

32000R2870

L 333/20

SLUŽBENI LIST EUROPSKIH ZAJEDNICA

29.12.2000.

UREDBA KOMISIJE (EZ) br. 2870/2000**od 19. prosinca 2000.****o utvrđivanju referentnih metoda Zajednice za analizu jakih alkoholnih pića**

KOMISIJA EUROPSKIH ZAJEDNICA,

uzimajući u obzir Ugovor o osnivanju Europske zajednice,

uzimajući u obzir Uredbu Vijeća (EEZ) br. 1576/89 od 29. svibnja 1989. o utvrđivanju općih pravila o definiranju, opisivanju i prezentiranju jakih alkoholnih pića ⁽¹⁾, kako je izmijenjena Aktom o pristupanju Austrije, Finske i Švedske, a posebno njezin članak 4. stavak 8.,

budući da:

- (1) Članak 4. stavak 8. Uredbe (EEZ) br. 1576/89 predviđa usvajanje metoda koje se moraju koristiti u analizi jakih alkoholnih pića. U slučaju službene kontrole ili spora, potrebno je koristiti referentne metode kako bi se osigurala usklađenost s Uredbom (EEZ) br. 1576/89 i Uredbom Komisije (EEZ) br. 1014/90 od 24. travnja 1990. o utvrđivanju detaljnih provedbenih pravila o definiciji, opisivanju i prezentaciji jakih alkoholnih pića ⁽²⁾, kako je zadnje izmijenjena Uredbom (EZ) br. 2140/98 ⁽³⁾.
- (2) U najvećoj mogućoj mjeri bilo bi korisno usvojiti i opisati opće prihvaćene metode kao analitičke referentne metode Zajednice.
- (3) Kako bi se uzeo u obzir znanstveni napredak i razlike u opremi službenih laboratorija, mora biti dozvoljena upotreba metoda, pod odgovornošću direktora laboratorija, koje se zasnivaju na drugačijim načelima mjerenja od referentnih metoda opisanih u Prilogu ovoj Uredbi, a gdje takve druge metode nude primjerena jamstva glede rezultata te naročito zadovoljavaju kriterije dane u Prilogu Direktivi Vijeća 85/591/EEZ od 20. prosinca 1985. o uvođenju metoda uzorkovanja i analiza Zajednice za nadzor hrane namijenjene prehrani ljudi ⁽⁴⁾ i ako se može dokazati da su promjene u točnosti, ponovljivosti i usporedivosti dobivenih rezultata u granicama rezultata dobivenih korištenjem referentnih metoda opisanih u ovoj Uredbi. Ako je taj uvjet zadovoljen, potrebno je dopustiti upotrebu drugih metoda analize. Međutim, važno je napomenuti da druge metode ne mogu zamijeniti referentne metode u slučajevima spora.

- (4) Mjere predviđene ovom Uredbom u skladu su s mišljenjem Provedbenog odbora za jaka alkoholna pića,

DONIJELA JE OVU UREDBU:

Članak 1.

Referentne metode Zajednice za analizu jakih alkoholnih pića, čija je svrha osigurati poštovanje Uredbe (EEZ) br. 1576/89 i Uredbe (EEZ) br. 1014/90:

- u slučaju službene kontrole, ili
- u slučaju spora,

su one metode koje se koriste u Prilogu ovoj Uredbi.

Članak 2.

Neovisno o prvoj alineji članka 1., dozvoljene su druge metode analize za koje je odgovoran direktor laboratorija, pod uvjetom da su točnost i preciznost (ponovljivost i obnovljivost) metoda najmanje jednake onima odgovarajućih referentnih analitičkih metoda koje su navedene u Prilogu.

Članak 3.

Ako nisu utvrđene analitičke referentne metode Zajednice za detekciju i kvantifikaciju sadržaja tvari u određenom jakom alkoholnom piću, koriste se sljedeće metode:

- (a) metode analize potvrđene u skladu s međunarodno priznatim postupcima te koje posebno ispunjavaju kriterije određene u Prilogu Direktivi 85/591/EEZ;
- (b) metode analize koje su u skladu s preporučenim standardima Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO);
- (c) metode analize koje je priznala i objavila Glavna skupština Međunarodnog ureda za vino i vinovu lozu (OIV);
- (d) u nedostatku metoda kako su navedene u točkama (a), (b) ili (c), zbog njezine točnosti, ponovljivosti i obnovljivosti:

— analitička metoda koju je odobrila dotična država članica,

— gdje je to potrebno, bilo koja druga prikladna metoda.

⁽¹⁾ SL L 160, 12.6.1989., str. 1.

⁽²⁾ SL L 105, 25.4.1990., str. 9.

⁽³⁾ SL L 270, 7.10.1998., str. 9.

⁽⁴⁾ SL L 372, 31.12.1985., str. 20.

Članak 4.

Za potrebe ove Uredbe:

- (a) „granica ponovljivosti” znači vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva rezultata ispitivanja dobivena pod uvjetima ponovljivosti (isti analitičar, isti uređaj, isti laboratorij i kratak vremenski razmak), koja se može očekivati uz vjerojatnost od 95 % {ISO 3534-1};
- (b) „granica obnovljivosti” znači vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva rezultata ispitivanja dobivena

pod uvjetima obnovljivosti (različiti analitičari, različiti uređaji i različiti laboratoriji), koja se može očekivati uz vjerojatnost od 95 % {ISO 3534-1};

- (c) „točnost” znači podudarnost između rezultata ispitivanja i prihvaćene referentne vrijednosti {ISO 3534-1}.

Članak 5.

Ova Uredba stupa na snagu sedmog dana od dana objave u *Službenom listu Europskih zajednica*.

Ona se primjenjuje se od 1. siječnja 2001.

Ova je Uredba u cijelosti obvezujuća i izravno se primjenjuje u svim državama članicama.

Sastavljeno u Bruxellesu 19. prosinca 2000.

Za Komisiju
Franz FISCHLER
Član Komisije

PRILOG

OPIS REFERENTNIH ANALITIČKIH METODA

- I. Određivanje alkoholne jakosti po volumenu
 - Dodatak I.: Priprema destilata
 - Dodatak II.: Mjerenje gustoće destilata
 - Metoda A = piknometrija
 - Metoda B = elektronska denzimetrija
 - Metoda C = denzimetrija uz korištenje hidrostatske vage
- II. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta gravimetrijom
- III. Određivanje hlapivih spojeva i metanola
 - III.1. Opće napomene
 - III.2. Hlapivi srodni spojevi: aldehidi, viši alkoholi, etil acetat i metanol (plinska kromatografija)
 - III.3. Hlapiva kiselost (p.m.)
- IV. Cijanovodična kiselina (p.m.)
- V. Anetol (p.m.)
- VI. Glicirizinska kiselina (p.m.)
- VII. Kalkoni (p.m.)
- VIII. Ukupni šećeri (p.m.)
- IX. Žumanjak (p.m.)

I. ODREĐIVANJE ALKOHOLNE JAKOSTI PO VOLUMENU JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA

Uvod

Referentna metoda uključuje dva Dodatka:

Dodatak I.: Priprema destilata

Dodatak II.: Mjerenje gustoće destilata

1. Svrha

Ova metoda je prikladna za određivanje stvarne alkoholne jakosti po volumenu jakih alkoholnih pića.

2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkim laboratorijima – Zahtjevi i metode ispitivanja.

3. Izrazi i definicije

3.1. Referentna temperatura:

Referentna temperatura za određivanje alkoholne jakosti po volumenu, gustoći i specifičnoj težini jakih alkoholnih pića je 20 °C.

Napomena 1.: Izraz „na °C” rezerviran je za sva određivanja (gustoće ili alkoholne jakosti po volumenu) koja su izražena u temperaturi koja nije referentna temperatura od 20 °C.

3.2. Gustoća:

Gustoća je masa po jedinici volumena jakih alkoholnih pića na 20 °C u vakuumu. Izražava se u kilogramima po kubičnom metru, a njezin simbol je $\rho_{20\text{ °C}}$ ili ρ_{20} .

3.3. Relativna gustoća:

Relativna gustoća je omjer, izražen kao decimalni broj, gustoće jakih alkoholnih pića na 20 °C i gustoće vode na istoj temperaturi. Označava se simbolom $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ ili $d_{20/20}$, ili samo s d kad ne postoji mogućnost zabune. Svojstvo koje je mjereno mora se navesti na certifikatu, a pritom se smiju koristiti samo gore navedeni simboli.

Napomena 2.: Relativna gustoća se može dobiti iz gustoće ρ_{20} na 20 °C:

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

gdje je 998,203 gustoća vode na 20 °C.

