

32003R0440

11.3.2003

ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÉ UNIE

L 66/15

NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 440/2003**ze dne 10. března 2003,****kterým se mění nařízení (EHS) č. 2676/90, kterým se stanoví metody Společenství používané pro rozbor vín**

KOMISE EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského společenství,

s ohledem na nařízení Rady (ES) č. 1493/1999 ze dne 17. května 1999 o společné organizaci trhu s vínem ⁽¹⁾, naposledy pozměněné nařízením (ES) č. 2585/2001 ⁽²⁾, a zejména na čl. 46 odst. 3 první pododstavec uvedeného nařízení,

vzhledem k těmto důvodům:

- (1) Nařízení Komise (EHS) č. 2676/90 ⁽³⁾, naposledy pozměněné nařízením (ES) č. 1622/2000 ⁽⁴⁾, popisuje v příloze metody rozboru.
- (2) Metoda rozboru pro kyselinu D-jablečnou, vhodná pro měření nízkých obsahů kyseliny ve víně, byla vypracována a vyvinuta a validována v souladu s mezinárodně uznávanými kritérii. Popis této nové metody přijal Mezinárodní úřad pro révu a víno na svém valném shromáždění v červenci 2002.
- (3) Nová metoda pro stanovení poměru isotopů uhlíku v ethanolu ve víně nebo ethanolu získaném z kvašením hroznových moštů, zahuštěných hroznových moštů nebo rektifikovaných moštových koncentrátů byla vyvinuta a validována v souladu s mezinárodně uznávanými kritérii. Popis této nové metody přijal Mezinárodní úřad pro révu a víno na svém valném shromáždění v roce 2001.

- (4) Používání těchto metod může zabezpečit lepší kontrolu jakosti a pravosti vína a zabránit sporům vyplývajícím z použití méně přesných kontrolních metod, zejména pokud jde o obohacování směsmi cukrů různého původu a přikyselování vín kyselinou jablečnou.
- (5) Stávající metodu stanovení kyseliny D-jablečné, popsanou v příloze nařízení (EHS) č. 2676/90 je třeba doplnit popisem postupu pro stanovení nízkých obsahů a je třeba připojit popis nové isotopové metody pro uhlík v ethanolu.
- (6) Opatření tohoto nařízení jsou v souladu se stanoviskem Řídícího výboru pro víno,

PŘIJALA TOTO NAŘÍZENÍ:

Článek 1

Příloha nařízení (EHS) č. 2676/90 se mění takto:

1. v kapitole 20 „Kyselina D-jablečná“ se bod 8 nahrazuje přílohou I tohoto nařízení;
2. vkládá se kapitola 45 uvedená v příloze II tohoto nařízení.

Článek 2Toto nařízení vstupuje v platnost sedmým dnem po vyhlášení v *Úředním věstníku Evropských společenství*.

Toto nařízení je závazné v celém rozsahu a přímo použitelné ve všech členských státech.

V Bruselu dne 10. března 2003.

Za Komisi

Franz FISCHLER

člen Komise

⁽¹⁾ Úř. věst. L 179, 14.7.1999, s. 1.⁽²⁾ Úř. věst. L 345, 29.12.2001, s. 10.⁽³⁾ Úř. věst. L 272, 3.10.1990, s. 1.⁽⁴⁾ Úř. věst. L 194, 31.7.2000, s. 1.

PŘÍLOHA I

„8. STANOVENÍ NÍZKÝCH OBSAHŮ KYSELINY D-JABLEČNÉ (KYSELINY D(+)-JABLEČNÉ) VE VÍNECH

8.1 OBLAST POUŽITÍ

Popsaná metoda se používá na stanovení kyseliny D-jablečné enzymatickými prostředky u vín s obsahy do 50 mg/l.

8.2 PRINCIP

Princip metody je popsán v bodu 1. Tvorba NADH poté, co se do kyvety vnese roztok kyseliny D-jablečné 50 mg/l, je přímo úměrná množství přítomného D-jablečnanu a měří se na základě vzrůstu absorbance při vlnové délce 340 nm.

8.3 ČINIDLA

Roztok kyseliny D-jablečné o koncentraci 0,199 g/l a činidla uvedená v bodu 2.

8.4 VYBAVENÍ

Uvedeno v bodu 3.

8.5 PŘÍPRAVA VZORKU

Uvedena v bodu 4.

8.6 POSTUP

Postup je stejný jako v bodu 5, ale v měřicí kyvetě se použije roztok kyseliny D-jablečné 50 mg/l (použití 0,025 ml roztoku kyseliny D-jablečné 50 mg/l, kterým se nahradí stejný objem vody); získané hodnoty se zmenší o 50 mg/l.

8.7 VNITŘNÍ VALIDACE

Níže uvedená tabulka shrnuje soubor informací vnitřní validace o metodě pro stanovení kyseliny D(+)-jablečné po přidání 50 mg/l tohoto isomeru.

