

32003R0440

11.3.2003

EUROOPA LIIDU TEATAJA

L 66/15

KOMISJONI MÄÄRUS (EÜ) nr 440/2003,**10. märts 2003,****millega muudetakse määrust (EMÜ) nr 2676/90, millega nähakse ette ühenduse veinianalüüsi meetodid**

EUROOPA ÜHENDUSTE KOMISJON,

võttes arvesse Euroopa Ühenduse asutamislepingut,

võttes arvesse nõukogu 17. mai 1999. aasta määrust (EÜ) nr 1493/1999 veinituru ühise korralduse kohta, ⁽¹⁾ viimati muudetud määrusega (EÜ) nr 2585/2001, ⁽²⁾ eriti selle artikli 46 lõike 3 esimest lõiku,

ning arvestades järgmist:

- (1) Komisjoni määruse (EMÜ) nr 2676/90 ⁽³⁾ (viimati muudetud määrusega (EÜ) nr 1622/2000 ⁽⁴⁾) lisas on kirjeldatud analüüsimeetodeid.
- (2) Rahvusvaheliselt tunnustatud kriteeriume järgides on välja töötatud ja kinnitatud veinis leiduvate D-õunhappe väikeste koguste mõõtmiseks sobiv analüüsimeetod. Kõnealuse uue meetodi kirjelduse kiitis Rahvusvahelise Veiniameti (OIV) Üldkogu heaks juunis 2002.
- (3) Rahvusvaheliselt tunnustatud kriteeriume järgides on välja töötatud ja kinnitatud uus meetod süsinikisotopide suhte määramiseks veinietanoolis või viinamarjavirrete, kontsentreeritud viinamarjavirrete või puhastatud kontsentreeritud viinamarjavirrete kääritamisel saadud etanoolis. Kõnealuse uue meetodi kirjelduse kiitis Rahvusvahelise Veiniameti Üldkogu heaks 2001. aastal.

- (4) Kõnealuste meetodite kasutamine võimaldab tagada veini kvaliteedi ja ehtsuse tõhusamat kontrolli ning vältida vaidlusi, mida põhjustab vähemtäpsete analüüsimeetodite kasutamine, eelkõige veinide erineva päritoluga suhkrutega rikastamise ja õunhappega hapestamise korral.
- (5) Olemasolevat D-õunhappe sisalduse mõõtmise meetodit, mida on kirjeldatud määruse (EMÜ) nr 2676/90 lisas, tuleks täiendada väikeste koguste määramise meetodi kirjeldusega ning lisada kõnealusesse lisasse etanooli süsinikisotopide analüüsimise uue meetodi kirjeldus.
- (6) Käesoleva määrusega ettenähtud meetmed on kooskõlas veinituru korralduskomitee arvamusega,

ON VASTU VÕTNUD KÄESOLEVA MÄÄRUSE:

Artikkel 1

Määruse (EMÜ) nr 2676/90 lisa muudetakse järgmiselt.

1. 20. peatüki "D-õunhape" punkt 8 asendatakse käesoleva määruse I lisaga.
2. Lisatakse käesoleva määruse II lisas esitatud 45. peatükk.

*Artikkel 2*Käesolev määrus jõustub seitsmendal päeval pärast selle avaldamist *Euroopa Liidu Teatajas*.

Käesolev määrus on tervikuna siduv ja vahetult kohaldatav kõikides liikmesriikides.

Brüssel, 10. märts 2003

Komisjoni nimel
komisjoni liige
Franz FISCHLER

⁽¹⁾ EÜT L 179, 14.7.1999, lk 1.⁽²⁾ EÜT L 345, 29.12.2001, lk 10.⁽³⁾ EÜT L 272, 3.10.1990, lk 1.⁽⁴⁾ EÜT L 194, 31.7.2000, lk 1.