3.4. Stvarna alkoholna jakost po volumenu:

Stvarna alkoholna jakost po volumenu jakih alkoholnih pića jednaka je broju litara etilnog alkohola u 100 litara mješavine vode i alkohola koja ima istu gustoću kao i alkohol ili jako alkoholno piće nakon destilacije. Referentne vrijednosti za alkoholnu jakost po volumenu (vol. %) na 20 °C u odnosu na gustoću na 20 °C za različite mješavine vode i alkohola koje se moraju koristiti su one vrijednosti koje su dane u međunarodnoj tablici koju je usvojila Međunarodna organizacija za zakonsko mjeriteljstvo (*International Legal Metrology Organisation*) u svojoj Preporuci br. 22.

Opća jednadžba koja se odnosi na alkoholnu jakost po volumenu i gustoći mješavine vode i alkohola na zadanoj temperaturi dana je na stranici 40. poglavlja 3. „Alkoholna jakost po volumenu” Priloga Uredbi Komisije (EEZ) br. 2676/90 (SL L 272, 3.10.1990., str. 1.) ili u priručniku za metode analize OIV-a (1994.) (str. 17.).

Napomena 3.: Za likere i krem likere čiji je volumen teško točno izmjeriti, uzorak se mora izvagati, a alkoholna jakost se prvo računa po masi.

Jednadžba za konverziju:

$$\text{alkoholna jakost po volumenu (\% vol)} = \frac{\text{JAM (\% mase)} \times P_{20} (\text{uzorak})}{P_{20} (\text{alkohol})}$$

gdje je JAM = alkoholna jakost po masi,

$$\rho_{20} (\text{alkohol}) = 789,24 \text{ kg/m}^3$$

4. Načelo rada

Nakon destilacije, alkoholna jakost po volumenu destilata određuje se piknometrijom, elektronskom denzimetrijom ili denzimetrijom uz upotrebu hidrostatske vage.

DODATAK I.: PRIPREMA DESTILATA

1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za pripremu destilata koji se koriste za određivanje stvarne alkoholne jakosti po volumenu jakih alkoholnih pića.

2. Načelo rada

Jaka alkoholna pića se destiliraju kao bi se odvojio etilni alkohol i drugi hlapivi spojevi iz ekstrakta (supstanci koje se ne destiliraju).

3. Reagensi i materijali

3.1. Granule za vrenje.

3.2. Koncentrirana emulzija za sprečavanje pjenušanja (za kremaste likere).

4. Uređaji i aparatura

Uobičajena laboratorijska oprema, a naročito sljedeće:

4.1. Vodena kupelj čija se temperatura može održavati na 10 °C do 15 °C.

Vodena kupelj čija se temperatura može održavati na 20 °C ($\pm 0,2$ °C).

4.2. Odmjerne tikvice klase A, od 100 ml i 200 ml, koje su umjerene na 0,1 %, odnosno na 0,15 %.

4.3. Aparatura za destilaciju:

4.3.1. Opći zahtjevi

Oprema za destilaciju mora udovoljiti sljedećim zahtjevima:

- broj spojeva ne smije biti veći od strogo određenog minimuma koji je potreban da bi se osigurala nepropusnost sustava,
- uključenje uređaja koji sprečava burno vrenje (gubitak vrele tekućine isparavanjem) i regulira brzinu destilacije para bogatih alkoholom,
- brza i potpuna kondenzacija alkoholnih para,
- skupljanje prvih frakcija destilacije u vodenom mediju.

Izvor topline mora se koristiti uz odgovarajući difuzor topline kako bi se spriječile pirogene reakcije u ekstraktu.

4.3.2. Primjer prikladne opreme za destilaciju prikazan je na slici 1., a uključuje sljedeće dijelove:

- tikvicu od 1 l s okruglim dnom i standardiziranim spojem od brušenog stakla,
- najmanje 20 cm dugu rektifikacijsku kolonu (npr. kolona Vigreux),
- koljenasti konektor s hladilom ravnih rubova koje je dugo približno 10 cm (tipa West) i postavljen okomito (vidjeti sliku 1.),
- 40 cm dugu spiralnu cijev za hlađenje,
- ispusnu cijev kojom se destilat dovodi do dna prihvatne građirane tikvice s malom količinom vode.

Napomena: Gore opisani uređaj je namijenjen za uzorak od najmanje 200 ml. Međutim, manji uzorci (100 ml) se mogu destilirati upotrebom manjih destilacijskih tikvica, pod uvjetom da se koristi zvono za destilaciju ili neki drugi uređaj za sprečavanje prelaska smjese tekućine i pare u hladilo.

5. Skladištenje uzoraka za ispitivanje

Uzorci se skladište na sobnoj temperaturi prije analize.

6. Postupak

Uvodna napomena:

Destilacija se također može vršiti po postupku Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC) (1968).

6.1. Provjera aparature za destilaciju.

Aparatura mora imati sljedeća svojstva:

Destilacija 200 ml otopine vode i alkohola poznate koncentracije, volumnog udjela približno 50 % ne smije uzrokovati gubitak alkohola veći od volumnog udjela 0,1 %.

- 6.2. Jaka alkoholna pića s jakosti ispod 50 % vol.
- Odmjeri se 200 ml jakog alkoholnog pića u odmjernu tikvicu.
- Zabilježi se temperatura tekućine, ili se održava na standardnoj temperaturi (20 °C).
- Uzorak se izlije u tikvicu s okruglim dnom uređaja za destilaciju, a odmjerna tikvica se ispere s tri alikvota od koji svaki sadrži približno 20 ml destilirane vode. Svaki alikvot vode za ispiranje dodaje se sadržaju destilacijske tikvice.
- Napomena: Ovo razrjeđivanje sa 60 ml dovoljno je za jaka alkoholna pića koja sadrže manje od 250 g suhog ekstrakta po litri. U protivnom, da bi se spriječila piroliza, volumen vode za ispiranje mora biti najmanje 70 ml ako je koncentracija suhog ekstrakta 300 g/l, 85 ml ako je koncentracija suhog ekstrakta 400 g/l te 100 ml ako je koncentracija suhog ekstrakta 500 g/l (neki voćni liker ili kreme). Ti se volumeni podese proporcionalno različitim volumenima uzoraka.
- Dodaje se nekoliko kuglica za vrenje (3.1) (i sredstvo protiv pjenjenja za emulzijske likere).
- Ulije se 20 ml destilirane vode u originalnu odmjernu tikvicu od 200 ml koja će se koristiti za čuvanje destilata. Ta se tikvica zatim mora staviti u hladnu vodenu kupelj (4.1) (10 do 15 °C za jaka alkoholna pića s okusom anisa).
- Destiliraju se, izbjegavajući miješanje tekućine s parom i karbonizaciju, uz povremeno miješanje sadržaja tikvice, dok razina destilata nije nekoliko milimetara ispod kalibracijske oznake na odmjernoj tikvici.
- Kad temperatura ovog destilata padne unutar 0,5 °C od početne temperature tekućine, dopuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa.
- Ovaj destilat se koristi za određivanje alkoholne jakosti po volumenu (Dodatak II.)
- 6.3. Jaka alkoholna pića s jakosti iznad 50 % vol.
- Odmjeri se 100 ml jakog alkoholnog pića u odmjernu tikvicu od 100 ml i izlije u tikvicu s okruglim dnom uređaja za destilaciju.
- Odmjerna tikvica se ispere nekoliko puta destiliranom vodom i ispirci se dodaju sadržaju destilacijske tikvice s okruglim dnom. Mora se koristiti dovoljno vode da sadržaj tikvice dosegne približno 230 ml.
- Izlije se 20 ml destilirane vode u odmjernu tikvicu od 200 ml koja će se koristiti za čuvanje destilata. Ta se tikvica zatim mora staviti u hladnu vodenu kupelj (4.1) (10 do 15 °C za jaka alkoholna pića s okusom anisa).
- Destiliraju se, uz povremeno miješanje destilata, dok se razina destilata ne spusti nekoliko milimetara ispod kalibracijske oznake na odmjernoj tikvici od 200 ml.
- Kad temperatura ovog destilata padne unutar 0,5 °C od početne temperature tekućine, dopuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa.
- Ovaj destilat se koristi za određivanje alkoholne jakosti po volumenu (Dodatak II.)
- Napomena: Alkoholna jakost po volumenu jakog alkoholnog pića je dva puta veća od alkoholne jakosti destilata.

