

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложението към Регламент (ЕО) № 2870/2000 се изменя, както следва:

(1) В съдържанието се добавя следната точка:

„XI. Определяне на съдържанието на ^{14}C в етанол“;

(2) В глава III, част III.2 (Определяне чрез газова хроматография на сродните летливи съставки: алдехиди, чист алкохол, етилацетат и метанол), точка 5 (Реактиви и материали) се добавят следните подточки:

„5.13а. Само за етиловия алкохол от земеделски произход — абсолютен етанол (CAS 64-17-5).“;

„5.14.1а. Само за етиловия алкохол от земеделски произход — пригответе стандартен разтвор А, като към реагентите прибавите с пипета намалени обеми висши алкохоли с цел да се получат стандартни разтвори с концентрации, близки до законоустановените граници за етиловия алкохол от земеделски произход.“;

„5.14.2а. Само за етиловия алкохол от земеделски произход — пригответе стандартен разтвор Б, като с помощта на пипета прибавите подходящ вътрешен стандарт с намалените обеми с цел да се получат стандартни разтвори с концентрации, близки до законоустановените граници за етиловия алкохол от земеделски произход.“;

(3) Добавя се следната глава XI:

„XI. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СЪДЪРЖАНИЕТО НА ^{14}C В ЕТАНОЛ“

1. Въведение

Определянето на съдържанието на ^{14}C в етанол позволява да се направи разграничение между алкохола от изкопаеми суровини (синтетичен алкохол) и алкохола от пресни суровини (алкохол в резултат на ферментация).

2. Определение

Приема се, че съдържанието на ^{14}C в етанол е съдържанието на ^{14}C , което се определя с помощта на описания тук метод или на метода, описан като Method C в стандарт EN 16640.

Естественото съдържание на ^{14}C в атмосферата (референтната стойност), което се абсорбира от живата растителност чрез асимилация, не е постоянна величина. Поради това референтната стойност се определя въз основа на етанола, получен от суровини от последния вегетационен период. Тази годишна референтна стойност се определя съгласно стандарт EN 16640. Допустимо е обаче приемането на друга референтна стойност, когато това се удостовери от акредитиран орган.

3. **Принцип**

Съдържанието на ^{14}C в проби, съдържащи алкохол с най-малко 85 масови процента етанол, се определя директно чрез броене посредством течна сцинтилация на пробите.

4. **Реактиви**

4.1. Толуенов сцинтилатор

5,0 g 2,5-дифенилоксазол (PPO)

0,5 g *p*-бис(4-метил-5-фенилоксазол-2-ил)бензен (диметил-POPOP) в 1 литър толуен, химически чист за анализ.

Могат да се използват и предлаганите в търговската мрежа готови за употреба толуенови сцинтилатори, които имат същия състав.

4.2. ^{14}C — еталон

n-Хексадекан ^{14}C с активност около 1×10^6 dpm/g (приблизително $1,67 \times 10^6$ cBq/g) и гарантирана точност на определяната активност при ± 2 отн. %.

4.3. Етанол, свободен от ^{14}C

Синтетичен алкохол от изкопаеми суровини с най-малко 85 масови процента етанол с цел определяне на нулевия ефект.

- 4.4. Алкохол от пресни суровини от последния вегетационен период с най-малко 85 масови процента етанол в качеството му на сравнителен разтвор.

5. Апаратура

- 5.1. Спектрометър за течна сцинтилация с множество канали с компютър, автоматична външна стандартизация и показания на отношението външен стандарт — канал (обикновена конструкция с три измервателни канала и два канала външни стандарти).
- 5.2. Флакони за броене със слабо съдържание на калий, пригодени за апаратурата, снабдени с тъмни винтови тапи с вътрешно защитно покритие от полиетилен.
- 5.3. Пипети за обемен анализ, 10 ml.
- 5.4. Автоматичен дозатор, 10 ml.
- 5.5. Облодънна колба с вместимост 250 ml със стъклена запушалка с шлиф.
- 5.6. Апаратура за дестилация на алкохол, оборудвана с купол (например от типа Misco).
- 5.7. Микролитрова спринцовка, 50 μ l.
- 5.8. Фуния за пикнометър, пикнометри, 25 ml и 50 ml. Като алтернатива следва да се разреши еквивалентно оборудване, като напр. електронната денсиметрия.
- 5.9. Термостат с температурна стабилност $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

6. Процедура

- 6.1. Настройване на оборудването

Оборудването се настройва в съответствие с инструкциите на производителя. Условиата на измерване са оптимални при максимална стойност на значимия фактор — E_2/V .

E = ефективност

V = шум от фона

Оптимизират се само два измервателни канала. Третият се оставя изцяло отворен с контролна цел.

6.2. Избор на флакони за броене

Използват се повече флакони за броене, отколкото впоследствие ще бъдат необходими, като всеки от тях се пълни с по 10 ml синтетичен етанол без съдържание на ^{14}C и 10 ml толуенов сцинтилатор. Всеки един от тях се измерва в продължение на поне 4 цикъла $\times$ 100 минути. Флаконите, които с шум от фона се отклоняват с повече от ± 1 отн. % от средната стойност, се отстраняват. Могат да се използват само нови, току-що доставени от производителя флакони от една и съща партида.

6.3. Определяне на съотношението външен стандарт-канал (ESCR)

По време на процедурата за настройване на каналите (точка 6.1) с помощта на съответната компютърна програма се определя ESCR, когато се определя ефективността. Използваният външен стандарт $^{137}\text{цезий}$ е фабрично вграден от производителя.

