32000R2870

NARIADENIE KOMISIE č. 2870/2000

z 19. decembra 2000,

ktorým sa stanovujú referenčné metódy analýzy liehovín v spoločenstve

KOMISIA EURÓPSKYCH SPOLOČENSTIEV,

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho spoločenstva,

so zreteľom na nariadenie Rady (EHS) č. 1576/89 z 29. mája 1989, ktorým sa stanovujú všeobecné pravidlá pre definíciu, popis a prezentáciu liehovín [1], naposledy zmenené a doplnené Aktom o pristúpení Rakúska, Fínska a Švédska, najmä na jeho článok 4 (8),

keďže:

(1) Článok 4 (8) nariadenia (EHS) č. 1576/89 z 29. mája 1989 stanovuje prijať metódy, ktoré sa majú používať pri analýze liehovín. Pri každej úradnej kontrole a v spornom prípade by sa mali používať referenčné metódy, ktorými sa má zabezpečiť súlad s nariadením (EHS) č. 1576/89 a nariadením Komisie (EHS) č. 1014/90 z 24. apríla 1990, ktorým sa stanovujú podrobné vykonávacie pravidlá pre definíciu, popis a prezentáciu liehovín [2] a ktoré bolo naposledy zmenené a doplnené nariadením (ES) č. 2140/98 [3].

(2) Pokiaľ je to možné, bolo by užitočné prijať všeobecne uznávané metódy a popísať ich ako analytické referenčné metódy spoločenstva.

(3) Kvôli zohľadneniu pokrokov vedy a rozdielov vo vybavení úradných laboratórií by malo byť používanie metód založených na iných princípoch merania než referenčné metódy, ktoré sú popísané v prílohe k tomuto nariadeniu, povolené na zodpovednosť vedúceho laboratória v tých prípadoch, keď tieto metódy dávajú primeranú záruku, pokiaľ ide o výsledky, a najmä spĺňajú kritériá stanovené v prílohe k smernici Rady 85/591/EHS z 20. decembra 1985, ktorá sa týka zavedenia vzorkovacích a analytických metód v spoločenstve na sledovanie potravín určených pre ľudskú výživu [4] a ak je možné preukázať, že presnosť, opakovateľnosť a reprodukovateľnosť výsledkov získaných týmito metódami je v rámci limitov presnosti, opakovateľnosti a reprodukovateľnosti výsledkov získaných použitím referenčných metód popísaných v tomto nariadení. Ak je táto podmienka splnená, malo by sa používanie iných analytických metód povoliť. Je však dôležité stanoviť, že v sporných prípadoch nemôžu byť referenčné metódy nahradené inými metódami.

(4) Opatrenia stanovené v tomto nariadení sú v súlade so stanoviskom Výkonného výboru pre liehoviny,

PRIJALA TOTO NARIADENIE:

Článok 1

Referenčnými metódami spoločenstva na analýzu liehovín, ktorými sa má zabezpečiť súlad s nariadením (EHS) č. 1576/89 a nariadením (EHS) č. 1014/90:

— pri každej úradnej kontrole alebo

— v spornom prípade,

sú tie metódy, ktoré sú stanovené v prílohe k tomuto nariadeniu.

Článok 2

Bez ohľadu na prvú zarážku článku 1 je povolené používať iné analytické metódy na zodpovednosť vedúceho laboratória s podmienkou, že správnosť a presnosť (opakovateľnosť a reprodukovateľnosť) výsledkov týchto metód je aspoň rovnocenná s presnosťou a správnosťou výsledkov príslušných analytických metód uvedených v prílohe.

Článok 3

V prípadoch, keď nie sú stanovené analytické referenčné metódy na zisťovanie a kvantifikáciu látok obsiahnutých v konkrétnej liehovine, použijú sa tieto metódy:

a) analytické metódy, ktoré sú schválené medzinárodne uznávanými postupmi a ktoré predovšetkým spĺňajú kritériá stanovené v prílohe k smernici 85/591/EHS;

b) analytické metódy, ktoré vyhovujú odporúčaným normám Medzinárodnej organizácie pre normalizáciu (ISO);

c) analytické metódy, ktoré uznáva a uverejňuje Valné zhromaždenie Medzinárodného úradu pre vínnu révu a vína (OIV);

d) ak neexistuje metóda uvedená v a), b) a c), pokiaľ ide o presnosť, opakovateľnosť a reprodukovateľnosť:

— analytická metóda, ktorú schválil príslušný členský štát,

— v prípade potreby ktorákoľvek iná vhodná analytická metóda.

[1] Ú. v. ES L 160, 12.6.1989, s. 1.
[2] Ú. v. ES L 105, 25.4.1990, s. 9.
[3] Ú. v. ES L 270, 7.10.1998, s. 9.
[4] Ú. v. ES L 372, 31.12.1985, s. 50.

Článok 4

Na účely tohto nariadenia:

a) „limit opakovateľnosti“: je hodnota, pre ktorú je možné s pravdepodobnosťou 95 % očakávať, že absolútna hodnota rozdielu medzi dvoma výsledkami skúšok získanými za podmienok opakovateľnosti (ten istý obslužný pracovník, ten istý prístroj, to isté laboratórium a krátky časový interval) je menšia alebo rovná tejto hodnote {ISO 3534-1};

b) „limit reprodukovateľnosti“: je hodnota, pre ktorú je možné s pravdepodobnosťou 95 % očakávať, že absolútna hodnota rozdielu medzi dvoma výsledkami skúšok získanými za podmienok v podmienkach reprodukovateľnosti (rôzni obslužní pracovníci, rôzne prístroje a rôzne laboratóriá) je menšia alebo rovná tejto hodnote {ISO 3534-1};

c) „správnosť“: je blízkosť zhody medzi výsledkom skúšky a prijatou referenčnou hodnotou {ISO 3534-1}.

Článok 5

Toto nariadenie nadobudne účinnosť siedmy deň odo dňa jeho uverejnenia v *Úradnom vestníku Európskych spoločenstiev*.

Bude sa uplatňovať od 1. januára 2001.

Toto nariadenie je záväzné vo svojej celistvosti a priamo uplatniteľné vo všetkých členských štátoch.

V Bruseli 19. decembra 2000

Za Komisiu

Franz FISCHLER

člen Komisie

PRÍLOHA

POPIS ANALYTICKÝCH REFERENČNÝCH METÓD

I. Stanovenie obsahu etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu

Príloha I Príprava destilátu

Príloha II Meranie hustoty destilátu

— Metóda A = piknometria

— Metóda B = elektronické meranie hustoty

— Metóda C = meranie hustoty pomocou hydrostatických váh

II. Stanovenie celkovej sušiny gravimetrickým meraním

III. Stanovenie prchavých látok a metanolu

III.1 Všeobecné poznámky

III.2 Prchavé spoluvznikajúce zložky (kogenery): aldehydy, vyššie alkoholy, etylacetát a metanol (plynovou chromatografiou)

III.3 Prchavé kyseliny (p.m.)

IV. Kyselina kyanovodíková (p.m.)

V. Anetol (p.m.)

VI. Kyselina glycyrrhizová (p.m.)

VII. Chlakóny (p.m.)

VIII. Celkový cukor (p.m.)

IX. Vaječný žĺtok (p.m.)

I STANOVENIE OBSAHU ETANOLU V LIEHOVINÁCH V OBJEMOVÝCH PERCENTÁCH ALKOHOLU

Úvod

Popis referenčnej metódy obsahuje dve prílohy:

Príloha I: Príprava destilátu

Príloha II: Meranie hustoty destilátu

1. **Zameranie**

Táto metóda je vhodná na určovanie skutočného obsahu etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu.

2. **Odkazy na normy**

ISO 3696:1987: Voda pre analytické laboratórne využitie – Technické údaje a skúšobné metódy

3. **Pojmy a definície**

3.1. *Referenčná teplota*:

Referenčná teplota pre stanovenie obsahu etanolu na základe objemu, hustoty a mernej tiaže je 20 °C.

Poznámka 1 Pojem „pri t C“ je vyhradený pre všetky prípady, keď sú určované hodnoty (hustota alebo obsah etanolu v objemových percentách alkoholu) vyjadrené pri teplote rôznej od referenčnej teploty 20 °C.

3.2. *Hustota*:

Hustota je hmotnosť na jednotku objemu liehovín vo vákuu pri 20 °C. Vyjadruje sa v kilogramoch na meter kubický a jej symbol je $\rho_{20°C}$ alebo ρ_{20}.

3.3. *Merná tiaž*:

Merná tiaž je pomer hustoty liehovín pri 20 °C k hustote vody pri tej istej teplote vyjadrený ako desatinné číslo. Označuje sa symbolom $d_{20°C/20°C}$ alebo $d_{20/20}$, alebo jednoducho d, ak neexistuje žiadna možnosť zámeny. Charakteristika, ktorá bola nameraná, sa musí uviesť v protokole zo skúšky iba pomocou vyššie definovaných symbolov.