DODATAK II.: MJERENJE GUSTOĆE DESTILATA

METODA A: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI PO VOLUMENU JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA — MJERENJE PIKNOMETRIJOM**A.1. Načelo rada**

Alkoholna jakost po volumenu dobije se iz gustoće destilata izmjerene piknometrijom.

A.2. Reagensi i materijali

Tijekom analize, ako nije drukčije određeno, koriste se samo reagensi potvrđene analitičke kvalitete i voda čiji stupanj kvalitete je najmanje 3 u skladu s definicijom iz standarda ISO 3696:1987.

A.2.1. Otopina natrijeva klorida (2 %-tna, m/V)

Za pripremu 1 litre, odvagne se 20 g natrijeva klorida i otopi u vodi do tako da volumen otopine bude 1 l.

A.3. Uređaji i oprema

Uobičajena laboratorijska oprema, a naročito sljedeće:

A.3.1. Analitička vaga s preciznošću očitavanja od 0,1 mg.**A.3.2. Termometar, sa spojem od brušenog stakla, kalibriran na desetinu stupnja od 10 do 30 °C. Ovaj se termometar mora umjeriti ili provjeriti u odnosu na umjereni termometar.****A.3.3. Piknometar od pireks stakla, čiji kapacitet je približno 100 ml, opremljen termometrom s brušenim staklom koji se može skinuti (A.3.2.). Piknometar ima bočnu cijev dužine 25 mm i unutarnji promjer od 1 mm (najviše) te konusni brušeni spoj. Drugi piknometri su opisani u standardu ISO 3507, npr. može se koristiti piknometar od 50 ml ako je prikladno.****A.3.4. Tara posuda istog vanjskog volumena (unutar 1 ml) kao i piknometar te mase jednake masi piknometra napunjenog tekućinom gustoće od 1,01 (otopina natrijeva klorida A.2.1.).****A.3.5. Toplinski izolirana posuda koja točno pristaje uz tijelo piknometra.**

Napomena 1.: Metoda za određivanje gustoće u vakuumu jakih alkoholnih pića zahtijeva upotrebu vage s dvije plitice, piknometra i tara posude istog vanjskog volumena kako bi se u svakom trenutku poništio učinak tlaka zraka. Ova jednostavna tehnika se može koristiti i s vagom s jednom pliticom, pod uvjetom da se tara posuda izvaži ponovo kako bi se pratilo povećanje tlaka zraka tijekom vremena.

A.4. Postupak

Uvodne napomene:

Sljedeći postupak je opisan za upotrebu piknometra od 100 ml u određivanju alkoholne jakosti; daje najveću točnost. Međutim može se koristiti i manji piknometar, na primjer od 50 ml.

A.4.1. Umjeravanje piknometra

Piknometar se umjerava određivanjem sljedećih parametara:

- tare praznog piknometra,
- volumena piknometra na 20 °C,
- mase piknometra napunjenog vodom na 20 °C.

A.4.1.1. Umjeravanje upotrebom vage s jednom pliticom:

Odredi se:

- masa čistog, suhog piknometra (P),
- masa piknometra napunjenog vodom na t °C (P₁),
- masa tara posude (T₀).

A.4.1.1.1. Izvaži se čisti i suhi piknometar (P).

A.4.1.1.2. Piknometar se pažljivo napuni destiliranom vodom na temperaturi okoliša i priključi se termometar.

Piknometar se pažljivo osuši krpom i stavi u toplinski izoliranu posudu. Miješa se okretanjem spremnika do stalne temperature na termometru.

Razina se točno podesi do gornjeg ruba bočne cijevi. Pažljivo se očita temperatura t °C te, ako je potrebno, ispravi za bilo kakvu netočnost na temperaturnoj skali.

Izvaže se piknometar napunjen vodom (P₁).

A.4.1.1.3. Izvaže se tara posuda (T₀).

A.4.1.1.4. Izračunavanje

— Tara praznog piknometra = P – m

gdje je m masa zraka u piknometru.

$$m = 0,0012 \times (P_1 - P)$$

Napomena 2.: 0,0012 je gustoća suhog zraka na 20 °C pri tlaku od 760 mm Hg

— Volumen piknometra na 20 °C:

$$V_{20\text{ °C}} = [P_1 - (P - m)] \times HUF_{,1}$$

gdje je HUF faktor za temperaturu t °C uzet iz tablice I. poglavlja.1 „Gustoća i relativna gustoća” Priloga Uredbi (EEZ) br. 2676/90 (str. 10).

V_{20 °C} se mora odrediti s točnošću od 0,001 ml.

— Masa vode u piknometru na 20 °C:

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

gdje je 0,998203 gustoća vode na 20 °C.

Napomena 3.: Ako je potrebno, može se koristiti vrijednost gustoće u zraku, 0,99715, a alkoholna jakost izračunati s obzirom na vrijednosti gustoće u zraku iz tablica službi za carine i trošarine Ujedinjene Kraljevine.

A.4.1.2. Metoda za kalibriranje uz upotrebu vage s dvije plitice:

A.4.1.2.1. Tara posuda se stavi na lijevu pliticu, a čisti, suhi piknometar s prihvatnim čepom na desnu pliticu. Uravnoteže se postavljanjem utega na stranu piknometra: p grama.

A.4.1.2.2. Piknometar se pažljivo napuni destiliranom vodom na temperaturi okoliša i priključi se termometar; piknometar se pažljivo osuši krpom i stavi u plašt s toplinskom izolacijom. Miješa se okretanjem spremnika do konstantne temperature na termometru.

Razina se točno podesi do gornjeg ruba bočne cijevi. Očisti se bočna cijev, namjesti prihvatni čep, pažljivo očita temperatura t °C te, ako je potrebno, podesi temperaturna skala.

Izvaže se piknometar napunjen vodom, a p' je masa uravnoteženja u gramima.

A.4.1.2.3. Izračunavanje

— Tara praznog piknometra = p + m

gdje je m masa zraka u piknometru.

$$m = 0,0012 \times (p - p')$$

— Volumen piknometra na 20 °C:

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

gdje je HUF faktor za temperaturu t °C uzet iz tablice I. poglavlja 1. „Gustoća i relativna gustoća” Priloga Uredbi (EEZ) br. 2676/90 (str. 10).

V_{20 °C} se mora odrediti s točnošću od 0,001 ml.

— Masa vode u piknometru na 20 °C:

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

gdje je 0,998203 gustoća vode na 20 °C.

A.4.2. Određivanje alkoholne jakosti uzorka za ispitivanje

A.4.2.1. Upotreba vage s jednom pliticom.

A.4.2.1.1. Izvaži se tara posuda, masa T_1 .

A.4.2.1.2. Izvaži se piknometar s pripremljenim destilatом (vidjeti Dodatak I); P_2 je njegova masa na t °C.

A.4.2.1.3. Izračunavanje

$$— dT = T_1 - T_0$$

— Masa praznog piknometra u trenutku mjerenja

$$= P - m + dT$$

— Masa tekućine u piknometru na t °C

$$= P_2 - (P - m + dT)$$

— Gustoća na t °C u g/ml

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

— Gustoća na t °C se izrazi u kilogramima po m^3 množenjem $\rho_{t\text{°C}}$ sa 1 000, vrijednost koja je poznata kao ρ_t .

— ρ_t se ispravi na 20 korištenjem tablice gustoća ρ_T za mješavine alkohola i vode (tablica II. Dodatka II. Priručnika za metode analize OIV-a (1994.), str. 17.-29.).

U toj se tablici na horizontalnoj liniji koja odgovara temperaturi T u cijelim stupnjevima, odmah ispod t °C, pronađe najmanja gustoća iznad ρ_t . Razlika očitana ispod te gustoće koristi se za računanje gustoće ρ_t jakog alkoholnog pića na toj temperaturi T u cijelim stupnjevima.

— Korištenjem cijele temperaturne linije izračuna se razlika između gustoće ρ' iz tablice odmah iznad ρ_t i izračunane gustoće ρ_t . Ta se razlika podijeli s razlikom koja se u tablici nalazi desno od gustoće ρ' . Kvocijent je decimalni omjer alkoholne jakosti, dok se cijeli broj alkoholne jakosti nalazi na vrhu stupca u kojem se nalazi gustoća ρ' (D_t , alkoholna jakost).

Napomena 4.: Piknometar se može držati i u vodenoj kupelji na 20 °C ($\pm 0,2$ °C) kod nadopunjavanja do oznake.

A.4.2.1.4. Rezultat

Korištenjem gustoće ρ_{20} izračuna se stvarna alkoholna jakost uz upotrebu tablica s vrijednostima alkoholne jakosti koje su prikazane dalje u tekstu.