I LISA

"8. NÖRKADE D-ÖUNHAPPE (D(+)-ÖUNHAPPE) KONTSENTRATSIOONIDE MÄÄRAMINE VEINIDES

8.1. KOHALDAMISALA

Kirjeldatavat meetodit kohaldatakse D-öunhappe alla 50 mg/l kontsentratsiooni ensümaatiliseks määramiseks veinides.

8.2. PÕHIMÕTE

Meetodi põhimõtet kirjeldatakse punktis 1. NADH kogus, mis tekib, kui küveti lisatakse 50 mg/l D-öunhapet, on võrdeline D-malaadi kogusega ja seda mõõdetakse neelduvuse tõusu põhjal lainepikkusel 340 nm.

8.3. REAKTIIVID

D-öunhappe lahus kontsentratsiooniga 0,199 g/l ja punktis 2 nimetatud reaktiivid.

8.4. SEADMED

Punktis 3 nimetatud seade.

8.5. PROOVI ETTEVALMISTAMINE

Vastavalt punktile 4.

8.6. TÖÖ KÄIK

Töö käik vastab punktile 5, kuid mõõteküveti lisatakse 50 mg/l D-öunhapet (lisatakse 0,025 ml D-öunhappe lahust kontsentratsiooniga 0,199 g/l, asendades sellega võrdelise osa vett); mõõtetulemustest lahutatakse 50 mg/l.

8.7. SISEMINE VALIIDSUSE KONTROLL

Järgmise tabelisse on koondatud meetodi valiidsuse kontrolli tingimused D(+)-öunhappe sisalduse määramise jaoks 50 mg/l isomeeri lisamise teel.

Tööpiirkond	0–70 mg D-öunhapet liitri kohta. Selles vahemikus on sõltuvus lineaarne ja korrelatsioonikordaja väärtus 0,990–0,994.
Kvantifitseerimispiir	24,4 mg/l
Avastamispiir	8,3 mg/l
Tundlikkus	0,0015 abs/mg/l
Saagis	87,5–115,0 % valgetel veinidel ja 75–105 % punastel veinidel
Korratavus	= 12,4 mg/l valgetel veinidel (OIV meetodil 12,5 mg/l), = 12,6 punastel veinidel (OIV meetodil 12,7 mg/l)
Variatsioonikordaja	4,2–7,6 % (valged ja punased veinid)
Laborisene varieeruvus	CV = 7,4 % (s = 4,4 mg/l; keskmine = 59,3 mg/l)"

II LISA

“45. ¹³C/¹²C ISOTOOPSUHTE MÄÄRAMINE MASSISPEKTROMEETRIA ABIL VEINIETANOOLIS JA VIINAMARJAVIRDE, KONTSENTEERITUD VIINAMARJAVIRDE VÕI PUHASTATUD KONTSENTEERITUD VIINAMARJAVIRDE KÄÄRITAMISEL SAADUD ETANOOLIS

1. KOHALDAMISALA

Meetod võimaldab mõõta isotoopide ¹³C ja ¹²C suhet veinietanoolis ja viinamarjatoodete (viinamarjavirved, kontsentreeritud viinamarjavirved, puhastatud kontsentreeritud viinamarjavirved) kääritamisel saadud etanoolis.

2. VÕRDLUSSTANDARDID

ISO: 5725:1994 “Mõõtmismeetodite ja -tulemuste täpsus (tõesus ja täpsusaste): standardmõõtmise korratavuse ja reprodutseeritavuse määramise põhimeetod”.

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite (RPDB = 0,0112372).

Käesoleva määruse lisa 8. meetod: “Viinamarjavirrete, kontsentreeritud viinamarjavirrete, puhastatud kontsentreeritud viinamarjavirrete ja veinide rikastamise kindlakstegemine deuteeriumituuma magnetresonantsi (SNIF-NMR) abil.”

3. TERMINID JA MÄÄRATLUSED

¹³C/¹²C: süsiniku isotoopide ¹³C ja ¹²C (süsinik-13 ja süsinik-12) suhe analüüsitavas proovis.

