyników	52	54	54	56	50
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	319,8	2245	1326	83,0	18,6
				61,5*	28,9*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	4,4	27	22	1,5	1,3
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Granica powtarzalności (r) µ/g	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	13	99	60	4,5	2,8
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Granica odtwarzalności (R) µ/g	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	4
Analit	butan-2-ol

Próbki	A	B	C	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	21	27	29	22
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	4	3	1	3
Ilość akceptowanych wyników	42	54	58	44
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	5,88	250,2	27,57	5,83
				14,12*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	0,40	2,2	0,87	0,64
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Granica powtarzalności (r) µ/g	1,1	6,1	2,5	1,8
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	0,89	13	3,2	0,87
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Granica odtwarzalności (R) µ/g	2,5	35,5	8,9	2,4

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	propan-1-ol

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	29	27	27	29	29
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	2	4	3	2	2
Ilość akceptowanych wyników	58	54	54	58	58
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	86,4	3 541	159,1	272,1	177,1
				229,3*	222,1*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Granica powtarzalności (r) µ/g	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Granica odtwarzalności (R) µ/g	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	propan-1-ol

Próbki	A	B	C
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	20	22	22
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	4	4	6
Ilość akceptowanych wyników	40	44	44
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	3,79	5,57	7,54
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	0,43	0,20	0,43
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	11,2	3,6	5,6
Granica powtarzalności (r) µ/g	1,1	0,6	1,2
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	0,59	0,55	0,82
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	15,7	9,8	10,8
Granica odtwarzalności (R) µ/g	1,7	1,5	2,3

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	2-metylopropan-l-ol

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	28	31	30	26	25
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	3	0	1	5	6
Ilość akceptowanych wyników	56	62	60	52	50
Wartość średnia($\bar{x}$)(X) µ/g	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8*	133,87*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Granica powtarzalności (r) µ/g.	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Granica odtwarzalności (R) µ/g	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	2-methylobutan-1-ol

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	25	26	25	27	25
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	3	2	3	1	2
Ilość akceptowanych wyników	50	52	50	54	50
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2*	61,5*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Granica powtarzalności (r) µ/g	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Granica odtwarzalności (R) µ/g	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum, poziom rozdzielony*.

Rok testów międzylaboratoryjnych	1997
Ilość laboratoriów	32
Ilość próbek	5
Analit	3 -metylobutan-1-ol

Próbki	A	B	C	D	E
Ilość laboratoriów pozostałych po eliminacji wartości skrajnych	23	23	24	27	21
Ilość wartości skrajnych (laboratoriów)	5	5	4	1	6
Ilość akceptowanych wyników	46	46	48	54	42
Wartość średnia($\bar{x}$)() µ/g	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4*	245,6*
Odchylenie standardowe powtarzalności (Sr) µ/g	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Względne odchylenie standardowe powtarzalności (RSDr) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Granica powtarzalności (r) µ/g	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Odchylenie standardowe odtwarzalności (SR) µ/g	29,8	13	21	8,5	6,7
Względne odchylenie standardowe odtwarzalności (RSDR) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Granica odtwarzalności (R) µ/g	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Rodzaje próbek
A Brandy; ślepe duplikaty.
B Kirsch; ślepe duplikaty.
C Grappa; ślepe duplikaty.
D Whisky; poziom rozdzielony*.
E Rum; poziom rozdzielony*.