Tablica koja navodi vrijednost alkoholne jakosti po volumenu (vol. %) na 20 °C s obzirom na gustoću na 20 °C mješavina vode i alkohola je međunarodna tablica koju je usvojila Međunarodna organizacija za zakonsko mjeriteljstvo (*International Legal Metrology Organisation*) u svojoj Preporuci br. 22.

A.4.2.2. Metoda u kojoj se koristi vaga s jednom pliticom

A.4.2.2.1. Izvaži se piknometar s pripremljenim destilatом (vidjeti dio I); p'' je masa na t °C.

A.4.2.2.2. Izračunavanje

— Masa tekućine u piknometru na t °C

$$= p + m - p''$$

— Gustoća na t °C u g/ml

$$\rho_{t\text{°C}} = (p + m - p'')/V_{20\text{°C}}$$

— Gustoća na t °C se izrazi u kilogramima po m^3 i korigira se temperatura za računanje alkoholne jakosti na 20 °C, kao što je navedeno u tekstu gore za upotrebu vage s jednom pliticom.

A.5. Svojstva metode (preciznost)

A.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog ispitivanja

Sljedeći podaci su dobiveni iz međunarodnog ispitivanja svojstava metode koje je provedeno u skladu s međunarodno dogovorenim postupcima [1] [2].

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	20
Broj uzoraka	6

Uzorci	A	B	C	D	E	F
Broj laboratorija zadržan nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	19	20	17	19	19	17
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	1	—	2	1	1	3
Broj prihvaćenih rezultata	38	40	34	38	38	34
Srednja vrijednost (\bar{x}) vol. %	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Standardna ponovljivost (S_p) vol. %	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Granica ponovljivosti (r) u vol. %	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) vol. %	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Granica obnovljivosti (R) u vol. %	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Vrste uzoraka

- A voćni liker; razine razdiobe (*)
- B brandy; dvostruke slijepe probe
- C viski; dvostruke slijepe probe
- D grapa; razine razdiobe (*)
- E akvavit; razine razdiobe (*)
- F rum; razine razdiobe (*)

METODA B: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI PO VOLUMENU JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA – MJERENJE ELEKTRONSKOM DENZIMETRIJOM (KOJA SE TEMELJI NA OSCILACIJI REZONANTNE FREKVENCije UZORKA U OSCILACIJSKOJ ČELIJI)

B.1. Načelo rada

Gustoća tekućine se određuje elektronskim mjerenjem oscilacija vibrirajuće U-cijevi. Uzorak se za potrebe mjerenja dodaje oscilirajućem sustavu, čija se specifična frekvencija oscilacije mijenja zbog dodane mase.

B.2. Reagensi i materijali

Tijekom analize, ako nije drukčije navedeno, koriste se samo reagensi utvrđene analitičke kvalitete i stupnja kvalitete vode od najmanje 3, kako je određeno u standardu ISO 3696:1987.

- B.2.1. Aceton (CAS 666-52-4) ili apsolutni alkohol
- B.2.2. Suhi zrak

B.3. Uređaji i oprema

Uobičajena elektronska oprema, a posebno:

B.3.1. Digitalni denzimetar

Elektronski denzimetar za takva mjerenja mora izraziti gustoću u g/ml na 5 decimalnih mjesta.

Napomena 1.: Denzimetar se mora staviti na potpuno stabilan stalak koji je izoliran od svih vibracija.

B.3.2. Regulacija temperature

Rad denzimeta je valjan samo ako je mjerna ćelija spojena s ugrađenim regulatorom temperature koji može postići stabilnost temperature od $\pm 0,02$ °C ili bolju.

Napomena 2.: Precizno podešavanje i nadzor temperature u mjernoj ćeliji su jako važni, budući da pogreška od 0,1 °C može dovesti do odstupanja u gustoći od otprilike 0,1 kg/m³.

B.3.3. Šprice za injektiranje uzorka ili automatski uzorkivač

B.4. Postupak**B.4.1. Kalibriranje denzimetra**

Uređaj se mora kalibrirati u skladu s uputama proizvođača prilikom prve upotrebe. Nakon toga se mora redovno kalibrirati i provjeravati u odnosu na certificirani referentni standard ili internu laboratorijsku referentnu otopinu pripremljenu od certificiranog referentnog standarda.

B.4.2. Određivanje gustoće uzorka

B.4.2.1. Ako je potrebno, prije mjerenja se ćelija očisti i osuši acetonom ili apsolutnim alkoholom i osuši na zraku. Ispere se uzorkom.

B.4.2.2. Uzorak se ubrizga u ćeliju (korištenjem šprice ili automatskog uzorkivača) tako da je ćelija potpuno napunjena. Tijekom punjenja mora se paziti da se potpuno uklone mjehurići zraka. Uzorak mora biti homogen i ne smije sadržavati krute čestice. Prije analize, sve suspendirane čestice se moraju ukloniti filtracijom.

B.4.2.3. Kad se očitana vrijednost stabilizira, zabilježi se gustoća ρ_{20} ili alkoholna jakost prikazana na denzimetru.

B.4.3. Rezultat

Kad se koristi gustoća ρ_{20} , izračuna se stvarna alkoholna jakost upotrebom tablica s vrijednostima alkoholne jakosti koje su dane dalje u tekstu.

Tablica koja navodi vrijednost alkoholne jakosti po volumenu (vol. %) na 20 °C s obzirom na gustoću na 20 °C mješavina vode i alkohola je međunarodna tablica koju je usvojila Međunarodna organizacija za zakonsko mjeriteljstvo (*International Legal Metrology Organisation*) u svojoj Preporuci br. 22.

B.5. Svojstva metode (preciznost)**B.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog ispitivanja**

Sljedeći podaci su dobiveni iz međunarodnog ispitivanja svojstava metode koje je provedeno u skladu s međunarodno dogovorenim postupcima [1] [2].

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	16
Broj uzoraka	6

Uzorci	A	B	C	D	E	F
Broj laboratorija zadržan nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	11	13	15	16	14	13
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	2	3	1	—	1	2
Broj prihvaćenih rezultata	22	26	30	32	28	26
Srednja vrijednost (\bar{x}) vol. %	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) vol. %	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Granica ponovljivosti (r) vol. %	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) vol. %	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Granica obnovljivosti (R) vol. %	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Vrste uzoraka

- A voćni liker; razina razdiobe (*)
- B brandy; dvostruko slijepe probe
- C viski; dvostruko slijepe probe
- D grapa; razine razdiobe (*)
- E akvavit; razine razdiobe (*)
- F rum; razine razdiobe (*)

METODA C: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI PO VOLUMENU JAKIH ALKOHOLNIH PIĆA – MJERENJE DENZIMETRIJOM UZ UPOTREBU HIDROSTATSKE VAGE**C.1. Načelo rada**

Alkoholna jakost jakih alkoholnih pića se može odrediti denzimetrijom uz pomoć hidrostatske vage slijedeći Arhimedov zakon po kojem svako tijelo uronjeno u tekućinu dobiva vertikalni uzgon koji je jednak masi istisnute tekućine, (tj. svako tijelo uronjeno u tekućinu prividno gubi na masi onoliko koliko iznosi masa tijelom istisnute tekućine.)

C.2. Reagensi i materijali

Tijekom analize, osim ako nije drukčije navedeno, koriste se samo reagensi utvrđene analitičke kvalitete i stupnja kvalitete vode od najmanje 3, kao što je definirano u standardu ISO 3696:1987.

C.2.1. Otopina za čišćenje plovka (natrijev hidroksid, 30 %-tna m/V)

Za pripremu 100 ml, odvagne se 30 g natrijeva hidroksida i dopuni do oznake etanolom volumnog udjela 96 %.

C.3. Uređaji i oprema

Uobičajena laboratorijska oprema, a naročito sljedeće:

C.3.1. Hidrostatska vaga s jednom pliticom i osjetljivošću od 1 mg.**C.3.2. Plovak volumena najmanje 20 ml, posebno prilagođen vagi, obješen na niti čiji promjer ne prelazi 0,1 mm.****C.3.3. Menzura s oznakama razine. Plovak mora moći potpuno zauzeti volumen menzure ispod oznake; kroz površinu tekućine može prolaziti samo nit. Unutarnji promjer menzure mora biti najmanje 6 mm veći od unutarnjeg promjera plovka.****C.3.4. Termometar (ili temperaturna sonda) označen u stupnjevima i desetinkama stupnja od 10 do 40 °C, kalibriran na 0,05 °C.****C.3.5. Utezi koje je kalibriralo tijelo priznato za certifikaciju.**

Napomena 1.: Moguća je i upotreba vage s dvije plitice; način rada je opisan u poglavlju 1. „Gustoća i relativna gustoća” Priloga Uredbi (EEZ) br. 2676/90 (str. 7.).