Pracovní rozsah	0 mg až 70 mg kyseliny D-jablečné na litr V těchto mezích je metoda lineární s korelačním koeficientem v rozmezí od 0,990 do 0,994.
Mez kvantifikace	24,4 mg/l
Mez detekce	8,3 mg/l
Citlivost	0,0015 jednotek absorbance na mg/l
Výtěžnost	87,5 až 115,0 % pro bílá vína a 75 až 105 % pro červená vína
Opakovatelnost	= 12,4 mg/l u bílých vín (podle metody OIV = 12,5 mg/l) = 12,6 mg/l u červených vín (podle metody OIV = 12,7 mg/l)
Variační koeficient	4,2 % až 7,6 % (bílá vína a červená vína)
Odchylka mezi laboratořemi	VK = 7,4 % (s = 4,4 mg/l; průměr = 59,3 mg/l“

PŘÍLOHA II

„45. STANOVENÍ POMĚRU $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ V ETHANOLU VE VÍNĚ NEBO ETHANOLU ZÍSKANÉM ZKVAŠENÍM MOŠŤŮ, ZAHUŠTĚNÝCH HROZNOVÝCH MOŠŤŮ NEBO REKTIFIKOVANÝCH MOŠŤOVÝCH KONCENTRÁTŮ ISOTOPOVOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ

1. OBLAST POUŽITÍ

Metoda umožňuje měření poměru isotopů $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ v ethanolu ve víně a ethanolu získaném kvašením vinařských produktů (moštů, zahuštěných hroznových moštů, rektifikovaných moštových koncentrátů).

2. REFERENČNÍ NORMY

ISO: 5725:1994 „Přesnost a správnost měřících metod a výsledků: Základní metoda pro stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti standardní metody měření“

V-PDB: Vídeňský belemnit Pee-Dee (RPDB = 0,0112372)

Metoda 8 přílohy tohoto nařízení „Zjišťování obohacení hroznových moštů, zahuštěných hroznových moštů, rektifikovaných moštových koncentrátů a vín měřením nukleární magnetické rezonance deuteria (SNIF-NMR/RMN-FINS)“

3. TERMÍNY A DEFINICE

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: poměr isotopu uhlíku 13 (^{13}C) k uhlíku 12 (^{12}C) v daném vzorku

$\delta^{13}\text{C}$: obsah uhlíku 13 (^{13}C), vyjádřený v promile (‰)

SNIF-NMR: stanovení podílů jednotlivého přirozeného isotopu nukleární magnetickou resonancí

V-PDB: Vídeňský belemnit Pee-Dee. PDB je primární referenční materiál pro měření přirozených změn obsahu isotopu uhlíku 13, sestávající z uhlíčitanu vápenatého z lomu na křídový belemnit z útvaru Pee Dee v Jižní Karolině (USA). Jeho poměr isotopů $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, neboli RPDB, je 0,0112372. Zásoby PDB jsou už dlouho vyčerpány, ale zůstal primárním referenčním materiálem pro vyjádření přirozených změn obsahu isotopu ^{13}C , na který je kalibrován referenční materiál, dostupný u Mezinárodní agentury pro atomovou energii (MAAE) ve Vídni (Rakousko). Isotopové údaje pro přirozeně se vyskytující uhlík 13 se dohodou vyjadřují v poměru k V-PDB.

m/z poměr hmotnosti k náboji.

4. PRINCIP

Při fotosyntéze probíhá asimilace oxidu uhličitého rostlinami dvěma základními formami metabolismu, metabolismem C_3 (Calvinovým cyklem) a metabolismem C_4 (podle Hatche a Slacka). Tyto dva mechanismy fotosyntézy přinášejí odlišný typ vzájemného podílu isotopů. Produkty rostlin C_4 , jako jsou cukry a alkohol získané kvašením, mají vyšší podíl uhlíku C než podobné produkty rostlin C_3 . Většina rostlin, včetně révy vinné a řepy cukrovky, náleží ke skupině C_4 . Cukrová třtina a kukuřice náleží do skupiny C_4 . Měření obsahu uhlíku 13 umožňuje detekci a vyhodnocení cukrů původem z C_4 (z cukrové třtiny nebo isoglukosy z kukuřice), přidaných do produktů pocházejících z hroznů (hroznového moštu, vína atd.). Informace o obsahu uhlíku 13 ve spojení s obsahem získaným ze SNIF-NMR umožňuje stanovit přidaná množství směsí cukrů či alkoholů odvozených z rostlin C_3 a C_4 .