δ¹³C: isotoobi ¹³C sisaldus 1 000 ühiku kohta (%).

SNIF-NMR: uuritava loodusliku isotoobi eraldamine tuumamagnetresonantsi abil.

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite (Viini-Pee-Dee belemniiit). PDB on isotoobi ¹³C sisalduse loodusliku varieeruvuse mõõtmise esmane etalonaine, mis koosneb kaltsiumkarbonaadist, mida saadakse Lõuna-Carolina (USA) Pee-Dee ladestu kriidajastu belemniiidiliste kodadest. Selle ¹³C/¹²C isotoopsuhe ehk RPDB on 0,0112372. PDB varud on ammu ammendatud, kuid see on jäänud esmaseks isotoobi ¹³C sisalduse loodusliku varieeruvuse väljendamise etalonaineks, mille suhtes on kalibreeritud Viinis (Austria) asuva Rahvusvahelise Tuumaenergiaagentuuri (IAEA) etalonained. Looduslikult esineva ¹³C sisaldus avaldatakse tavaliselt V-PDB suhtes.

m/z: massi ja laengu suhe.

4. PÕHIMÕTE

Fotosünteesi käigus omastavad taimed süsinikdioksiidi ainevahetusmehhanismide abil, mille kaks peamist tüüpi on C₃-metabolism (Calvini tsükkel) ja C₄-metabolism (Hatchi-Slacki tsükkel). Nende kahe fotosünteesitüübiga kaasneb erinev isotoopkoostis. C₄-taimede saadustes, nagu suhkru- ja kääritamisel saadud alkohol, on süsinik-13 sisaldus suurem kui C₃-taimede samalaadsetes saadustes. Enamik taimi, sealhulgas viinamarja ja suhkrupeed, kuuluvad C₃ rühma. Suhkruroog ja mais kuuluvad C₄ rühma. Süsinik-13 sisalduse mõõtmine võimaldab kindlaks teha viinamarjatoodetele (viinamarjavirved, veinid jmt) lisatud C₄-taimedest pärit suhkruid (roosuhkur või maisi isoglükooos) ja nende koguseid. Süsinik-13 sisalduse andmed koos SNIF-NMR abil saadud andmetega võimaldavad kindlaks määrata C₃- ja C₄-taimedest pärit suhkru- või alkoholilisandite koguseid.

Süsinik-13 sisaldus määratakse proovi täielikul põlemisel vabaneva süsinikdioksiidi põhjal. Massispektromeetri kolme erineva kollektori abil mõõdetud ioonivoolude põhjal määratakse isotoopide ¹⁸O, ¹⁷O, ¹⁶O, ¹³C ja ¹²C kombineerumisel tekkivate peamiste isotopomeeride (massidega 44 (¹³C¹²O₂), 45 (¹³C¹⁶O₂ ja ¹²C¹⁶O¹⁷O) ja 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O)) sagedus. Isotopomeeride ¹³C¹⁷O¹⁶O ja ¹²C¹⁷O₂ mõju võib nende väikeste koguste tõttu jätta arvestamata. Massiarvule m/z = 45 vastava ioonivoolu väärtus korrigeeritakse ¹²C¹⁷O¹⁶O mõju suhtes, mis arvutatakse m/z = 46 juures mõõdetud voolu intensiivsuse põhjal, võttes arvesse ¹⁸O ja ¹⁷O suhtelist sagedust (Craigi parandus). Võrreldes tulemusi etaloniga, mis on kalibreeritud rahvusvahelise etaloni V-PDB suhtes, saab leida süsinik-13 sisalduse δ ¹³C suhtelistes ühikutes.

5. REAKTIIVID

Ained ja tarvikud sõltuvad laboris kasutatavatest seadmetest (punkt 6). Harilikult kasutatakse elementanalüsaatoritel põhinevaid süsteeme. Sellised süsteemid võimaldavad kasutada metallkapslitesse suletavaid proove või süstla abil läbi vaheseina süstitavaid vedelaid proove.