C.4. Postupak

Plovak i menzura se moraju čistiti između svakog mjerenja destiliranom vodom, osušiti mekanim laboratorijskim papirom koji ne pušta vlakna te isprati otopinom kojoj se mora odrediti gustoća. Mjerenje se mora izvršiti čim se postigne stabilnost uređaja kako bi se ograničio gubitak alkohola isparavanjem.

C.4.1. Kalibriranje vage

Iako vage obično imaju unutarnji sustav za kalibriranje, mora postojati mogućnost kalibriranja hidrostatske vage pomoću utega koje je provjerilo službeno tijelo za certifikaciju.

C.4.2. Kalibriranje plovka**C.4.2.1. Menzura se napuni do oznake dvostruko destiliranom vodom (ili vodom ekvivalentne čistoće, npr. mikrofiltriranom vodom čija provodnost iznosi 18,2 MΩ/cm na temperaturi između 15 i 25 °C, ali najbolje na 20 °C.****C.4.2.2. Uroni se plovak i termometar, promiješa, očita gustoća tekućine s uređaja te, ako je potrebno, ispravi očitana vrijednost tako da bude jednaka vrijednosti vode pri mjerenju temperature.****C.4.3. Provjera korištenjem otopine alkohola u vodi****C.4.3.1. Menzura se dopuni do oznake mješavinom vode i alkohola poznate jakosti na temperaturi između 15 i 25 °C, ali najbolje na 20 °C.****C.4.3.2. Uroni se plovak i termometar, promiješa i očita gustoća tekućine (ili alkoholna jakost ako je moguće) s uređaja. Utvrđena alkoholna jakost mora biti jednaka prethodno utvrđenoj alkoholnoj jakosti.**

Napomena 2.: Ova otopina poznate alkoholne jakosti također se može koristiti za kalibriranje plovka umjesto redestilirane vode.

- C.4.4. Mjerenje gustoće destilata (ili njegove alkoholne jakosti, ako se može izmjeriti na tom uređaju)
- C.4.4.1. Uzorak za ispitivanje se izlije u menzuru do oznake.
- C.4.4.2. Uroni se plovak i termometar, promiješa i očita gustoća tekućine (ili alkoholna jakost, ako je to moguće) s uređaja. Zabilježi se temperatura ako se gustoća mjeri na t °C (ρ_t).
- C.4.4.3. Ispravi se ρ_t na 20 korištenjem tablice s vrijednostima gustoće ρ_t za mješavine vode i alkohola (tablica II. Priloga II. Priručnika za metode analize OIV-a (1994.), str. 17.-29.).
- C.4.5. Čišćenje plovka i menzure
- C.4.5.1. Plovak se uroni u otopinu za čišćenje plovka u menzuri.
- C.4.5.2. Plovak se ostavi namakati sat vremena uz periodično okretanje.
- C.4.5.3. Ispere se s puno vodovodne vode, a nakon toga destiliranom vodom.
- C.4.5.4. Osuši se mekanim laboratorijskim papirom koji ne ostavlja vlakna.
- Ovaj postupak se izvodi prilikom prve upotrebe plovka, a zatim redovno prema potrebi.
- C.4.6. Rezultat
- Na osnovi gustoće ρ_{20} , izračuna se stvarna alkoholna jakost upotrebom tablica s vrijednostima alkoholne jakosti koje su dane dalje u tekstu.
- Tablica koja navodi vrijednost alkoholne jakosti po volumenu (vol. %) na 20 °C s obzirom na gustoću na 20 °C mješavina alkohola i vode je međunarodna tablica koju je usvojila Međunarodna organizacija za zakonsko mjeriteljstvo (*International Legal Metrology Organisation*) u svojoj Preporuci br. 22.

C.5. **Svojstva metode (preciznost)**

C.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog ispitivanja

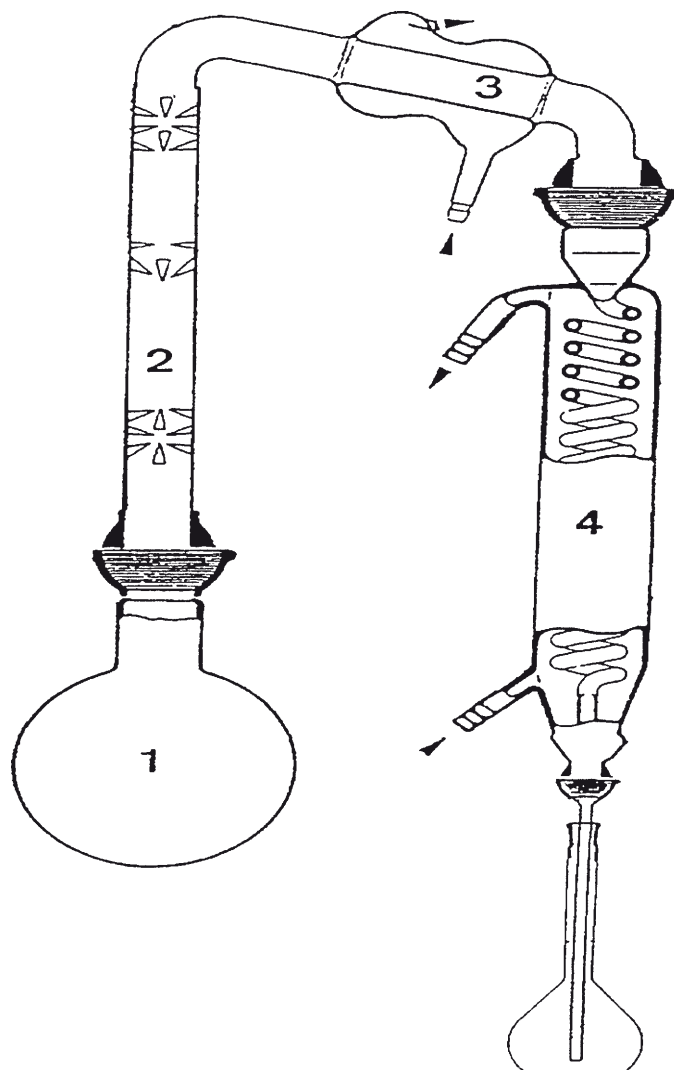
Sljedeći podaci su dobiveni iz međunarodnog ispitivanja svojstava metode koje je provedeno u skladu s međunarodno dogovorenim postupcima [1] [2].

Godina međunarodnog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	12
Broj uzoraka	6

Uzorci	A	B	C	D	E	F
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	12	10	11	12	11	9
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	—	2	1	—	1	2
Broj prihvaćenih rezultata	24	20	22	24	22	18
Srednja vrijednost (\bar{x}) vol. %	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) vol. %	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Granica ponovljivosti (r) vol. %	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) vol. %	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Granica obnovljivosti (R) vol. %	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Vrste uzoraka

- A voćni liker; razine razdiobe (*)
- B brandy; dvostruko slijepo probe
- C viski; dvostruko slijepo probe
- D grapa; razine razdiobe (*)
- E akvavit; razine razdiobe (*)
- F rum; razine razdiobe (*)



Slika 1. Uređaj za destilaciju za mjerenje stvarne alkoholne jakosti po volumenu jakih alkoholnih pića

1. Tikvica s okruglim dnom od 1 litre sa standardiziranim oblim spojem od brušenog stakla
2. 20 cm rektifikacijska kolona Vigreux
3. 10 cm hladilo West s ravnim rubom
4. 40 cm spiralna cijev za hlađenje

II. ODREĐIVANJE UKUPNOG SUHOG EKSTRAKTA U JAKIM ALKOHOLNIM PIĆIMA GRAVIMETRIJOM

1. Područje primjene

Uredba (EEZ) br. 1576/89 predviđa ovu metodu samo za akvavit gdje je suhi ekstrakt ograničen na 15 g/l.

2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju — Zahtjevi i metode ispitivanja.

3. Definicija

Ukupni suhi ekstrakt ili ukupna suha tvar uključuje sve tvari koje nisu hlapive u određenim fizikalnim uvjetima.

4. Načelo rada

Vaganje ostatka nakon isparavanja jakog alkoholnog pića u kipućoj vodenoj kupelji i sušenja u sušioniku.