Poznámka 2: Hodnotu mernej tiaže je možné získať z hustoty ρ_{20} pri 20° C:

$\rho_{20} = 998{,}203 \times d_{20/20}$ alebo $d_{20/20} = \rho_{20}/998{,}203$

kde 998,203 je hustota vody pri 20 °C.

3.4. *Skutočný obsah etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu*:

Skutočný obsah etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu sa rovná počtu litrov etylalkoholu obsiahnutých v 100 l zmesi vody a alkoholu, ktorá má rovnakú hustotu ako alkohol alebo lieh po destilácii. Referenčné hodnoty obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu (obj.) pri 20 °C v závislosti od hustoty pri 20 C pre rôzne zloženia zmesi vody a alkoholu, ktoré sa majú používať, sú uvedené v medzinárodnej tabuľke, ktorú prijala Medzinárodná organizácia legálnej metrológie vo svojom Odporúčaní č. 22.

Všeobecná rovnica týkajúca sa obsahu etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu a hustoty zmesi vody a alkoholu pri danej teplote je uvedená na strane 40 v kapitole 3 „Obsah etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu“ prílohy k nariadeniu Komisie (EHS) č. 2676/90 (Ú. v. ES L 272, 3.10.1990, s. 1) alebo v príručke analytických metód OIV (1994) (s. 17).

Poznámka 3: V prípade likérov a krémových likérov, u ktorých je veľmi ťažké presne merať objem, sa musí vzorka odvážiť a najprv sa vypočíta obsah etanolu v hmotnostných percentách alkoholu.

Prevodový vzorec:

$$\text{obsah etanolu v liehovine v objemových percentách alkoholu (\% obj.)} = \frac{\text{ASM (\% hmotn.)} \times \text{(vzorka)}}{\text{(alkohol)}}$$

kde ASM = obsah etanolu v hmotnostných percentách

ρ_{20} (alkohol) = 789,24 kg/m^3

4. **Princíp**

Po destilácii sa určí obsah etanolu v destiláte v objemových percentách alkoholu piknometrickým meraním, elektronickým meraním hustoty alebo meraním hustoty pomocou hydrostatických váh.

PRÍLOHA I: PRÍPRAVA DESTILÁTU

1. **Zameranie**

Táto metóda je vhodná na prípravu destilátov, ktoré sa používajú pri určovaní skutočného obsahu etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu.

2. **Princíp**

Liehoviny sa destilujú, aby sa oddelil etylalkohol a iné prchavé zlúčeniny od extrahovateľných látok (látky, ktoré sa nedestilujú).

3. **Reagenty a materiály**

3.1. Granule proti búrlivému varu.

3.2. Koncentrovaná protipenová emulzia (pre krémové likéry).

4. **Prístroje a vybavenie**

Obvyklé laboratórne prístroje, najmä tie, ktoré sú uvedené ďalej.

4.1. Vodný kúpeľ, ktorý je možné udržiavať na teplote 10 °C až 15 °C.

Vodný kúpeľ, ktorý je možné udržiavať na teplote 20 °C (± 0,2 °C).

4.2. Odmerné banky triedy A, s objemom 100 ml a 200 ml, ktoré boli úradne ciachované na 0,1 a 0,15.

4.3. Destilačný prístroj:

4.3.1. Všeobecné požiadavky

Destilačný prístroj musí spĺňať tieto technické požiadavky:

— počet spojov nesmie byť vyšší než prísne minimálne množstvo potrebné na zabezpečenie tesnosti systému,

— do prístroja musí byť zapojené zariadenie určené na zabránenie prenikaniu (strhávaniu vriacej kvapaliny parami) a zrovnomernenie destilačnej rýchlosti pár s vysokým obsahom alkoholu,

— rýchla a úplná kondenzácia alkoholových pár,

— prvé destilačné frakcie sa musia zachytávať vo vodnom prostredí.Musí sa používať tepelný zdroj vybavený vhodným tepelným difúzorom, ktorý úplne zabráni možným pyrolytickým reakciám pri kontakte s extrahovateľnými látkami.

4.3.2. Príklad vhodného destilačného prístroja je znázornený na obrázku 1. Prístroj sa skladá z týchto častí:

— banka so zaobleným dnom, 1 liter, s normalizovaným zabrúseným skleným spojom,

— rektifikačná kolóna vysoká aspoň 20 cm (napríklad Vigreuxova kolóna),

— kolenová spojovacia trubka s približne 10 cm dlhým vodorovne osadeným kondenzátorom s priamym okrajom (kondenzátor typu West), nasadená vertikálne,

— 40 cm dlhá chladiaca špirála,

— odvodná trubka, ktorou sa destilát privádza ku dnu ociachovanej zbernej odmerky obsahujúcej malé množstvo vody.

Poznámka: Vyššie popísaný prístroj je určený na prácu so vzorkou s objemom najmenej 200 ml. Možno ním však destilovať aj vzorky s menším objemom (100 ml) pomocou menšej destilačnej banky za predpokladu, že sa použije rozstrekovacia hlava alebo nejaké iné zariadenie, ktorým sa zabráni strhávaniu vriacej kvapaliny parami.

5. **Skladovanie skúšobných vzoriek**

Vzorky sa pred analýzou skladujú pri izbovej teplote.

6. **Postup**

Predbežná poznámka:

Destiláciu je možné vykonávať aj postupom, ktorý uverejnila IUPAC (1968).

6.1. Overenie destilačného prístroja.

Použitý prístroj musí byť schopný vykonávať tieto činnosti:

Pri destilácii 200 ml vodného roztoku alkoholu so známou koncentráciou blízkou 50 % obj. nesmú vznikať vyššie straty alkoholu než 0,1 % obj.

6.2. Liehoviny s obsahom etanolu menej než 50 % obj. alkoholu.

Odmerajte pomocou odmernej banky 200 ml liehoviny.

Zaznamenajte si teplotu tejto kvapaliny, alebo ju udržujte pri štandardnej teplote (20 °C).

Vylejte vzorku do banky so zaobleným dnom, ktorá je súčasťou destilačného prístroja a vypláchnite odmernú banku tromi dávkami po približne 20 ml destilovanej vody. Každú dávku výplachovej vody pridajte k obsahu destilačnej banky.

Poznámka: Takéto 60-ml zriedenie je dostatočné pre liehoviny s menším obsahom sušiny než 250 g na liter. V opačnom prípade, aby sa zabránilo pyrolýze, musí byť objem výplachovej vody aspoň 70 ml, ak je koncentrácia sušiny 300 g/l, 85 ml pri 400 g/l sušiny a 100 ml pre 500 g/l sušiny (niektoré ovocné likéry alebo krémové likéry). Upravte tieto objemy úmerne rôznym objemom vzoriek.

Pridajte niekoľko granúl proti búrlivému varu (3.1) (a v prípade krémových likérov aj protipenovú emulziu).

Nalejte 20 ml destilovanej vody do pôvodnej odmernej banky s objemom 200 ml, v ktorej bude uložený destilát. Túto banku potom musíte vložiť do studeného vodného kúpeľa (4.1) (10 až 15 °C pre liehoviny s anízovou príchuťou).

Destilujte, dávajte pozor na to, aby ste zabránili strhávaniu vriacej kvapaliny parami a opaľovaniu a príležitostne premiešajte obsah banky, kým hladina destilátu neklesne niekoľko milimetrov pod kalibračnú značku na odmernej banke.

Keď teplota tohto destilátu klesne na hodnotu v rozmedzí 0,5 °C od počiatočnej teploty kvapaliny, dolejte destilovanú vodu až po kalibračnú značku a dôkladne premiešajte.

Tento destilát sa používa na určenie obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu (príloha II).

6.3. Liehoviny s obsahom etanolu viac než 50 % obj. alkoholu.

Odmerajte 100 ml liehoviny pomocou odmernej banky s objemom 100 ml a vylejte vzorku do banky so zaobleným dnom, ktorá je súčasťou destilačného prístroja.

Odmernú banku niekoľkokrát vypláchnite destilovanou vodou a výplachovú vodu pridajte k obsahu destilačnej banky so zaobleným dnom. Na vyplachovanie použite dostatočné množstvo vody na to, aby sa objem kvapaliny v banke zväčšil približne na 230 ml.

Nalejte 20 ml destilovanej vody do odmernej banky s objemom 200 ml, v ktorej bude uložený destilát. Túto banku potom musíte vložiť do studeného vodného kúpeľa (4.1) (10 až 15 °C pre liehoviny s anízovou príchuťou).

Destilujte, príležitostne premiešajte obsah banky, kým hladina destilátu neklesne niekoľko milimetrov pod kalibračnú značku na 200 ml odmernej banke.

Keď teplota tohto destilátu klesne na hodnotu v rozmedzí 0,5 °C od počiatočnej teploty kvapaliny, dolejte destilovanú vodu až po kalibračnú značku a dôkladne premiešajte.

Tento destilát sa používa na určenie obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu (príloha II).

Poznámka: Obsah etanolu v liehovine v objemových percentách alkoholu je dvojnásobne väčší než obsah etanolu v destiláte.