Sõltuvalt seadme tüübist kasutatakse järgmisi etalonaineid, reaktiive ja vahendeid:

- etalonained
- IAEAst saadavad etalonained:

Nimi	Materjal	$\delta^{13}\text{C}$ V-PDB suhtes (punkt 9)
IAEA-CH-6	Sahharoos	-10,4 ‰
IAEA-CH-7	Polüetüleen	-31,8 ‰
NBS22	Õli	-29,7 ‰
USGS24	Grafiit	-16,1 ‰

- Etalonainete ja Mõõtmiste Instituudist (Geel, Belgia) saadavad etalonained:

Nimi	Materjal	$\delta^{13}\text{C}$ V-PDB suhtes (punkt 9)
CRM/BCR 656	Veinialkohol	-26,93 ‰
CRM/BCR 657	Glükoos	-10,75 ‰
CRM/BCR 660	Alkoholi ja vee segu (alkoholisisaldus 12 mahuprotsenti)	-26,72 ‰

- töös kasutatav kindla $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ suhtega standardproov, mis on kalibreeritud rahvusvaheliste etalonainete abil,
- soovituslikud tarvikud pidevvoolusüsteemide jaoks:
 - analüüsipuhas heelium (CAS 07440-59-7),
 - analüüsipuhas hapnik (CAS 07782-44-7),
 - analüüsipuhas süsinikdioksiid, mida kasutatakse teisese etalongaasina süsinik-13 sisalduse määramisel (CAS 00124-38-9),
 - oksüdeerija põletussüsteemi ahju jaoks, näiteks elementanalüüsi puhul vask(II)oksiid (CAS 1317-38-0),
 - desikant põlemisel tekkiva vee eemaldamiseks, näiteks elementanalüüsi puhul magneesiumperkloraat *Anhydron* (CAS 10034-81-8) (see ei ole vajalik seadmete puhul, mis on varustatud krüogeenpüüdureid või valikuliselt läbilaskvaid kapillaare kasutava vee-eemaldussüsteemiga).

6. SEADMED JA VARUSTUS

6.1. Isotoopsuhete massispektromeeter (IRMS)

Isotoopsuhete massispektromeeter (IRMS), mille abil on võimalik määrata loodusliku süsinikdioksiidi suhtelist ^{13}C sisaldust, kui suhtelise väärtusena avaldatud sisemine täpsus on vähemalt 0,05 ‰ (punkt 9). Sisemiseks täpsuseks nimetatakse sama süsinikdioksiidiproovi kahe eri mõõtmise erinevust. Isotoopsuhete mõõtmiseks kasutatav massispektromeeter on tavaliselt varustatud kolme kollektoriga, mis moodavad samaaegselt massiarvudele (m/z) 44, 45 ja 46 vastavaid intensiivsusi. Isotoopsuhete massispektromeetrit peab olema kas kaks sisendit, mis võimaldavad mõõta uuritavat proovi ja standardproovi vaheldumisi, või integreeritud süsteem, milles proovid põletatakse kvantitatiivselt ja süsinikdioksiid eraldatakse muudest põlemissaadustest enne massispektri mõõtmist.

6.2. Põletusseade

Põletusseade, mis võimaldab kvantitatiivselt muundada etanooli süsinikdioksiidiks ja isotoope eraldamata kõrvaldada kõik muud põlemissaadused, sealhulgas vee. Seade võib olla kas massispektromeetriga integreeritud pidevvoolusüsteem (punkt 6.2.1) või eraldi põletussüsteem (punkt 6.2.2). Seade peab võimaldama vähemalt punktis 11 nimetatud täpsust.

6.2.1. Pidevvoolusüsteemid

Need koosnevad kas elementanalüsaatorist või põletussüsteemiga seotud gaasikromatograafist.