5. Uređaji i oprema

5.1. Cilindrična posuda za isparavanje s ravnim dnom promjera 55 mm.

5.2. Kipuća vodena kupelj.

5.3. Pipeta od 25 ml, klase A.

5.4. Sušionik.

5.5. Eksikator.

5.6. Analitička vaga s preciznošću očitavanja od 0,1 mg.

6. Uzorkovanje i uzorci

Uzorci se drže na sobnoj temperaturi prije analize.

7. Postupak

7.1. U prethodno izvaganu cilindričnu posudu za isparavanje s ravnim dnom promjera 55 mm pipetira se 25 ml jakog alkoholnog pića koje sadrži manje od 15 g/l suhog ekstrakta. Tijekom prvog sata isparavanja, posuda za isparavanje se stavi na poklopac kipuće vodene kupelji tako da tekućina neće vreti jer bi to moglo dovesti do gubitka zbog prskanja. Ostavi se još sat vremena u izravnom kontaktu s parom kipuće vodene kupelji.

7.2. Sušenje se završi stavljanjem posude za isparavanje na dva sata u sušionik na $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$. Posuda za isparavanje se hladi u eksikatoru i izvaže s njezinim sadržajem.

8. Izračunavanje

Masa ostatka pomnožena s 40 jednaka je suhom ekstraktu u jakom alkoholnom piću i mora se izraziti u g/l do jednog decimalnog mjesta.

9. Svojstva metode (preciznost)

9.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog ispitivanja

Sljedeći podaci su dobiveni iz međunarodnog ispitivanja svojstava metode koje je provedeno u skladu s međunarodno dogovorenim postupcima [1] [2].

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	10
Broj uzoraka	4

Uzorci	A	B	C	D
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	9	9	8	9
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	1	1	2	—
Broj prihvaćenih rezultata	18	18	16	18
Srednja vrijednost (\bar{x}) g/l	9,0	9,1	7,8	10,0
		9,4	11,8	11,1
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Granica ponovljivosti (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Granica obnovljivosti (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
- B rum; razine razdiobe
- C grapa; razine razdiobe
- D akvavit; razine razdiobe

III. ODREĐIVANJE HLAPIVIH SUPSTANCI I METANOLA U JAKIM ALKOHOLNIM PIĆIMA

III.1. OPĆE NAPOMENE

1. Definicije

Uredba (EEZ) br. 1576/89 određuje najmanje razine hlapivih spojeva, osim etanola i metanola, za niz alkoholnih pića (rum, jaka alkoholna pića na temelju vina i vinove loze, voćne rakije itd.). Samo za ovu skupinu pića se konvencionalno smatra da su te razine jednake zbroju koncentracija:

1. hlapivih kiselina izraženih kao octena kiselina;
2. aldehida izraženih kao etanal zbrajanjem etanala (acetaldehida) i dijela etanala u 1,1-dietoksietanu (acetalu);
3. sljedećih viših alkohola: propan-1-ola, butan-1-ola, butan-2-ola, 2-metil propan-1-ola, određenih i izraženih pojedinačno te 2-metil butan-1-ola i 3-metil butan-1-ola određenih i izraženih pojedinačno ili kao njihov zbroj;
4. etil acetata.

Sljedeće metode su konvencionalne metode za mjerenje hlapivih spojeva:

- hlapivih kiselina pomoću hlapive kiselosti,
- aldehida (etanala i acetala), etil acetata i alkohola pomoću plinske kromatografije (GPC).

2. Analiza hlapivih spojeva plinskom kromatografijom

Analiza hlapivih spojeva plinskom kromatografijom, osim spojeva koji su navedeni u prethodnom tekstu, može se pokazati posebno zanimljivom kao sredstvo za određivanje kako podrijetla sirovine koja se koristi u destilaciji, tako i stvarnih uvjeta destilacije.

Neka jaka alkoholna pića sadrže druge hlapive komponente, kao što su aromatski spojevi, koji su karakteristični za sirovine koje se koriste za dobivanje alkohola, aromu jakog alkoholnog pića i specifičnosti pripreme jakih alkoholnog pića. Ti su spojevi važni za procjenu zahtjeva određenih Uredbom (EEZ) br. 1576/89.

III.2. ODREĐIVANJE SRODNIH HLAPIVIH SPOJEVA PLINSKOM KROMATOGRFIJOM: ALDEHIDA, VIŠIH ALKOHOLA, ETIL ACETATA I METANOLA

1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje 1,1-dietoksietana (acetala), 2-metil butan-1-ola (aktivnog amilnog alkohola), 3-metil butan-1-ola (izoamilnog alkohola), metanola (metilnog alkohola), etil etanoata (etil acetata), butan-1-ola (n-butanola), butan-2-ola (sec-butanola), 2-metil propan-1-ola (izobutil alkohola), propan-1-ola (n-propanola) i etanala (acetaldehida) u jakim alkoholnim pićima primjenom plinske kromatografije. U ovoj se metodi koristi interni standard, na primjer pentan-3-ol. Koncentracije analita se izražavaju u gramima na 100 litara apsolutnog alkohola; alkoholna jakost proizvoda mora se odrediti prije analize. Jaka alkoholna pića koja se mogu analizirati primjenom ove metode su viski, brandy, rum, rakija od grožđa, voćna rakija i lozovača.

2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju — Zahtjevi i metode ispitivanja.

3. Definicija

Srodni spojevi su hlapive supstance koje nastaju uz etanol tijekom fermentacije, destilacije i zrenja jakih alkoholnih pića.

4. Načelo rada

Srodni spojevi u jakim alkoholnim pićima se određuju direktnim ubrizgavanjem alkoholnog pića ili prikladno razrijeđenog jakog alkoholnog pića u sustav za plinsku kromatografiju (GC). Prije ubrizgavanja jakom alkoholnom piću se doda odgovarajući interni standard. Srodni spojevi se odvajaju temperaturnim programiranjem na odgovarajućoj koloni, a detektiraju primjenom detektora za plamenu ionizaciju. Koncentracija svakog srodnog spoja određuje se s obzirom na interni standard iz faktora odgovora, koji se dobiju tijekom kalibriranja pod istim kromatografskim uvjetima kakvi se primjenjuju i u analizi jakih alkoholnih pića.

5. Reagensi i materijali

Ako nije drukčije navedeno, koriste se samo reagensi čija čistoća je veća od 97 %, a koji su nabavljeni od dobavljača koji posjeduje ISO certifikat i koji su popraćeni potvrdom o čistoći te ne sadrže druge srodne spojeve pri test razrjeđenju (to se može potvrditi injektiranjem pojedinačnih standarda srodnog spoja pri test razrjeđenju uz kromatografske uvjete kao pod točkom 6.4.), te samo voda čija je kvaliteta najmanje 3 u skladu sa standardom ISO 3696. Acetal i acetaldehid se moraju držati na tamnom mjestu i temperaturi < 5 °C. Svi drugi reagensi mogu se držati na sobnoj temperaturi.

- 5.1. Apsolutni etanol (CAS 64-17-5).
- 5.2. Metanol (CAS 67-56-1).
- 5.3. Propan-1-ol (CAS 71-23-8).
- 5.4. 2-metil propan-1-ol (CAS 78-33-1).
- 5.5. Prihvatljivi interni standardi: pentan-3-ol (CAS 584-02-1), pentan-1-ol (CAS 71-41-0), 4-metil pentan-1-ol (CAS 626-89-1) ili metil nonanoat (CAS 1731-84-6).
- 5.6. 2-metil butan-1-ol (CAS 137-32-6).
- 5.7. 3-metil butan-1-ol (CAS 123-51-3).
- 5.8. Etil acetat (CAS 141-78-6).
- 5.9. Butan-1-ol (CAS 71-36-3).
- 5.10. Butan-2-ol (CAS 78-92-2).
- 5.11. Acetaldehid (CAS 75-07-0).
- 5.12. Acetal (CAS 105-57-7).
- 5.13. Otopina etanola volumnog udjela 40 %.

Za pripremu 400 ml/l otopine etanola, ulije se 400 ml etanola (5.1.) u odmjernu tikvicu od 1 litre, dopuni do oznake destiliranom vodom i promiješa.

- 5.14. Priprema i čuvanje standardne otopine (postupak koji se koristi za validiranu metodu).

Sve otopine standarda moraju se držati na < 5 °C te se moraju pripremati svježe jednom mjesečno. Mase komponenti i otopina moraju se zaokružiti na 0,1 mg.