PRÍLOHA II: MERANIE HUSTOTY DESTILÁTU

METÓDA A: STANOVENIE SKUTOČNÉHO OBSAHU ETANOLU V LIEHOVINÁCH V OBJEMOVÝCH PERCENTÁCH ALKOHOLU - PIKNOMETRICKÉ MERANIE

A.1. **Princíp**

Obsah etanolu v objemových percentách alkoholu sa získa z hodnoty hustoty destilátu nameranej piknometricky.

A.2. **Reagenty a materiály**

Pokiaľ nie je uvedené inak, v priebehu analýzy používajte iba reagenty uznávanej analytickej triedy a vodu aspoň triedy 3 ako je definované v ISO 3696:1987.

A.2.1. Roztok chloridu sodného (2 % w/v)

Na prípravu 1 litra odvážte 20 g chloridu sodného a rozpustite ho v 1 litri vody.

A.3. **Prístroje a vybavenie**

Obvyklé laboratórne prístroje, najmä tie, ktoré sú uvedené ďalej:

A.3.1. Analytické váhy s rozlíšením 0,1 mg.

A.3.2. Teplomer so zabrúseným skleným spojom kalibrovaný v desatinách stupňa od 10 °C do 30 °C. Tento teplomer musí byť ciachovaný alebo skontrolovaný vzhľadom na ciachovaný teplomer.

A.3.3. Piknometer z pyrexového skla s objemom približne 100 ml osadený odnímateľným teplomerom so zabrúseným skleným spojom (A.3.2). Piknometer má bočnú trubku dlhú 25 mm s vnútorným priemerom 1 mm (maximálne) zakončenú zabrúseným kužeľovým spojom. Iné piknometre sú popísané v ISO 3507, napr. ak je to vhodné, môže sa použiť piknometer s objemom 50 ml.

A.3.4. Tarovacia fľaša s rovnakým vonkajším objemom (do 1 ml) ako piknometer a s hmotnosťou rovnou hmotnosti piknometra naplnená kvapalinou s hustotou 1,01 (roztok chloridu sodného A.2.1).

A.3.5. Tepelne izolovaný plášť, ktorý sa presne hodí na teleso piknometra.

Poznámka 1: Metóda určovania hustôt liehovín vo vákuu si vyžaduje použiť dvojmiskové váhy, piknometer a tarovaciu fľašu s rovnakým vonkajším objemom, ktorá bude v každom danom okamihu rušiť vztlakový účinok vzduchu. Túto jednoduchú techniku je možné uplatniť pomocou jednomiskových váh za predpokladu, že sa znova váži tarovacia fľaša tak, aby sa sledovali zmeny vztlaku v čase.

A.4. **Postup**

Predbežné poznámky:

Ďalej je popísaný postup využívajúci piknometer s objemom 100 ml pre stanovenie obsahu etanolu v liehovine v objemových percentách alkoholu; takým spôsobom sa získa najvyššia presnosť. Tiež je však možné použiť menší piknometer, napríklad s objemom 50 ml.

A.4.1. Kalibrácia piknometra

Piknometer sa kalibruje určením týchto parametrov:

— hmotnosť prázdneho piknometra,

— objem piknometra pri 20 °C,

— hmotnosť piknometra naplneného vodou pri 20 °C.

A.4.1.1. Kalibrácia pomocou jednomiskových váh:

Určite hodnotu:

— hmotnosti čistého, suchého piknometra (P),

— hmotnosti piknometra naplneného vodou pri t °C (P1),

— hmotnosti tarovacej fľaše (T0).

A.4.1.1.1. Odvážte čistý, suchý piknometer (P).

A.4.1.1.2. Opatrne naplňte piknometer destilovanou vodou s teplotou okolia a nasaďte teplomer.

Opatrne vytrite piknometer dosucha a vložte ho do tepelne izolovaného plášťa. Miešajte prevracaním nádoby dovtedy, kým sa neustáli hodnota teploty na teplomere

Hornou hranou bočnej trubky nastavte hladinu prepadu v piknometri. Starostlivo odčítajte teplotu t °C a ak treba, skorigujte ju na akékoľvek nepresnosti stupnice teploty.

Odvážte piknometer naplnený vodou (P1).

A.4.1.1.3. Odvážte tarovaciu fľašu (T0).

A.4.1.1.4. Výpočet

— Hmotnosť obalu prázdneho piknometra = P - m

kde m je hmotnosť vzduchu v piknometri.

m = 0,0012 x (P1 - P)

Poznámka 2: 0,0012 je hustota suchého vzduchu pri 20 °C a tlaku 760 mm Hg stĺpca.

— Objem piknometra pri 20 °C:

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

kde F_t je faktor teploty t °C prevzatý z tabuľky I v kapitole 1 „Hustota a merná tiaž“ prílohy k nariadeniu (EHS) č. 2676/90 (s. 10).

Hodnota $V_{20\,°C}$ musí byť známa s presnosťou na najbližšiu 0,001 ml.

— Hmotnosť vody v piknometri pri 20 °C:

$M_{20\,°C} = V_{20\,°C}$ x 0,998203

kde 0,998203 je hustota vody pri 20 °C.

Poznámka 3: Ak je to potrebné, možno použiť hodnotu hustoty vzduchu 0,99715 a vypočítať obsah etanolu v liehovine v objemových percentách alkoholu vzhľadom na zodpovedajúcu hustotu vzduchu v Tabuľkách ciel a nepriamych daní Jej Veličenstva (HM).

A.4.1.2. Metóda kalibrácie pomocou dvojmiskových váh:

A.4.1.2.1. Položte tarovaciu fľašu na ľavú misku a čistý, suchý piknometer s nasadenou zbernou zátkou na pravú misku. Vyvážte ich položením závaží na stranu piknometra: p gramov.

A.4.1.2.2. Opatrne naplňte piknometer destilovanou vodou s teplotou okolia a nasaďte teplomer; opatrne vytrite piknometer dosucha a vložte ho do tepelne izolovaného plášťa; miešajte prevracaním nádoby dovtedy, kým sa neustáli hodnota teploty na teplomere.

Presne nastavte hladinu po hornú hranu bočnej trubky. Vyčistite bočnú trubku, nasaďte zbernú zátku; odčítajte opatrne hodnotu teploty t C a ak treba, skorigujte ju na všetky nepresnosti stupnice teploty.

Odvážte piknometer naplnený vodou tak, že dosiahnete rovnováhu závažiami s hmotnosťou p' gramov.

A.4.1.2.3. Výpočet

— Hmotnosť obalu prázdneho piknometra = p + m

kde m je hmotnosť vzduchu v piknometri.

m = 0,0012 x (p - p')

— Objem piknometra pri 20 °C:

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

kde F_t je faktor teploty t °C prevzatý z tabuľky I v kapitole 1 „Hustota a merná tiaž“ prílohy k nariadeniu (EHS) č. 2676/90 (s. 10).

Hodnota $V_{20\,°C}$ musí byť známa s presnosťou na najbližšiu 0,001 ml.

— Hmotnosť vody v piknometri pri 20 °C:

$M_{20\,°C} = V_{20\,°C}$ x 0,998203

kde 0,998203 je hustota vody pri 20 °C.

A.4.2. Stanovenie obsahu etanolu v skúšobnej vzorke v objemových percentách alkoholu

A.4.2.1. Použitie jednomiskových váh.

A.4.2.1.1. Odvážte tarovaciu fľašu, jej hmotnosť označte T1.

A.4.2.1.2. Odvážte piknometer s pripraveným destilátom (pozri príloha I), jeho hmotnosť pri t °C označte P2.

A.4.2.1.3. Výpočet

— dT = T1 - T0

— Hmotnosť prázdneho piknometra v okamihu merania

= P - m + dT

— Hmotnosť kvapaliny v piknometri pri t °C

= P2 - (P - m + dT)

— Hustota pri t °C v g/ml

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

— Vyjadrite hustotu pri t °C v kilogramoch na m³ vynásobením $_{\rho t\ °C}$ číslom 1 000. Táto hodnota je známa ako ρ_t.

— Skorigujte ρ_t na 20 °C pomocou tabuliek hustoty ρ_T pre zmesi vody a alkoholu (tabuľka II v prílohe k príručke analytických metód OIV (1994) s. 17-29).

V tabuľke nájdite vodorovný riadok, ktorý zodpovedá celej hodnote teploty T v stupňoch hneď pod hodnotou t °C a najmenšiu hustotu nad hodnotou ρ_t. Zistený tabuľkový rozdiel pod touto hodnotou hustoty využite na výpočet hustoty liehu ρ_t pri tej celej hodnote teploty T v stupňoch.

— Pomocou celého riadku s hodnotami teploty vypočítajte rozdiel medzi hustotou ρ', ktorú nájdete v tabuľke hneď nad hodnotou ρ_t a vypočítanou hodnotou ρ_t. Vydeľte tento rozdiel zisteným tabuľkovým rozdielom vpravo od hodnoty hustoty ρ'. Podiel predstavuje desatinnú časť obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu, kým celú časť obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu nájdete navrchu toho stĺpca, v ktorom sa nachádza hodnota ρ' (Dt, sila v objemových percentách alkoholu).