Kasutades süsteeme, millesse proovid sisestatakse metallkapslites, vajatakse järgmisi laboriseadmeid:

- kalibreeritud mikrosüstal või mikropipett sobiva otsikuga,
- vähemalt 1 µg täpsusega kaalud,
- pintsetid kapseldamise jaoks,
- tinakapslid vedelate proovide jaoks,
- tinakapslid tahkete proovide jaoks.

Märkus: Etanooliproovide aurustumisohu vähendamiseks võib kapslitesse panna absorbeerivat ainet (näiteks *Chromosorb W*, 45-60 mešši), mida tuleb eelnevalt mõõta ilma proovita, kontrollimaks, et see ei sisalda olulises koguses süsinikku, mis võiks mõjutada tulemusi.

Kasutades elementanalüsaatoreid, mis on varustatud vedeliku injektoriga, või põletusseadisega kromatograafia ettevalmistussüsteemi, vajatakse järgmisi laboritarvikuid:

- süstal vedelike jaoks,
- õhukindlate sulgurite ja inertsete vaheseintega kolvid.

Eespool loetletud laboritarvikud on näited ja need võib asendada muude samaväärsete vahenditega vastavalt laboris kasutatavate põletus- ja massispektromeetriaseadmete tüübile.

6.2.2. Eraldi proovide ettevalmistamise süsteem

Analüüsitava proovide ja standardproovi põlemisel saadud süsinikdioksiidi proovid kogutakse kolbidesse, mis asetatakse isotoopanalüüsi jaoks spektromeetri mõlemasse sisendisse. Kasutada võib erinevaid kirjanduses kirjeldatud seadmeid:

- ringleva hapnikuga täidetud suletud põletussüsteem,
- heeliumi- ja hapnikuvooluga elementanalüsaator,
- suletud klaaskolb, milles on oksüdeeriva aina vask(II)oksiid.

7. PROOVIDE ETTEVALMISTAMINE KATSETEKS

Etanool tuleb enne isotoopanalüüsi veinist eraldada. Seda tehakse veini destilleerimise teel vastavalt 8. meetodi (SNIF-NMR) punktile 3.1.

Viinamarjavirretes, kontsentreeritud viinamarjavirretes ja puhastatud kontsentreeritud viinamarjavirretes sisalduvad suhkrud tuleb esmalt etanooliks kääritada vastavalt 8. meetodi punktile 3.2.

8. TÖÖ KÄIK

Kõikide ettevalmistusetappide käigus tuleb vältida alkoholi aurustumist olulisel määral, mis muudab proovi isotoopkoostist.

Järgnevalt kirjeldatakse etanooliproovi põletamise meetodit kaubanduslikult turustatava automaatse põletussüsteemi abil. Süsinikdioksiidi ettevalmistamisel isotoopanalüüsi jaoks võib kasutada kõiki meetodeid, mis tagavad kogu etanooliproovi muundamise süsinikdioksiidiks ilma lendumiskadudeta.

Elementanalüüsi kasutamisel põhineva katse käik:

a) proovide paigutamine kapslitesse:

- kasutatakse puhtaid kapsleid, pintsette ja valmistusalust,
- pintsettide abil võetakse vajaliku suurusega kapsel,
- mikropipeti abil viiakse kapslisse vajalik kogus vedelikku,
- *Märkus:* 2 mg süsiniku saamiseks on vaja 3,84 mg absoluutset etanooli või 4,17 mg destillaati, mille alkoholisisaldus on 92 massiprotsenti. Selle alusel tuleb arvutada destillaadi kogus vastavalt süsiniku hulgale, mis on vajalik massispektromeetria seadme tundlikkust arvestades,
- kapsel suletakse näpitsate abil,