- 5.14.1. Standardna otopina — A

U odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži približno 60 ml otopine etanola (5.13.) kako bi se smanjilo isparavanje komponenti, pipetiraju se sljedeći reagensi, dopuni se do oznake otopinom etanola (5.13.) i dobro promiješa. Zabilježi se masa tikvice, svake dodane komponente i krajnja ukupna masa sadržaja.

Komponenta	Volumen (ml)
Metanol (5.2.)	3,0
Propan 1-ol (5.3.)	3,0
2-metil propan-1-ol (5.4.)	3,0
2-metil butan-1-ol (5.6.)	3,0
3-metil butan-1-ol (5.7.)	3,0
Etil acetat (5.8.)	3,0
Butan-1-ol (5.9.)	3,0
Butan-2-ol (5.10.)	3,0
Acetaldehid (5.11.)	3,0
Acetal (5.12.)	3,0

Napomena 1.: Poželjno je acetal i acetaldehid dodati posljednje u nizu kako bi se smanjio gubitak isparavanjem.

5.14.2. Standardna otopina — B

U odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži približno 80 ml otopine etanola (5.13.), pipetira se 3 ml pentan-3-ola ili drugog odgovarajućeg internog standarda (5.5.), dopuni do oznake otopinom etanola (5.13) i dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa pentan-3-ola ili drugog dodanog internog standarda i ukupna krajnja masa sadržaja.

5.14.3. Standardna otopina — C

U odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži otprilike 80 ml otopine etanola (5.13.), pipetira se 1 ml otopine A (5.14.1.) i 1 ml otopine B (5.14.2.), dopuni do oznake otopinom etanola (5.13.) i dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna krajnja masa sadržaja.

5.14.4. Standardna otopina — D

Kako bi se zadržao kontinuitet analize, pripremi se standard za provjeru rada sustava korištenjem prethodno pripremljenog standarda A (5.14.1.). U odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži približno 80 ml otopine etanola (5.13.), pipetira se 1 ml otopine A (5.14.1.), dopuni do oznake otopinom etanola (5.13.) i dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna krajnja masa sadržaja.

5.14.5. Standardna otopina — E

U odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži približno 80 ml otopine etanola (5.13.), pipetira se 10 ml otopine B (5.14.2.), dopuni do oznake otopinom etanola (5.13.) i dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna krajnja masa sadržaja.

5.14.6. Otopine standarda koje se koriste za provjeru linearnosti odgovora detektora za plamenu ionizaciju

U odvojene odmjerne tikvice od 100 ml, koje sadrže približno 80 ml etanola (5.13.), pipetira se 0, 0,1, 0,5, 1,0 i 2,0 ml otopine A (5.14.1.) te 1 ml otopine B (5.14.2.), dopuni do oznake otopinom etanola (5.13.) i dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna krajnja masa sadržaja.

5.14.7. Standardna otopina za provjeru rada sustava

U posudu za vaganje se pipetira 9 ml standardne otopine D (5.14.4.) i 1 ml standardne otopine E (5.14.5.) te dobro promiješa.

Zabilježi se masa tikvice, masa svake dodane komponente i ukupna krajnja masa sadržaja.

6. **Uređaji i aparatura**

6.1. Uređaj za mjerenje gustoće i alkoholne jakosti.

6.2. Analitička vaga s mogućnošću očitavanja do četiri decimalna mjesta.

6.3. Temperaturno programiran plinski kromatograf, opremljen detektorom za plamenu ionizaciju i integratorom ili nekim drugim sustavom za obradu podataka koji može mjeriti površine ili visine vršaka.

6.4. Kolona(e) plinskog kromatografa koja može odvajati analite tako da je najmanja rezolucija između pojedinačnih komponenti (osim 2-metil butan-1-ola i 3-metil butan-1-ola) barem 1,3.

Napomena 2.: Sljedeće kolone i uvjeti plinske kromatografije su prikladni primjeri:

1. Pretkolona promjera 1 m × 0,32 mm, spojena na kolonu CP-WAX 57 CB s unutarnjim promjerom od 50 m × 0,32 mm i debljinom filma od 0,2 μm (stabilizirani polietilen glikol), te zatim kolonu Carbowax 400 unutarnjeg promjera od 50 m × 0,32 mm i debljine filma od 0,2 μm. (Kolone su spojene korištenjem utisnutog konektora bez mrtvog volumena.)

Plin nositelj i tlak:	helij (135 kPa)
Temperatura kolone:	35 °C tijekom 17 min., 35 do 70 °C na 12 °C/min., zadržavanje na 70 °C tijekom 25 min.
Temperatura injektora:	150 °C
Temperatura detektora:	250 °C
Volumen injektiranja:	1 µl, razdjeljenje 20 do 100:1

2. Pretkolona promjera 1 m × 0,32 mm, spojena na kolonu CP-WAX 57 CB s unutarnjim promjerom od 50 m × 0,32 mm i debljinom filma od 0,2 µm (stabilizirani polietilen glikol). (Kolone su spojene korištenjem utisnutog konektora bez mrtvog volumena.)

Plin nositelj i tlak:	helij (65 kPa)
Temperatura kolone:	35 °C tijekom 10 min., 35 do 110 °C na 5 °C/min., 110 do 190 °C na 30 °C/min., zadržavanje na 190 °C tijekom 2 min.
Temperatura injektora:	260 °C
Temperatura detektora:	300 °C
Volumen injektiranja:	1 µl, razdjeljenje 55:1

3. Napunjena kolona (5 % CW 20M, Carbpak B), unutarnjeg promjera od 2 m × 2 mm.

Temperatura kolone:	65 °C tijekom 4 min., 65 do 140 °C na 10 °C/min., zadržavanje na 140 °C tijekom 5 min., 140 do 150 °C na 5 °C/min., zadržavanje na 150 °C tijekom 3 min.
Temperatura injektora:	65 °C
Temperatura detektora:	200 °C
Volumen injektiranja:	1 µl

7. Uzorkovanje i uzorci

7.1. Laboratorijski uzorak

Alkoholna jakost svakog uzorka se mjeri po primitku (6.1.).

8. Postupak (koji se koristi za validiranu metodu)

8.1. Količina za ispitivanje

8.1.1. Izvaže se odgovarajuća zatvorena posuda za vaganje i zabilježi masa.

8.1.2. U posudu se pipetira 9 ml laboratorijskog uzorka i zabilježi masa (M_{UZORAK}).

8.1.3. Doda se 1 ml otopine standarda E (5.14.5.) i zabilježi masa (M_{IS}).

8.1.4. Materijal za ispitivanje se dobro protrese (najmanje 20 puta). Uzorci se moraju čuvati na temperaturi nižoj 5 °C prije analize kako bi se smanjio gubitak hlapljenjem.

8.2. Slijepa proba

8.2.1. Uporabom vage s mogućnošću očitavanja na četiri decimalna mjesta (6.2.) izvaže se odgovarajuća zatvorena posuda za vaganje i zabilježi masa.

8.2.2. U posudu se pipetira 9 ml 400 ml/l otopine etanola (5.13.) i zabilježi masa.

8.2.3. Doda se 1 ml otopine standarda E (5.14.5.) i zabilježi masa.

8.2.4. Materijal za ispitivanje se dobro protrese (najmanje 20 puta). Uzorci se moraju čuvati na temperaturi nižoj 5 °C prije analize kako bi se smanjio gubitak hlapljenjem.

8.3. Uvodno ispitivanje

Ubrizga se standardna otopina C (5.14.3.) kako bi se osiguralo odvajanje svih analita uz minimalnu rezoluciju od 1,3 (osim 2-metil butan-1-ola i 3-metil butan-1-ola).

8.4. Kalibriranje

Kalibriranje se mora provjeriti sljedećim postupkom. Osigura se linearnost odziva detektora sukcesivnom analizom u triplicatu svake otopine standarda za provjeru linearnosti (5.14.6.) koja sadrži interni standard (IS). Iz površina vršaka integratora ili visina vršaka za svako ubrizgavanje izračuna se omjer R za svaki srodni spoj i napravi grafički prikaz R prema omjeru koncentracije srodnog spoja i internog standarda (IS), C. Treba se dobiti linearna krivulja, s koeficijentom korelacije od najmanje 0,99.

$$R = \frac{\text{Površina ili visina vrška srodnog spoja}}{\text{Površina ili visina vrška IS}}$$

$$C = \frac{\text{Koncentracija srodnog spoja } (\mu\text{g/g})}{\text{Koncentracija IS } (\mu\text{g/g})}$$

8.5. Određivanje

Ubrizga se standardna otopina C (5.14.3.) i 2 otopine standarda kontrole kvalitete (5.14.7.). Slijede nepoznati uzorci (pripremljeni u skladu sa 8.1. i 8.2.), umetanjem jednog standarda kontrole kvalitete na svakih 10 uzoraka kako bi se osigurala analitička stabilnost. Injektira se jedna standardna otopina C (5.14.3.) nakon svakih 5 uzoraka.