Poznámka 4: Alternatívne, keď dolievate piknometer po značku, nechajte ho vo vodnom kúpeli udržiavanom na teplote 20 °C (± 0,2 °C).

A.4.2.1.4. Výsledok

Pomocou hustoty ρ_{20} vypočítajte skutočný obsah etanolu v objemových percentách alkoholu a použite pritom ďalej určené tabuľky obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu:

Tabuľkou, ktorá udáva hodnoty obsahu etanolu v zmesiach vody s alkoholom v objemových percentách alkoholu (% obj.) pri 20 °C v závislosti od hustoty pri 20 °C, je medzinárodná tabuľka, ktorú prijala Medzinárodná organizácia legálnej metrológie vo svojom odporúčaní č. 22.

A.4.2.2. Metóda využívajúca dvojmiskové váhy

A.4.2.2.1. Odvážte piknometer s pripraveným destilátom (pozri časť I), jej hmotnosť pri t °C je p".

A.4.2.2.2. Výpočet

— Hmotnosť kvapaliny v piknometri pri t °C

= p + m - p"

— Hustota pri t °C v g/ml

$P_{t°C} = (p + m - p")/V_{20°C}$

— Pri výpočte obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu pri 20 °C vyjadrite hustotu pri t °C v kilogramoch na m³ a skorigujte teplotu takým spôsobom, ako je uvedené v prípade použitia jednomiskových váh.

A.5. **Pracovné charakteristiky metódy (presnosť)**

A.5.1. Štatistické výsledky medzilaboratórnej porovnávacej skúšky

Ďalej uvedené údaje boli získané z medzinárodnej porovnávacej štúdie metódy, ktorá bola vypracovaná podľa medzinárodne odsúhlasených postupov [1], [2].

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	20
Počet vzoriek	6

Vzorky	A	B	C	D	E	F
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	19	20	17	19	19	17
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	1	–	2	1	1	3
Počet akceptovaných výsledkov	38	40	34	38	38	34
Stredná hodnota ($\bar{x}$) % obj.	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) % obj.	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Limit opakovateľnosti (r) v % obj.	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) obj.	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	0,52	0,52	0,38	0,57	0,54	0,53
Limit reprodukovateľnosti (R) v % obj.	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Typy vzoriek

A Ovocný likér; rozdelená úroveň (split level) (*).

B Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

C Whisky; slepé duplikáty.

D Grappa; rozdelená úroveň (*).

E Akvavit; rozdelená úroveň (*).

F Rum; rozdelená úroveň (*).

METÓDA B: STANOVENIE SKUTOČNÉHO OBSAHU ETANOLU V LIEHOVINÁCH V OBJEMOVÝCH PERCENTÁCH ALKOHOLU - ELEKTRONICKÉ MERANIE HUSTOTY (ZALOŽENÉ NA OSCILÁCII VZORKY NA REZONANČNEJ FREKVENCII V OSCILAČNEJ KOMORE)

B.1. **Princíp**

Hustota kvapaliny sa určuje elektronickým meraním oscilácií vibračnej U-trubky. Kvôli realizácii tohto merania sa vzorka vkladá do oscilujúceho systému, ktorého špecifická frekvencia oscilácií sa v dôsledku pridanej hmotnosti zmení.

B.2. **Reagenty a materiály**

Pokiaľ nie je uvedené inak, v priebehu analýzy používajte iba reagenty uznávanej analytickej triedy a vodu aspoň triedy 3 ako je definované v ISO 3696:1987.

B.2.1. Acetón (CAS 666-52-4) alebo absolútny alkohol.

B.2.2. Suchý vzduch.

B.3. **Prístroje a vybavenie**

Obvyklé laboratórne prístroje, najmä tie, ktoré sú uvedené ďalej:

B.3.1. Hustomer s digitálnym displejom

Elektronický hustomer určený pre vykonávanie takýchto meraní musí byť schopný vyjadriť hustotu v g/ml na 5 desatinných miest.

Poznámka 1: Hustomer by mal byť umiestnený na dokonale stabilnom stojane, ktorý je oddelený od všetkých vibrácií.

B.3.2. Regulácia teploty

Výsledky činnosti hustomera sú platné iba vtedy, keď je meracia komora pripojená k vstavanému regulátoru teploty, ktorý je schopný dosiahnuť rovnakú teplotnú stabilitu ± 0,02 °C alebo lepšiu.

Poznámka 2: Presné nastavenie a sledovanie teploty v meracej komore je veľmi dôležité, pretože chyba veľkosti 0,1 °C môže viesť k zmene hustoty rádovo o 0,1 kg/m^3.

B.3.3. Injekčné striekačky pre vstrekovanie vzoriek alebo automatický dávkovač.

B.4. **Postup**

B.4.1. Kalibrácia hustomera

Prístroj sa musí kalibrovať podľa pokynov výrobcu prístroja vtedy, keď sa po prvýkrát uvádza do činnosti. Potom sa musí pravidelne kalibrovať a kontrolovať vzhľadom na overený referenčný štandard alebo laboratórny vnútorný referenčný roztok založený na overenom referenčnom štandarde.

B.4.2. Určenie hustoty vzorky

B.4.2.1. Ak je to potrebné, predtým, než začnete merať, vyčistite meraciu komoru acetónom alebo absolútnym alkoholom a vysušte ju suchým vzduchom. Vypláchnite komoru vzorkou.

B.4.2.2. Vstreknite vzorku do komory (pomocou injekčnej striekačky alebo automatickým dávkovačom) tak, aby sa komora celkom zaplnila. Počas plnenia sa presvedčite, že všetky vzduchové bublinky sú úplne odstránené. Vzorka musí byť homogénna a nesmie obsahovať žiadne tuhé častice. Všetky rozptýlené látky by sa mali pred začatím analýzy odstrániť filtrovaním.

B.4.2.3. Po ustálení meranej hodnoty zaznamenajte hustotu ρ_{20} alebo obsah etanolu v percentách alkoholu zobrazenú na displeji hustomeru.

B.4.3. Výsledok

Keď používate hustotu ρ_{20}, vypočítajte skutočný obsah etanolu v objemových percentách alkoholu a použite pritom ďalej určené tabuľky obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu:

Tabuľkou, ktorá udáva hodnoty obsahu etanolu v zmesiach vody s alkoholom v objemových percentách alkoholu (obj.) pri 20 °C v závislosti od hustoty pri 20 °C, je medzinárodná tabuľka, ktorú prijala Medzinárodná organizácia legálnej metrológie vo svojom Odporúčaní č. 22.

B.5. **Pracovné charakteristiky metódy (presnosť)**

B.5.1. Štatistické výsledky medzilaboratórnej porovnávacej skúšky

Nasledovné údaje boli získané z medzinárodnej porovnávacej štúdie metódy, ktorá bola vypracovaná podľa medzinárodne odsúhlasených postupov [1], [2].

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	16
Počet vzoriek	6

Vzorky	A	B	C	D	E	F
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	11	13	15	16	14	13
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	2	3	1	–	1	2
Počet akceptovaných výsledkov	22	26	30	32	28	26
Stredná hodnota ($\bar{x}$) % obj.	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) % obj.	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Limit opakovateľnosti (r) v % obj.	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) % obj.	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Limit reprodukovateľnosti (R) v % obj.	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Typy vzoriek

A Ovocný likér; rozdelená úroveň (split level) (*).

B Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

C Whisky; slepé duplikáty.

D Grappa; rozdelená úroveň (*).

E Akvavit; rozdelená úroveň (*).

F Rum; rozdelená úroveň (*).

METÓDA C: STANOVENIE SKUTOČNÉHO OBSAHU ETANOLU V LIEHOVINÁCH V OBJEMOVÝCH PERCENTÁCH ALKOHOLU - MERANIE HUSTOTY POMOCOU HYDROSTATICKÝCH VÁH

C.1. **Princíp**

Obsah etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu je možné merať odmeraním hustoty pomocou hydrostatických váh založených na Archimedovom zákone, podľa ktorého teleso ponorené do kvapaliny je nadľahčované silou rovnou hmotnosti kvapaliny telesom vytlačenej.

C.2. **Reagenty a materiály**

Pokiaľ nie je uvedené inak, v priebehu analýzy používajte iba reagenty uznávanej analytickej triedy a vodu aspoň triedy 3 ako je definované v ISO 3696:1987.

C.2.1. Čistiaci roztok plaváka (hydroxid sodný, 30 % w/v)

Na prípravu 100 ml odvážte 30 g hydroxidu sodného a dolejte do potrebného objemu 96 % obj. etanolu.

C.3. **Prístroje a vybavenie**

Obvyklé laboratórne prístroje, najmä tie, ktoré sú uvedené ďalej:

C.3.1. Jednomiskové hydrostatické váhy s citlivosťou 1 mg.

C.3.2. Plavák s objemom aspoň 20 ml špeciálne prispôsobený váham zavesený na vlákne s priemerom najviac 0,1 mm.