- kapsel tuleb sulgeda täielikult. Täielikult sulgemata kapsel tuleb kõrvale jätta ja valmistada ette uus,
- igast proovist tuleb ette valmistada kaks kapslit,
- kapslid asetatakse sobivale kohale elementanalüsaatori automaatse sisestusseadme proovialusel. Iga kapsel tuleb hoolikalt identifitseerida seerianumbri abil,
- prooviseeria algusse ja lõppu paigutatakse alati tööetaloniga kapsel,
- prooviseeriatele lisatakse korrapäraselt kontrollproovid;

b) elementanalüüsi ja massispektromeetria seadme kontroll ja reguleerimine:

- elementanalüsaatori ahjude temperatuur ning heeliumi ja hapniku voog seatakse selliselt, et proovi põlemine on optimaalne,
- elementanalüüsi- ja massispektromeetriaseadet kontrollitakse lekete suhtes (näiteks kontrollides ioonvoolu, kui $m/z = 28$, mis vastab N_2 -le),
- massispektromeeter seatakse mõõtma ioonvoolusid, mille $m/z = 44, 45$ ja 46 ,
- enne proovide mõõtmist kontrollitakse süsteemi kindlate kontrollproovide abil;

c) mõõteseeria tegemine

Elementanalüsaatori (või kromatograafi) automaatsesse proovisestusseadmesse asetatud proovid analüüsitakse järgemööda. Iga proovi põlemisel tekkinud süsinikdioksiid elueeritakse massispektromeetrisse, mis mõõdab ioonvoolud. Seadmega ühendatud arvuti registreerib ioonvoolud ja arvutab iga proovi jaoks d väärtuse (punkt 9).

9. ARVUTAMINE

Meetodi eesmärk on mõõta veinist või kääritamise teel saadud viinamarjasaadustest eraldatud etanooli $^{13}C/^{12}C$ isotoopsuhet. $^{13}C/^{12}C$ isotoopsuhet saab avaldada selle hälbena tööetaloni suhtes. Seejärel arvutatakse süsinik-13 sisalduse hälve $\delta^{13}C$ tuhandikes ($\delta/1\ 000$), võrreldes mõõdetava proovi tulemusi tööetaloniga, mis on eelnevalt kalibreeritud esmase rahvusvahelise etaloni (V-PDB) abil. $\delta^{13}C$ väärtus tööetaloni suhtes avaldatakse järgmiselt:

$$\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} \text{‰} = 1\ 000 \times (R_{\text{sam}} - R_{\text{ref}}) / R_{\text{ref}}$$

kus R_{sam} on proovi ja R_{ref} standardgaasina kasutatud süsinikdioksiidi isotoopsuhe.

$\delta^{13}C$ väärtused V-PDB suhtes avaldatakse järgmiselt:

$$\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{V-PDB}} \text{‰} = \delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} + \delta^{13}C_{\text{ref}/\text{V-PDB}} + (\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} \times \delta^{13}C_{\text{ref}/\text{V-PDB}}) / 1\ 000,$$

kus $\delta^{13}C_{\text{ref}/\text{V-PDB}}$ on eelnevalt määratud tööetaloni hälve V-PDB suhtes.

Seadmetest olenevalt võib järjestikuseid mõõtmisi tehes esineda väikesi erinevusi. Sel juhul tuleb proovide $\delta^{13}C$ väärtusi korrigeerida vastavalt tööetaloni mõõdetud $\delta^{13}C$ väärtuse ja tegeliku väärtuse erinevusele; tööetaloni tegelik $\delta^{13}C$ väärtus on eelnevalt kalibreeritud V-PDB suhtes, kasutades rahvusvahelist etalonainet. Tööetaloni kahe mõõtmise vahelist erinevust ja seega ka analüüsitulemuste parandust võib lugeda lineaarseks. Tööetaloni proove peab mõõtma kõigi prooviseeriate alguses ja lõpus. Seejärel võib arvutada iga proovi jaoks paranduse, kasutades lineaarinterpoleerimist.

10. KVALITEEDI TAGAMINE JA KONTROLL

Kontrollitakse, et tööetaloni ^{13}C väärtus ei erine lubatust rohkem kui 0,5 ‰. Kui see nii pole, tuleb spektromeetri seadistust kontrollida ja vajaduse korral reguleerida.