9. Izračunavanje

Može se koristiti automatizirani sustav za obradu podataka, pod uvjetom da se podaci mogu provjeriti na temelju načela koja su opisana u donjoj metodi.

Izmjere se visine ili površine vršaka za srodni spoj i vršci internog standarda.

9.1. Računanje faktora odziva detektora.

Iz kromatograma s ubrizganom otopinom standarda C (5.14.3.) izračunaju se faktori odziva detektora za svaki srodni spoj pomoću sljedeće jednadžbe (1).

$$(1) \text{ Faktor odziva detektora} = \frac{\text{Površina ili visina vrška IS}}{\text{Površina ili visina vrška srodnog spoja}} \times \frac{\text{Konc. srodnog spoja } (\mu\text{g/g})}{\text{Konc. IS } (\mu\text{g/g})}$$

gdje je:

IS = interni standard

Konc. srodnog spoja = koncentracija srodnog spoja u otopini C (5.14.3.)

Konc. IS = koncentracija internog standarda u otopini C (5.14.3.).

9.1.2. Analiza uzorka

Korištenjem dolje prikazane jednadžbe (2) izračuna se koncentracija svakog srodnog spoja u uzorcima.

(2) Koncentracije srodnog spoja, $(\mu\text{g/g}) =$

$$\frac{\text{Površina ili visina vrška srodnog spoja}}{\text{Površina ili visina vrška IS}} \times \frac{M_{\text{IS}} (\text{g})}{(M_{\text{UZORAK}}) (\text{g})} \times \text{Konc. IS } (\mu\text{g/g}) \times \text{RF}$$

gdje je:

$(M_{\text{UZORAK}}) =$ masa uzorka (8.1.2.);

$M_{\text{IS}} =$ masa internog standarda (8.1.3.);

Konc. IS = koncentracija internog standarda u otopini E (5.14.5.);

RF = faktor odgovora izračunan primjenom jednadžbe 1.

9.1.3. Analiza otopine standarda za provjeru rada sustava

Korištenjem jednadžbe (3) dane dolje, izračuna se postotak iskorištenja ciljne vrijednosti za svaki srodni spoj u standardima za provjeru rada sustava (5.14.7.):

$$(3) \% \text{ iskorištenja uzorka za provjeru rada sustava} = \frac{\text{koncentracija analita u standardu za provjeru rada sustava}}{\text{koncentracija analita u otopini D}} \times 100$$

Koncentracija analita u standardu za provjeru rada sustava izračunava se primjenom jednadžbi (1) i (2) gore.

9.2. Konačni prikaz rezultata

Rezultati se preračunaju iz μg u g na 100 litara apsolutnog alkohola za uzorke primjenom jednadžbe (4):

(4) Koncentracija u g na 100 litara apsolutnog alkohola =

$$\text{Konc. } (\mu\text{g/g}) \times \rho \times 10 / (\text{jakost (vol. \%)} \times 1\,000)$$

gdje je ρ = gustoća u kg/m^3 .

Rezultati se izražavaju do 3 značajne znamenke i najviše jednog decimalnog mjesta, npr. 11,4 g na 100 l apsolutnog alkohola.

10. Osiguranje kakvoće i kontrola (korišteni za validiranu metodu)

Primjenom gore navedene jednadžbe (2) izračuna se koncentracija svakog srodnog spoja u otopinama standarda za provjeru sustava koje su pripremljene postupkom opisanim pod točkama od 8.1.1. do 8.1.4. Primjenom jednadžbe (3) izračuna se postotak iskorištenja ciljne vrijednosti. Ako su analitički rezultati unutar $\pm 10\%$ njihovih teoretskih vrijednosti za svaki srodni spoj, analiza se može nastaviti. Ako nisu, mora se istražiti uzrok odstupanja te poduzeti potrebne korektivne mjere.

11. Svojstva provođenja metode (preciznost)

Statistički rezultati međulaboratorijskog ispitivanja: sljedeće tablice daju vrijednosti za sljedeće spojeve: etanal, etil acetat, acetal, ukupni etanal, metanol, butan-2-ol, propan-1-ol, butan-1-ol, 2-metil-propan-1-ol, 2-metil-butan-1-ol i 3-metil-butan-1-ol.

Sljedeći podaci su dobiveni iz međunarodnog ispitivanja svojstava metode koje je provedeno u skladu s međunarodno dogovorenim postupcima.

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	etanal

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	28	26	27	27	28
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	2	4	3	3	2
Broj prihvaćenih rezultata	56	52	54	54	56
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_r) $\mu\text{g/g}$	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Granica ponovljivosti (t) $\mu\text{g/g}$	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	12	14	22	6,8	8,9
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepo probe
- B kirsch; dvostruko slijepo probe
- C grapa; dvostruko slijepo probe
- D viski; razine razdiobe (*)
- E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	etil acetat

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	24	24	25	24	24
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	2	2	1	2	2
Broj prihvaćenih rezultata	48	48	50	48	48
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	96,8	1 046	120,3	112,5 91,8 (*)	99,1 117,0 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	acetal

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	20	21	22	17	21
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	4	3	2	4	3
Broj prihvaćenih rezultata	40	42	44	34	42
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60 (*)	15,1 28,3 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	ukupni etanal

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	23	19	22	21	22
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	1	5	2	3	2
Broj prihvaćenih rezultata	46	38	44	42	44
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	13	15	24,1	7,3	9,0
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepo probe
 B kirsch; dvostruko slijepo probe
 C grapa; dvostruko slijepo probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	metanol

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	26	27	27	28	25
Broj odbacivanja negativnih vrijednosti (laboratoriji)	4	3	3	1	4
Broj prihvaćenih rezultata	52	54	54	56	50
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	4,4	27	22	1,5	1,3
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	13	99	60	4,5	2,8
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepo probe
 B kirsch; dvostruko slijepo probe
 C grapa; dvostruko slijepo probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	4
Analit	butan-2-ol

Uzorci	A	B	C	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	21	27	29	22
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	4	3	1	3
Broj prihvaćenih rezultata	42	54	58	44
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	5,88	250,2	27,57	5,83
				14,12 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	0,40	2,2	0,87	0,64
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	6,1	2,5	1,8
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	0,89	13	3,2	0,87
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	2,5	35,5	8,9	2,4

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	propan-1-ol

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	29	27	27	29	29
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	2	4	3	2	2
Broj prihvaćenih rezultata	58	54	54	58	58
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	86,4	3 541	159,1	272,1	177,1
				229,3 (*)	222,1 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	propan-1-ol

Uzorci	A	B	C
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	20	22	22
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	4	4	6
Broj prihvaćenih rezultata	40	44	44
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	3,79	5,57	7,54
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	0,43	0,20	0,43
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	11,2	3,6	5,6
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	0,6	1,2
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	0,59	0,55	0,82
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	1,7	1,5	2,3

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	2-metil propan-1-ol

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	28	31	30	26	25
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	3	0	1	5	6
Broj prihvaćenih rezultata	56	62	60	52	50
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepe probe
 B kirsch; dvostruko slijepe probe
 C grapa; dvostruko slijepe probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina laboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	2-metil-butan-1-ol

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	25	26	25	27	25
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	3	2	3	1	2
Broj prihvaćenih rezultata	50	52	50	54	50
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Granica ponovljivosti (t) $\mu\text{g/g}$	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepo probe
 B kirsch; dvostruko slijepo probe
 C grapa; dvostruko slijepo probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)

Godina međulaboratorijskog ispitivanja	1997.
Broj laboratorija	32
Broj uzoraka	5
Analit	3-metil-butan-1-ol

Uzorci	A	B	C	D	E
Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti	23	23	24	27	21
Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)	5	5	4	1	6
Broj prihvaćenih rezultata	46	46	48	54	42
Srednja vrijednost (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Standardna devijacija ponovljivosti (S_p) $\mu\text{g/g}$	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD_p) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Granica ponovljivosti (t) $\mu\text{g/g}$	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Standardna devijacija obnovljivosti (S_R) $\mu\text{g/g}$	29,8	13	21	8,5	6,7
Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Vrste uzoraka

- A brandy; dvostruko slijepo probe
 B kirsch; dvostruko slijepo probe
 C grapa; dvostruko slijepo probe
 D viski; razine razdiobe (*)
 E rum; razine razdiobe (*)