C.3.3. Merací valec, na ktorom je vyznačená výšková značka. Plavák sa musí celý vojsť do objemu valca pod značkou; cez povrch kvapaliny môže prechádzať iba závesné vlákno. Merací valec musí mať vnútorný priemer aspoň o 6 mm väčší ako je priemer plaváka.

C.3.4. Teplomer (alebo sonda na meranie teploty) ociachovaný v stupňoch a desatinách stupňa od 10 do 40 °C a kalibrovaný po 0,05 °C.

C.3.5. Závažia kalibrované uznávaným certifikačným orgánom.

Poznámka 1: Tiež je možné použiť dvojmiskové váhy; princíp je popísaný v kapitole 1 „Hustota a merná tiaž“ v prílohe k nariadeniu (EHS) č. 2676/90 (s. 7).

C.4. **Postup**

Plavák a merací valec sa musia pred každým meraním vyčistiť destilovanou vodou, vysušiť mäkkým laboratórnym papierom, ktorý nezanecháva vlákna a vypláchnuť tým roztokom, ktorého hustota sa má stanoviť. Merania sa musia vykonávať hneď po ustálení prístroja, aby sa obmedzili straty alkoholu vyparovaním.

C.4.1. Kalibrácia váh

Hoci váhy sú obvykle vybavené vnútorným kalibračným systémom, musí existovať možnosť kalibrovať hydrostatické váhy pomocou závaží kontrolovaných úradným certifikačným orgánom.

C.4.2. Kalibrácia plaváka

C.4.2.1. Naplňte merací valec až po značku dvakrát destilovanou vodou (alebo vodou s ekvivalentnou čistotou, napr. mikrofiltrovanou vodou s vodivosťou 18,2 MΩ/cm) s teplotou medzi 15 a 25 °C, ale najvhodnejšia je 20 °C.

C.4.2.2. Ponorte do valca plavák a teplomer, miešajte a odčítajte na prístroji hodnotu hustoty kvapaliny a ak treba, skorigujte odčítanú hodnotu tak, aby sa rovnala hustote vody pri teplote merania.

C.4.3. Kontrola pomocou vodného roztoku alkoholu

C.4.3.1. Naplňte merací valec až po značku zmesou vody a alkoholu so známym obsahom etanolu a s teplotou medzi 15 a 25 °C, ale najvhodnejšia je 20 °C.

C.4.3.2. Ponorte do valca plavák a teplomer, miešajte a odčítajte na prístroji hodnotu hustoty kvapaliny (alebo obsah etanolu v percentách objemu alkoholu, ak je to možné). Takto určený obsah etanolu v percentách objemu alkoholu by sa mal rovnať obsahu etanolu určenému podľa predchádzajúceho bodu.

Poznámka 2: Tento roztok so známym obsahom etanolu v objemových percentách alkoholu sa môže použiť aj pri kalibrácii plaváka namiesto dvakrát destilovanej vody.

C.4.4. Meranie hustoty destilátu (alebo jeho obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu, ak to prístroj umožňuje)

C.4.4.1. Nalejte skúšobnú vzorku do meracieho valca až po ciachovnú značku.

C.4.4.2. Ponorte do valca plavák a teplomer, premiešajte a odčítajte na prístroji hodnotu hustoty kvapaliny (alebo obsah etanolu v percentách objemu alkoholu, ak je to možné). Ak sa hustota meria pri t °C (ρ_t), zaznamenajte si hodnotu teploty.

C.4.4.3. Skorigujte ρ_t na teplotu 20 °C pomocou tabuľky hustôt ρT pre zmesi vody a alkoholu (tabuľka II v prílohe II k Príručke analytických metód OIV(1994), s. 17-29).

C.4.5. Čistenie plaváka a meracieho valca

C.4.5.1. Ponorte plavák do čistiaceho roztoku plaváka v meracom valci.

C.4.5.2. Nechajte plavák namočený jednu hodinu a periodicky ním otáčajte.

C.4.5.3. Opláchnite výdatnými množstvami vody z vodovodu a po nej destilovanou vodou.

C.4.5.4. Vysušte mäkkým laboratórnym papierom, ktorý nezanecháva vlákna.

Tento postup absolvujte po prvom použití plaváka a potom pravidelne podľa potreby.

C.4.6. Výsledok

Pomocou hustoty ρ_{20} vypočítajte skutočný obsah etanolu silu v objemových percentách alkoholu a použite pritom ďalej určené tabuľky obsahu etanolu v objemových percentách alkoholu.

Tabuľkou, ktorá udáva hodnoty obsahu etanolu v zmesiach vody s alkoholom v objemových percentách alkoholu (% obj.) pri 20 °C v závislosti od hustoty pri 20 °C, je medzinárodná tabuľka, ktorú prijala Medzinárodná organizácia legálnej metrológie vo svojom odporúčaní č. 22.

C.5. **Pracovné charakteristiky metódy (presnosť)**

C.5.1. Štatistické výsledky medzilaboratórnej porovnávacej skúšky

Nasledovné údaje boli získané z medzinárodnej porovnávacej štúdie metódy, ktorá bola vypracovaná podľa medzinárodne odsúhlasených postupov [1], [2].

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	12
Počet vzoriek	6

Vzorky	A	B	C	D	E	F
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	12	10	11	12	11	9
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	–	2	1	–	1	2
Počet akceptovaných výsledkov	24	20	22	24	22	18
Stredná hodnota ($\bar{x}$) % obj.	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) % obj.	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Pomerná štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Limit opakovateľnosti (r) v % obj.	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) % obj.	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Limit reprodukovateľnosti (R) v % obj.	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Typy vzoriek

A Ovocný likér; rozdelená úroveň (split level) (*).

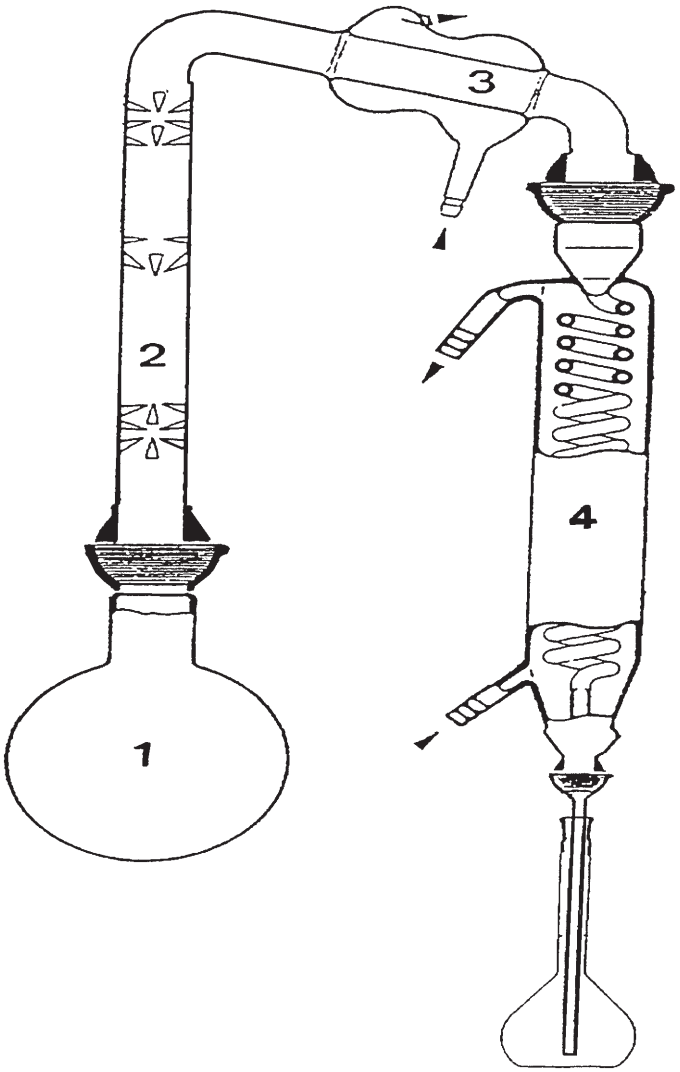
B Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

C Whisky; slepé duplikáty.

D Grappa; rozdelená úroveň (*).

E Akvavit; rozdelená úroveň (*).

F Rum; rozdelená úroveň (*).



Obrázok 1: Destilačný prístroj na meranie skutočného obsahu etanolu v liehovinách v objemových percentách alkoholu

1. 1 litrová banka so zaobleným dnom a s normalizovaným guľovým zabrúseným skleným spojom.
2. 20 cm vysoká Vigreuxova rektifikačná kolóna.
3. 10 cm dlhý kondenzátor s priamym okrajom typu West.
4. 40 cm chladiaca špirála.

II STANOVENIE CELKOVEJ SUŠINY V LIEHOVINÁCH GRAVIMETRICKÝM MERANÍM

1. **Zameranie**

Nariadenie (EHS) č. 1576/89 stanovuje, že túto metóda sa používa iba pre akvavit, u ktorého je koncentrácia sušiny obmedzená na 15 g/l.