Iga proovi puhul kontrollitakse, et kahe järjestikuse mõõtetulemuse erinevus on väiksem kui 0,3 ‰. Proovi lõplik mõõtetulemus on kahe kapsli mõõtetulemuste keskmine. Kui hälve on üle 0,3 ‰, tuleb mõõtmist korrata.

Mõõtmise korrektsust võib kontrollida ioonvoolu abil $m/z = 44$ juures, mis on võrdeline elementanalüsaatorisse sisestatud süsiniku kogusega. Standardtingimustel peaks ioonvool olema kõigi analüüsitavate proovide puhul peaaegu konstantne. Oluline hälve võib osutada etanooli aurustumisele (näiteks halvasti suletud kapsli tõttu) või elementanalüsaatori või massispektromeetri ebastabiilsusele.

11. MEETODI OMADUSED (Täpsus)

Esialgne ühisuuring (punkt 11.1) käsitles veinialkoholi, roosuhkru- ja suhkrupeedialkoholi sisaldavaid destillaate ning nende kolme alkoholiliigi erinevaid segusid. Et kõnealuses uuringus ei käsitletud destilleerimis-meetodit, võeti arvesse teiste laboritevaheliste veini käsitlevate uuringutega kogutud täiendavaid andmeid (punkt 11.2), eriti isotoopmõõtmiste tasemekatsete andmeid (punkt 11.3). Tulemused näitavad, et rahuldavates tingimustes, eriti SNIF-NMR meetodi korral, ei põhjusta erinevate destilleerimissüsteemide kasutamine olulisi erinevusi veinietanooli $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste määramisel. Veini puhul saadud mõõtetäpsused on peaaegu võrdsed destillaatide ühisuuringus saadutega.

11.1. Destillaate käsitlev ühisuuring

Laboritevaheliste katsete tegemise 1996 aeg:

Laborite arv: 20

Proovide arv: kuus proovi topeltpimeuuringuna

Analüüsitava suurus: etanooli $\delta^{13}\text{C}$ väärtus

Proovi kood	Veinialkohol	Peedialkohol	Roosuhkrualkohol
A & G	80 %	10 %	10 %
B & C	90 %	10 %	0 %
D & F	0 %	100 %	0 %
E & I	90 %	0 %	10 %
H & K	100 %	0 %	0 %
J & L	0 %	0 %	100 %

Proovid	A/G	B/C	D/F	E/I	H/K	J/L
Laborite arv pärast kõrvalkalduvate tulemuste elimineerimist	19	18	17	19	19	19
Tunnustatud tulemuste arv	38	36	34	38	38	38
Keskmine ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	- 25,32	- 26,75	- 27,79	- 25,26	- 26,63	- 12,54
Sr ²	0,0064	0,0077	0,0031	0,0127	0,0069	0,0041
Korratavuse standardhälve (Sr) ‰	0,08	0,09	0,06	0,11	0,08	0,06
Korratavuse piirnorm r (2,8 × Sr) ‰	0,22	0,25	0,16	0,32	0,23	0,18
SR ²	0,0389	0,0309	0,0382	0,0459	0,0316	0,0584
Reprodutseeritavuse standardhälve (SR) ‰	0,20	0,18	0,20	0,21	0,18	0,24
Reprodutseeritavuse piirnorm R (2,8 × SR)	0,55	0,49	0,55	0,60	0,50	0,68

11.2. Kahte veini ja ühte alkoholi käsitlev laboritevaheline uuring

Laboritevaheliste katsete tegemise 1996 aeg:

Laborite arv: veini destilleerimises osales 14 laborit, neist seitsmes mõõdeti ka veinietanooli $\delta^{13}\text{C}$ alkoholiproovi $\delta^{13}\text{C}$ mõõdeti kaheksas laboris