6.4. Подготовка на пробата

Могат да бъдат измерени проби със съдържание на етанол най-малко 85 масови процента и без онечиствания, които абсорбират при дължини на вълната под 450 nm. Ниските остатъчни количества на естерите и алдехидите не нарушават измерването. Алкохолното съдържание на пробата се определя предварително с приближение от 0,1 %.

7. Измерване на пробите с помощта на външен стандарт

7.1. Проби с по-ниска абсорбция със ESCR 1,8 като описаните в т. 6.4 могат да се измерят чрез ESCR, което представлява мярка на коефициента на ефективност.

7.2. Измерване

В избран и проверен за шум на фона флакон за броене се поставят с пипета по 10 ml от всяка от пробите, приготвени съгласно точка 6.4, след което с помощта на автоматичен дозатор се прибавят 10 ml толуенов сцинтилатор. Пробите във флаконите се хомогенизират с подходящи ротационни движения, като се внимава течността да не навлажни защитното покритие от полиетилен на винтовата тапа. За да се определи шумът на фона, се приготвя по същия начин флакон, съдържащ етанол от изкопаеми суровини без съдържание на ^{14}C . За проверка на съответната годишна стойност на ^{14}C се подготвя двойна доза етанол от пресни суровини от последния вегетационен период, като се смеси един флакон за броене с вътрешен стандарт (вж. точка 8).

Контролната проба и пробата за шум от фона се поставят в началото на серията от измервания, която не трябва да съдържа повече от 10 проби за анализ. Общото време за измерване на проба е най-малко 2×100 минути, при което отделните проби се измерват на етапи от по 100 минути, за да може да се забележи всяко възможно отклонение в оборудването или друг дефект. (Затова един цикъл съответства на интервал на измерване от 100 минути за проба.).

На всеки четири седмици се подготвят нови фонові проби и контролни проби.

При пробите с по-ниска абсорбция (ESCR приблизително равно на 1,8) ефективността се влияе пренебрежимо малко от изменението на тази стойност. Ако изменението е в рамките на ± 5 отн. %, може да се очаква същата ефективност. При проби с по-висока абсорбция като денатурираните алкохоли ефективността може да се определи посредством графиката за корекция на абсорбцията. Ако съответната

компютърна програма не е налична, се използва вътрешният стандарт и това дава ясен резултат.

8. Измерване на проби с използване на хексадекан¹⁴C като вътрешен стандарт

8.1. Процедура

Контролната проба и пробата за шум от фона (етанол от пресни суровини и етанол от изкопаеми суровини), както и неизвестният материал се измерват двойно. Една двойна проба се приготвя в неподбран флакон и се прибавя като вътрешен стандарт точно дозирано количество (30 µl) хексадекан¹⁴C (добавена активност от 26 269 dpm/gC приблизително 43 782 cBq/gC). За подготовката на другите образци и времената за измерване вж. точка 7.2, но времето за измерване за пробите с вътрешния стандарт може да се намали до около пет минути чрез предварително настройване на 10^5 импулса. За всяка серия от измервания се използва по една двойна проба от пробата за шум и от фона и от контролната проба, които се поставят в началото на серията от измервания.

8.2. Работа с вътрешния стандарт и флаконите за броене

С цел да се избегне замърсяването при измерване с вътрешния стандарт флаконите се съхраняват и с тях се работи далече от мястото, където се приготвят и измерват пробите за анализ. След измерването проверените за шум от фона флакони могат да се използват повторно. Винтовите тапи и флаконите, съдържащи вътрешния стандарт, се изхвърлят.

9. Представяне на резултатите

9.1. Мерната единица за активност на радиоактивно вещество е бекерел; 1 Bq = 1 разпад в секунда.

Показанието за специфична радиоактивност се изразява в бекерели на грам въглерод = Bq/gC.

За да се получат по-практични резултати, те се изразяват в сантибекерели = cBq/gC.

Могат също да се използват срещашите се в литературата описания и формули на базата на dpm. За да се получат съответните данни в cBq, е достатъчно стойността в dpm да се умножи по 100/60.

9.2. Представяне на резултатите с външен стандарт

$$\text{cBq/g C} = \frac{(\text{cpm}_{\text{pr}} - \text{cpm}_{\text{NE}}) \cdot 1,918 \cdot 100}{V \cdot F \cdot Z \cdot 60}$$

9.3. Представяне на резултатите с вътрешен стандарт

$$\text{cBq/g C} = \frac{(\text{cpm}_{\text{pr}} - \text{cpm}_{\text{NE}}) \cdot \text{dpm}_{\text{IS}} \cdot 1,918 \cdot 100}{(\text{cpm}_{\text{IS}} - \text{cpm}_{\text{pr}}) \cdot V \cdot F \cdot 60}$$

9.4. Съкращения

cpm_{pr} = средната стойност на получените резултати при броене на пробите, изчислена през цялото времетраене на измерванията.

cpm_{NE} = средната стойност на получените резултати при броене на шума от фона, изчислена по същия начин.

cpm_{IS} = резултатът при броенето на пробите, с наличен вътрешен стандарт.

dpm_{IS} = количеството на добавения вътрешен стандарт (контролна радиоактивност dpm).

V = обемът на използваните проби в ml.

F = съдържанието на чистия алкохол в g/ml, отговарящо на концентрацията му.

Z = коефициент на ефективност според стойността на съотношението ESCR.

1,918 = грамовете алкохол за грам въглерод.

10. Надеждност на метода

10.1. Повторяемость (r)

$$r = 0,632 \text{ cBq/g C}; S_{(r)} = \pm 0,223 \text{ cBq/g C}$$

10.2. Възпроизводимост (R)

$$R = 0,821 \text{ cBq/g C}; S_{(R)} = \pm 0,290 \text{ cBq/g C}."$$