2. **Odkazy na normy**

ISO 3696:1987: Voda pre analytické laboratórne využitie - Technické údaje a skúšobné metódy

3. **Definícia**

Do celkovej sušiny alebo do celkového obsahu suchých látok patria všetky látky, ktoré v stanovených fyzikálnych podmienkach nie sú prchavé.

4. **Princíp**

Odváženie zvyšku, ktorý zostal po odparení liehoviny vloženej do kúpeľa s vriacou vodou a vysušenie v sušiacej piecke.

5. **Prístroje a vybavenie**

5.1. Valcová odparovacia nádoba s plochým dnom a s priemerom 55 mm.

5.2. Kúpeľ s vriacou vodou.

5.3. Pipeta 25 ml, trieda A.

5.4. Sušiaca piecka.

5.5. Vysušovač (exsikátor).

5.6. Analytické váhy s presnosťou na 0,1 mg.

6. **Odber vzoriek a vzorky**

Vzorky sa pred analýzou skladujú pri izbovej teplote.

7. **Postup**

7.1. Pipetou preneste 25 ml liehoviny, ktorá obsahuje menej než 15 g/l sušiny, do valcovej odparovacej nádoby s plochým dnom a priemerom 55 mm, ktorú ste predtým odvážili. Počas prvej hodiny odparovania je odparovacia nádoba položená na veku kúpeľa s vriacou vodou tak, aby kvapalina nevrela, pretože by to mohlo viesť k stratám vyšpliechaním. Ďalšiu hodinu nechajte nádobu v styku s parou z kúpeľa s vriacou vodou.

7.2. Dokončite sušenie vložením odparovacej nádoby na dve hodiny do sušiacej piecky pri teplote 105 °C ± 3 °C. Nechajte odparovaciu nádobu vychladnúť vo vysušovači a odvážte ju aj jej obsah.

8. **Výpočet**

Hmotnosť zvyšku vynásobená 40 sa rovná koncentrácii sušiny obsiahnutej v liehovine a musí sa vyjadriť v g/l na jedno desatinné miesto.

9. **Pracovné charakteristiky metódy (presnosť)**

9.1. Štatistické výsledky medzilaboratórnej porovnávacej skúšky

Ďalej uvedené údaje boli získané z medzinárodnej porovnávacej štúdie metódy, ktorá bola vypracovaná podľa medzinárodne odsúhlasených postupov [1], [2].

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	10
Počet vzoriek	4

Vzorky	A	B	C	D
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	9	9	8	9
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	1	1	2	–
Počet akceptovaných výsledkov	18	18	16	18
Stredná hodnota ($\bar{x}$) g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Limit opakovateľnosti (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Limit reprodukovateľnosti (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Rum; rozdelená úroveň (split level).

C Grappa; rozdelené úrovne.

D Akvavit; rozdelené úrovne.

III. STANOVENIE PRCHAVÝCH LÁTOK A METANOLU V LIEHOVINÁCH

III.1. VŠEOBECNÉ POZNÁMKY

1. **Definície**

Nariadenie (EHS) č. 1576/89 stanovuje pre určitú skupinu liehovín (rum, liehoviny vinohradníckeho pôvodu, ovocné liehoviny atď.) minimálne koncentrácie prchavých zlúčenín okrem etanolu a metanolu. Pre túto skupinu nápojov sa tieto koncentrácie konvenčne považujú za rovnocenné súčtu koncentrácií:

1. prchavých kyselín vyjadrených ako koncentrácia kyseliny octovej;
2. aldehydov vyjadrených ako etanal súčtom koncentrácií etanalu (acetaldehydu) a etanalovej frakcie obsiahnutej v 1,1-dietoxyetáne (v acetále);
3. týchto vyšších alkoholov: propán-1-ol, bután-1-ol, bután-2-ol, 2-metylpropán-1-ol, analyzovaných ako individuálny alkohol a 2-metylbután-1-ol a 3-metylbután-1-ol, analyzovaných ako individuálny alkohol alebo súčet koncentrácií týchto dvoch alkoholov;
4. etylacetátu.

Ďalej sú uvedené konvenčné metódy merania koncentrácií prchavých zlúčenín:

— prchavé kyseliny prostredníctvom koncentrácie prchavých kyselín,

— aldehydy (etanal a acetal), etylacetát a alkoholy metódou plynovej chromatografie (GPC).

2. **Analýza prchavých zlúčením metódou plynovej chromatografie**

Môže sa ukázať, že analýzy iných ako vyššie uvedených prchavých zlúčenín metódou plynovej chromatografie sú zvlášť zaujímavé ako prostriedok určovania pôvodu suroviny použitej pri destilácii a skutočných podmienok destilácie.

Niektoré liehoviny obsahujú iné prchavé zložky, ako sú aromatické zlúčeniny, ktoré sú charakteristické pre suroviny použité na získanie alkoholu, pre arómu liehoviny a pre zvláštne prvky prípravy liehoviny. Tieto zlúčeniny sú dôležité pre vyhodnocovanie požiadaviek stanovených v nariadení (EHS) č. 1576/89.

III.2. STANOVENIE PRCHAVÝCH ZLOŽIEK: ALDEHYDOV, VYŠŠÍCH ALKOHOLOV, ETYLACETÁTU A METANOLU METÓDOU PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE

1. **Zameranie**

Táto metóda je vhodná na použitie pri určovaní koncentrácií týchto zlúčenín: 1,1-dietoxyetán (acetál), 2-metylbután-1-ol (aktívny amylalkohol), 3-metylbután-1-ol (izoamylalkohol), metanol (metylalkohol), etyl etanoát (etylacetát), bután-1-ol (n-butanol), bután-2-ol (sekundárny butanol), 2-metylpropán-1-ol (izobutylalkohol), propán-1-ol (n-propanol) a etanal (acetaledhyd) v liehovinách na princípe plynovej chromatografie. Metóda využíva vnútorný štandard, napríklad pentán-3-ol. Koncentrácie analyzovaných látok sa vyjadrujú v gramoch na 100 litrov absolútneho alkoholu; obsah etanolu v objemových percentách alkoholu sa musí určiť pred vykonaním analýzy. Medzi liehoviny, ktoré môžu byť analyzované touto metódou, patria whisky, ovocná pálenka (brandy), vínne liehoviny, ovocné liehoviny a liehoviny z hroznových výliskov.

2. **Odkazy na normy**

ISO 3696:1987: Voda pre analytické laboratórne využitie - Technické údaje a skúšobné metódy.

3. **Definícia**

Kongenery (spoluvznikajúce zložky) sú prchavé látky, ktoré vznikajú spolu s etanolom v priebehu kvasenia, destilácie a dozrievania liehovín.

4. **Princíp**

Koncentrácie spoluvznikajúcich zložiek v liehovinách sa určujú priamym vstreknutím liehoviny alebo vhodne zriedenej liehoviny do systému plynovej chromatografie (GC) systému. Pred vstreknutím sa do liehoviny pridá vhodný vnútorný štandard. Spoluvznikajúce zložky sa separujú na vhodnej kolóne programovým riadením teploty a zisťujú sa pomocou plameňového ionizačného detektora (FID). Koncentrácia každej spoluvznikajúcej zložky sa určuje vzhľadom na vnútorný štandard z faktorov odozvy, ktorých hodnoty sa získavajú v priebehu kalibrácie v rovnakých chromatografických podmienkach, ako sú tie, ktoré sú vytvorené počas analýzy liehoviny.

5. **Reagenty a materiály**

Pokiaľ nie je uvedené inak, používajte iba reagenty s vyššou čistotou než 97 %, kúpené od dodávateľa s akreditáciou podľa noriem ISO, s certifikátom čistoty, ktoré pri skúšobnom zriedení neobsahujú iné spoluvznikajúce zložky (môže sa to potvrdiť vstreknutím štandardov jednotlivých spoluvznikajúcich zložiek pri skúšobnom zriedení v podmienkach plynovej chromatografie definovaných v bode 6.4) a iba takú vodu, ktorá má aspoň triedu 3 definovanú v norme ISO 3696. Acetal a acetaldehyd sa musia skladovať v tme pri teplote < 5 °C, všetky ostatné reagenty sa môžu skladovať pri izbovej teplote.

5.1. Absolútny etanol (CAS 64-17-5).

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

5.3. Propán-1-ol (CAS 71-23-8).

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

5.5. Prijateľné vnútorné štandardy: pentán-3-ol (CAS 584-02-1), pentán-1-ol (CAS 71-41-0), 4-metylpentán-1-ol (CAS 626-89-1) alebo metylnonaoát (CAS 1731-84-6).

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

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

5.8. Etylacetát (CAS 141-78-6).

5.9. Bután-1-ol (CAS 71-36-3).

5.10. Bután-2-ol (CAS 78-92-2).

5.11. Acetaldehyd (CAS 75-07-0).

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

5.13. 40 v/v roztok etanolu

Na prípravu roztoku etanolu s koncentráciou 400 ml/l nalejte 400 ml etanolu (5.1) do odmernej banky s objemom 1 liter, dolejte do tohto objemu destilovanú vodu a premiešajte.