Proovide arv: kolm (valge vein alkoholisisaldusega 9,3 mahuprotsenti, valge vein alkoholisisaldusega 9,6 mahuprotsenti, 93massiprotsendiline alkohol)

Analüüsitava suurus: etanooli $\delta^{13}\text{C}$

Proovid	Punane vein	Valge vein	Alkohol
Laborite arv	7	7	8
Tunnustatud tulemuste arv	7	7	8
Keskmine ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	- 26,20	- 26,20	- 25,08
Reprodutseeritavuse dispersioon SR^2	0,0525	0,0740	0,0962
Reprodutseeritavuse standardhälve (SR) ‰	0,23	0,27	0,31
Reprodutseeritavuse piirnorm $R (2,8 \times \text{SR})$ ‰	0,64	0,76	0,87

Osalenud laborites kasutati erinevaid destilleerimissüsteeme. Ühes laboris kõikidele osalistele poolt tagastatud destillaatidele tehtud isotoopmäärangud ($\delta^{13}\text{C}$) ei anna kõrvalekalduvaid ega keskmistest väärtustest oluliselt erinevaid tulemusi. Tulemuste varieeruvus ($S^2 = 0,0059$) on võrreldav destillaatide ühisuuringus saadud reprodutseeritavuse dispersiooniga S_R^2 (punkt 11.1).

11.3. Isotoopanalüüside tasemekatsete tulemused

Alates 1994. aasta detsembrist on regulaarselt korraldatud veini ja alkoholi (96mahuprotsendilise alkoholisaldusega destillaadid) isotoopanalüüside rahvusvahelisi tasemekatseid. Tulemused võimaldavad osalevatel laboritel kontrollida oma analüüside kvaliteeti. Statistilised tulemused võimaldavad hinnata mõõtmistulemuste varieerumist nõuetekohase reprodutseeritavuse korral ja saada seega dispersiooni ja reprodutseeritavuse piirnormi hinnanguid. Veini ja destillaadi etanooli $\delta^{13}\text{C}$ määramise tulemused on kokku võetud järgmises tabelis:

Kuupäev	Vein				Destillaat			
	N	SR	S^2R	R	N	SR	S^2R	R
Detsember 1994	6	0,210	0,044	0,59	6	0,151	0,023	0,42
Juuni 1995	8	0,133	0,018	0,37	8	0,147	0,021	0,41
Detsember 1995	7	0,075	0,006	0,21	8	0,115	0,013	0,32
Märts 1996	9	0,249	0,062	0,70	11	0,278	0,077	0,78
Juuni 1996	8	0,127	0,016	0,36	8	0,189	0,036	0,53
September 1996	10	0,147	0,022	0,41	11	0,224	0,050	0,63
Detsember 1996	10	0,330	0,109	0,92	9	0,057	0,003	0,16
Märts 1997	10	0,069	0,005	0,19	8	0,059	0,003	0,16
Juuni 1997	11	0,280	0,079	0,78	11	0,175	0,031	0,49
September 1997	12	0,237	0,056	0,66	11	0,203	0,041	0,57
Detsember 1997	11	0,127	0,016	0,36	12	0,156	0,024	0,44
Märts 1998	12	0,285	0,081	0,80	13	0,245	0,060	0,69
Juuni 1998	12	0,182	0,033	0,51	12	0,263	0,069	0,74
September 1998	11	0,264	0,070	0,74	12	0,327	0,107	0,91
Kaalutud keskmine		0,215	0,046	0,60		0,209	0,044	0,59

N: osalenud laborite arv.

11.4. Korratavuse ja reprodutseeritavuse piirnormid

Eespool tabelitena esitatud erinevate laboritevaheliste katsete andmete põhjal kehtestatakse käsitletud meetodi, kaasa arvatud destilleerimisetapi jaoks järgmised korratavuse ja reprodutseeritavuse piirnormid:

korratavuse piirnorm r : 0,24

reprodutseeritavuse piirnorm R : 0,6.”