5.14. Príprava a skladovanie štandardných roztokov (postup používaný pre validovanú metódu).

Všetky štandardné roztoky sa musia skladovať pri teplote < 5 °C a každý mesiac sa musia pripraviť čerstvé roztoky. Hmotnosti zložiek a roztokov by sa mali zaznamenávať s presnosťou na najbližšiu 0,1 mg.

5.14.1. Štandardný roztok – A

Pipetou preneste ďalej uvedené reagenty do odmernej banky s objemom 100 ml, ktorá kvôli minimalizácii odparovania zložiek už obsahuje približne 60 ml roztoku etanolu (5.13), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte. Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

Zložka	Objem (ml)
Metanol (5.2)	3,0
Propán-1-ol (5.3)	3,0
2-metylpropán-1-ol (5.4)	3,0
2-metylbután-1-ol (5.6)	3,0
3-metylbután-1-ol (5.7)	3,0
Etylacetát (5.8)	3,0
Bután-1-ol (5.9)	3,0
Bután-2-ol (5.10)	3,0
Acetaldehyd (5.11)	3,0
Acetál (5.12)	3,0

Poznámka 1: Kvôli minimalizácii strát odparovaním je lepšie pridať acetal a acetaldehyd až nakoniec.

5.14.2. Štandardný roztok – B

Pipetou preneste 3 ml pentán-3-olu alebo iného vhodného vnútorného štandardu (5.5) do odmernej banky s objemom 100 ml, ktorá už obsahuje približne 80 ml roztoku etanolu (5.13), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť pentán-3-olu alebo iného pridaného vnútorného štandardu a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

5.14.3. Štandardný roztok – C

Pipetou preneste 1 ml roztoku A (5.14.1) a 1 ml roztoku B (5.14.2) do odmernej banky s objemom 100 ml, ktorá už obsahuje približne 80 ml roztoku etanolu (5.13), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

5.14.4. Štandardný roztok – D

Kvôli udržaniu analytickej kontinuity pripravte štandardný roztok pre kontrolu kvality pomocou predtým pripraveného štandardného roztoku A (5.14.1). Pipetou preneste 1 ml roztoku A (5.14.1) do odmernej banky s objemom 100 ml, ktorá už obsahuje približne 80 ml roztoku etanolu (5.13), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

5.14.5. Štandardný roztok – E

Pipetou preneste 10 ml roztoku B (5.14.2) do odmernej banky s objemom 100 ml, ktorá už obsahuje približne 80 ml roztoku etanolu (5.13), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

5.14.6. Štandardné roztoky používané na kontrolu linearity odozvy plameňového ionizačného detektora

Do samostatných odmerných baniek s objemom 100 ml, ktoré už obsahujú 80 ml roztoku etanolu (5.13) preneste pipetou 0, 0,1, 0,5, 1,0 a 2,0 ml roztoku A (5.14.1) a 1 ml roztoku B (5.14.2), dolejte roztok etanolu (5.13) do 100 ml a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

5.14.7. Štandardný roztok používaný na kontrolu kvality

Pipetou preneste 9 ml štandardného roztoku D (5.14.4) a 1 ml štandardného roztoku E (5.14.5) do navažovacej nádoby a dôkladne premiešajte.

Zaznamenajte si hmotnosť odmernej banky, hmotnosť každej pridanej zložky a celkovú konečnú hmotnosť obsahu.

6. **Prístroje a vybavenie**

6.1. Prístroj schopný merať hustotu a silu v objemových percentách alkoholu.

6.2. Analytické váhy schopné merať na štyri desatinné miesta.

6.3. Plynový chromatograf s programovým riadením teploty osadený plameňovým ionizačným detektorom a integrátorom alebo iným systémom na spracovanie údajov schopný merať plochy alebo výšky píkov.

6.4. Plynová(é) chromatografická(é) kolóna(y) schopná(é) separovať analyzované látky takým spôsobom, že minimálne rozlíšenie medzi jednotlivými zložkami (okrem 2-metylbután-1-olu a 3-metylbután-1-olu) je najmenej 1,3.

Poznámka 2: Vhodnými príkladmi sú tieto kolóny a podmienky plynovej chromatografie:

1. Predkolóna 1 m x vnútorný priemer 0,32 mm pripojená ku kolóne CP-WAX 57 CB 50 m x vnútorný priemer 0,32 mm s hrúbkou vrstvy 0,2 μm (stabilizovaný polyetylénglykol), za ktorou je zapojená kolóna Carbowax 400 50 m x vnútorný priemer 0,32 mm s hrúbkou vrstvy 0,2 μm. (Kolóny sú spojené pomocou lisovaných konektorov.)

Nosný plyn a tlak:	hélium (135 kPa)
Teplota na kolóne:	35° C po dobu 17 minút, z 35 na 70° C s rýchlosťou nárastu 12° C/min, držať na 70° C po dobu 25 minút.
Teplota v injektore:	150° C
Teplota detektora:	250° C
Vstrekovaný objem:	1 µl, *split* 20 až 100:1

2. Predkolóna 1 m x vnútorný priemer 0,32 mm pripojená ku kolóne CP-WAX 57 CB 50 m x vnútorný priemer 0,32 mm s hrúbkou vrstvy 0,2 µm (stabilizovaný polyetylénglykol). (Predkolóna je pripojená pomocou lisovaného konektora.)

Nosný plyn a tlak:	hélium (65 kPa)
Teplota na kolóne:	35° C po dobu 10 minút, z 35 na 110° C s rýchlosťou nárastu 5° C/min, zo 110 na 190° C s rýchlosťou nárastu 30° C/min, držať na 190° C po dobu 2 minút.
Teplota v injektore:	260° C
Teplota detektora:	300° C
Vstrekovaný objem:	1 µl, *split* 55:1

3. Náplňová kolóna (5 CW 20M, Carbopak B), 2 m x vnútorný priemer 2 mm.

Teplota v kolóne:	65° C po dobu 4 minút, zo 65 na 140° C s rýchlosťou nárastu 10° C/min, držať na 140° C po dobu 5 minút, zo 140 na 150° C rýchlosťou nárastu 5° C/min, držať na 150° C po dobu 3 minút.
Teplota v injektore:	65° C
Teplota detektora:	200° C
Vstrekovaný objem:	1 µl

7. **Odber vzoriek a vzorky**

7.1. Laboratórna vzorka

Po prijatí sa meria obsah etanolu v každej vzorke v objemových percentách alkoholu (6.1).

8. **Postup (používaný pre schválenú metódu)**

8.1. Skúšobná vzorka

8.1.1. Odvážte vhodnú utesnenú navažovaciu nádobu a zaznamenajte si jej hmotnosť.

8.1.2. Pipetou preneste do nádoby 9 ml laboratórnej vzorky a zaznamenajte si hmotnosť (M_{VZORKA}).

8.1.3. Pridajte 1 ml štandardného roztoku E (5.14.5) a zaznamenajte si hmotnosť (M_{IS}).

8.1.4. Skúšobný materiál riadne premiešajte (nádobu aspoň 20 krát prevráťte). Pred analýzou sa vzorky musia skladovať pri teplote menej než 5 °C, aby sa minimalizovali straty odparovaním.

8.2. Slepý pokus (blank)

8.2.1. Na váhach, ktoré sú schopné merať na štyri desatinné miesta (6.2), odvážte vhodnú navažovaciu nádobu a zaznamenajte si jej hmotnosť.

8.2.2. Pipetou preneste do nádoby 9 ml roztoku etanolu (5.13) s koncentráciou 400 ml/l a zaznamenajte si hmotnosť.

8.2.3. Pridajte 1 ml štandardného roztoku E (5.14.5) a zaznamenajte si hmotnosť.

8.2.4. Skúšobný materiál riadne premiešajte (nádobu aspoň 20-krát prevráťte). Pred analýzou sa vzorky musia skladovať pri teplote menej než 5 °C, aby sa minimalizovali straty odparovaním.

8.3. Predbežná skúška

Vstreknite štandardný roztok C (5.14.3), čím sa zabezpečí, že všetky analyzované látky budú separované s minimálnym rozlíšením 1,3 (okrem 2-metylbután-1-olu a 3-metylbután-1-olu).

8.4. Kalibrácia

Kalibrácia by sa mala skontrolovať nasledujúcim postupom. Zabezpečte, aby bola odozva lineárna takým spôsobom, že postupne za sebou analyzujete trikrát každý zo štandardných roztokov používaných na kontrolu linearity (5.14.6), ktorý obsahuje vnútorný štandard (IS). Z plôch alebo výšok píkov, ktoré nameral integrátor pre každý vstreknutý roztok, vypočítajte pre každú spoluvznikajúcu zložku (kogener) pomer R a nakreslite grafický priebeh závislosti R od pomeru koncentrácie spoluvznikajúcej zložky ku koncentrácii vnútorného štandardu (IS), C. Mali by ste získať lineárny grafický priebeh s korelačným koeficientom najmenej 0,99.

$$R = \frac{\text{Plocha alebo výška píku spoluvznikajúcej zložky}}{\text{Plocha alebo výška píku vnútorného štandardu}}$$

$$C = \frac{\text{Koncentrácia spoluvznikajúcej zložky } (\mu g / g)}{\text{Koncentrácia vnútorného štandardu } (\mu g / g)}$$

8.5. Určenie (analýza)

Vstreknite štandardný roztok C (5.14.3) a 2 štandardné roztoky používané na kontrolu kvality (5.14.7). Potom pokračujte neznámymi vzorkami (pripravenými podľa bodov 8.1 a 8.2), pričom po každých 10 vzorkách vstreknite jeden štandardný roztok používaný na kontrolu kvality, čím zabezpečíte analytickú stabilitu. Po každých 5 vzorkách vstreknite jeden štandardný roztok C (5.14.3).

9. **Výpočet**

Je možné použiť automatizovaný systém spracovania údajov za predpokladu, že údaje možno kontrolovať na základe ďalej uvedených princípov.

Merajte buď plochy, alebo výšky píkov spoluvznikajúcej zložky a píky vnútorných štandardov.

9.1. Výpočet faktora odozvy.

Z chromatogramu štandardného roztoku C (5.14.3) vypočítajte z rovnice (1) faktory odozvy pre každú spoluvznikajúcu zložku.

$$\text{(1) Faktor odozvy} = \frac{\text{Plocha alebo výška píku IS}}{\text{Plocha alebo výška píku spoluvznik. zložky}} \times \frac{\text{Konc. spoluvznik. zložky } (\mu g/g)}{\text{Konc. IS } (\mu g/g)}$$

kde

IS = vnútorný štandard

Konc.spoluvznik.zložky = koncentrácia spoluvznikajúcej zložky v roztoku C (5.14.3)

Konc. IS = koncentrácia vnútorného štandardu v roztoku C (5.14.3)

9.1.2. Analýza vzorky

Z nasledovnej rovnice (2) vypočítajte koncentráciu každej spoluvzniknutej zložky vo vzorkách.

$$\frac{\text{Plocha alebo výška píku spoluvznikajúcej zložky}}{\text{Plocha alebo výška píku IS}} \times \frac{M_{IS}\ (g)}{M_{VZORKA}\ (g)} \times \text{Konc. IS } (\mu g / g) \times RF$$

kde

M_{VZORKA} = hmotnosť vzorky (8.1.2)

M_{IS} = hmotnosť vnútorného štandardu (8.1.3);

Konc. IS = koncentrácia vnútorného štandardu v roztoku E (5.14.5);

RF = faktor odozvy vypočítaný z rovnice (1).

9.1.3. Analýza štandardného roztoku používaného na kontrolu kvality (QC)

Z ďalej uvedenej rovnice (3) vypočítajte percento výťažnosti cieľovej hodnoty každej spoluvznikajúcej zložky v štandardoch používaných pre kontrolu kvality (QC) (5.14.7):

$$\text{(3) \% obnovy vzorky QC} = \frac{\text{koncentrácia analyzovanej látky v štandarde QC}}{\text{koncentrácia analyzovanej látky v roztoku D}} \times 100$$

Koncentrácia analyzovanej látky v štandarde používanom na kontrolu kvality sa vypočíta z vyššie uvedených rovníc (1) a (2).

9.2. Záverečná prezentácia výsledkov

Pomocou rovnice (4) sa výsledky prevedú z jednotiek µg/g na g na 100 litrov absolútneho alkoholu:

(4) Koncentrácia v g na liter absolútneho alkoholu =

Koncentrácia (µg/g) x ρ x 10/(obsah etanolu v (% obj.) x 1 000)

kde ρ = hustota v kg/m³.

Výsledky sa uvádzajú na tri platné číslice a maximálne jedno desatinné miesto, napr. 11,4 g na 100 litrov absolútneho alkoholu.

10. **Zabezpečenie kvality a kontrola kvality (používaná pre validovanú metódu)**

Z vyššie uvedenej rovnice (2) vypočítajte koncentráciu každej spoluvznikajúcej zložky v štandardných roztokoch používaných na kontrolu kvality, ktoré boli pripravené postupom popísaným v bodoch 8.1.1 až 8.1.4. Z rovnice (3) vypočítajte percento výťažnosti cieľovej hodnoty. Ak sú analyzované výsledky pre každú spoluvznikajúcu zložku v rozmedzí ± 10 % od ich teoretických hodnôt, je možné pokračovať v analýze. Ak nie, mala by sa vyšetriť príčina nepresnosti a vykonať vhodné nápravné opatrenia.

11. **Pracovné charakteristiky metódy (presnosť)**

Štatistické výsledky medzilaboratórnej porovnávacej skúšky: ďalej uvedené tabuľky obsahujú hodnoty pre tieto zlúčeniny: etanal, etylacetát, celková koncentrácia etanalu, metanol, bután-2-ol, propán-1-ol, bután-1-ol, 2-metyl-propán-1-ol, 2-metyl-bután-1-ol, 3-metyl-bután-1-ol.

Nasledovné údaje boli získané z medzinárodnej porovnávacej štúdie metódy, ktorá bola vypracovaná podľa medzinárodne odsúhlasených postupov.

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	etanal

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	28	26	27	27	28
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	2	4	3	3	2
Počet akceptovaných výsledkov	56	52	54	54	56
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	12	14	22	6,8	8,9
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	etylcetát

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	24	24	25	24	24
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	2	2	1	2	2
Počet akceptovaných výsledkov	48	48	50	48	48
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	96,8	1 046	120,3	112,5	99,1
				91,8 (*)	117,0 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,22	6,6
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Typy vzoriek
A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.
B Griotka; slepé duplikáty.
C Grappa; slepé duplikáty.
D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).
E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	acetál

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	20	21	22	17	21
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	4	3	2	4	3
Počet akceptovaných výsledkov	40	42	44	34	42
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	35,04	36,46	68,5	20,36	15,1
				6,60 (*)	28,3 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Typy vzoriek
A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.
B Griotka; slepé duplikáty.
C Grappa; slepé duplikáty.
D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).
E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	celková koncentrácia etanalu

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	23	19	22	21	22
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	1	5	2	3	2
Počet akceptovaných výsledkov	46	38	44	42	44
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	13	15	24,1	7,3	9,0
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	metanol

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	26	27	27	28	25
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	4	3	3	1	4
Počet akceptovaných výsledkov	52	54	54	56	50
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	4,4	27	22	1,5	1,3
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	13	99	60	4,5	2,8
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	4
Analyzovaná látka	bután-2-ol

Vzorky	A	B	C	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	21	27	29	22
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	4	3	1	3
Počet akceptovaných výsledkov	42	54	58	44
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	0,40	2,2	0,87	0,64
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	1,1	6,1	2,5	1,8
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	0,89	13	3,2	0,87
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	2,5	35,5	8,9	2,4

Typy vzoriek
A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.
B Griotka; slepé duplikáty.
C Grappa; slepé duplikáty.
E Rum; rozdelené úrovne (split levels) (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	propán-1-ol

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	29	27	27	29	29
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	2	4	3	2	2
Počet akceptovaných výsledkov	58	54	54	58	58
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Typy vzoriek
A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.
B Griotka; slepé duplikáty.
C Grappa; slepé duplikáty.
D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).
E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	propán-1-ol

Vzorky	A	B	C
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	20	22	22
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	4	4	6
Počet akceptovaných výsledkov	40	44	44
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	3,79	5,57	7,54
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	0,43	0,20	0,43
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	1,1	0,6	1,2
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	0,59	0,55	0,82
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	1,7	1,5	2,3

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	2-metylpropán-1-ol

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	28	31	30	26	25
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	3	0	1	5	6
Počet akceptovaných výsledkov	56	62	60	52	50
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	2-metyl-bután-1-ol

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	25	26	285	27	25
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	3	2	3	1	2
Počet akceptovaných výsledkov	50	52	50	54	50
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).

Rok vykonania medzilaboratórnej porovnávacej skúšky	1997
Počet laboratórií	32
Počet vzoriek	5
Analyzovaná látka	3-metyl-bután-1-ol

Vzorky	A	B	C	D	E
Počet laboratórií, ktoré zostali po vylúčení tých, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	23	23	24	27	21
Počet laboratórií, ktorých hodnoty sa príliš odlišovali	5	5	4	1	6
Počet akceptovaných výsledkov	46	46	48	54	42
Stredná hodnota ($\bar{x}$) µg/g	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Štandardná odchýlka opakovateľnosti (S_r) µg/g.	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Relatívna štandardná odchýlka opakovateľnosti (RSD_r) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Limit opakovateľnosti (r) µg/g	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (S_R) µg/g	29,8	13	21	8,5	6,7
Relatívna štandardná odchýlka reprodukovateľnosti (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Limit reprodukovateľnosti (R) µg/g	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Typy vzoriek

A Ovocná pálenka (brandy); slepé duplikáty.

B Griotka; slepé duplikáty.

C Grappa; slepé duplikáty.

D Whisky; rozdelené úrovne (split levels) (*).

E Rum; rozdelené úrovne (*).