Obsah uhlíku 13 se stanoví v oxidu uhličitém, získaném dokonalým spálením vzorku. Relativní zastoupení základních isotopomerů o molekulových hmotnostech 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$), 45 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ a $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) a 46 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), které vznikají z různých možných kombinací isotopů ^{18}O , ^{17}O , ^{16}O , ^{13}C a ^{12}C , se stanoví z iontových proudů, měřených na třech různých kolektorech hmotnostního isotopového spektrometru. Příspěvek isotopomerů $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ a $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ může být vzhledem k jejich nízkým obsahům zanedbán. Ionový proud pro m/z = 45 se koriguje na příspěvek $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, který se vypočte podle proudové intenzity, naměřené pro m/z = 46, přičemž se vezme v úvahu relativní zastoupení ^{18}O a ^{17}O (Craigova korekce). Porovnání s referenčním vzorkem kalibrovaným na mezinárodní referenční materiál V-PDB umožňuje výpočet obsahu uhlíku 13 na relativní stupnici $\delta^{13}\text{C}$.

5. ČINIDLA

Materiál a spotřební materiál závisí na přístroji (bod 6), který laboratoř používá. Obecně používaný systém je založen na přístrojích na elementární analýzu. Tyto systémy mohou být vybaveny tak, aby umožňovaly nashení vzorků uložených v uzavřených kovových kapslích nebo vstříkávání kapalných vzorků přes septum pomocí injekční stříkačky.

Podle druhu používaného přístroje mohou být používány tyto referenční materiály, činidla a spotřební materiál:

- referenční materiály
- dostupné z MAAE:

Název	Materiál	$\delta^{13}\text{C}$ v poměru k V-PDB (9)
– IAEA-CH-6	sacharosa	- 10,4 ‰
– IAEA-CH-7	polyethylen	- 31,8 ‰
– NBS22	olej	- 29,7 ‰
– USGS24	grafit	- 16,1 ‰

- dostupné z IRMM v Geelu (Belgie) (Ústav pro referenční materiály a měření)

Název	Materiál	$\delta^{13}\text{C}$ vzhledem k V-PDB (9)
– CRM/BCR 656	vinný alkohol	- 26,93 ‰
– CRM/BCR 657	glukosa	- 10,75 ‰
– CRM/BCR 660	vodný roztok alkoholu (12 % obj.)	- 26,72 ‰

- standardní pracovní vzorek o známém poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, kalibrováný na mezinárodní referenční standard,
- toto je informativní seznam spotřebních materiálů pro systémy s kontinuálním průtokem:
 - helium pro analýzu (CAS 07440-59-7),
 - kyslík pro analýzu (CAS 07782-44-7),
 - oxid uhličitý pro analýzu, používaný jako sekundární referenční plyn pro obsah uhlíku 13 (CAS 00124-38-9),
 - oxidační činidlo pro pec spalovacího systému, například oxid měďnatý pro elementární analýzu (CAS 1317-38-0),
 - sušící prostředek pro odstraňování vody vznikající spalováním, například anhydron pro elementární analýzu (chloristan hořečnatý) (CAS 10034-81-8). (Není nezbytný pro přístroje vybavené zařízením pro odstraňování vody, např. vymrazovací odlučovače nebo selektivně propustné kapiláry).

6. PŘÍSTROJ A ZAŘÍZENÍ

6.1 Hmotnostní spektrometr isotopových poměrů (IRMS)

Hmotnostní spektrometr isotopových poměrů (IRMS) schopný stanovit relativní obsah ^{13}C v přirozeně se vyskytujícím plynném CO_2 s vnitřní přesností 0,05 ‰ nebo lepší, vyjádřený jako poměrná hodnota (bod 9). Vnitřní přesnost je tu definována jako rozdíl dvou měření téhož vzorku CO_2 . Hmotnostní spektrometr isotopových poměrů je obecně vybaven trojitým kolektorem pro souběžné měření intenzit pro $m/z = 44$, 45 a 46. Hmotnostní spektrometr isotopových poměrů musí být vybaven buď dvojím vstupem pro střídavé měření neznámého vzorku a referenčního vzorku, nebo používat integrovaný systém, který provádí kvantitativní spalování vzorků a odděluje oxid uhličitý od ostatních produktů spalování před měřením na hmotnostním spektrometru.

6.2 Spalovací přístroj

Spalovací přístroj schopný kvantitativně přeměnit ethanol na oxid uhličitý a eliminovat všechny ostatní produkty spalování, včetně vody, bez jakékoli frakcionace isotopů. Tento přístroj může být buď systém s nepřetržitým průtokem spojený s hmotnostním spektrometrem (bod 6.2.1), nebo samostatný spalovací systém (bod 6.2.2). Přístroj musí umožňovat přesnost nejméně takovou, jaká je uvedena v bodu 11.

6.2.1 Systémy s nepřetržitým průtokem

Takovým systémem je buď přístroj na elementární analýzu nebo plynový chromatograf se spřaženým spalovacím systémem.

Pro systémy, vybavené pro vnášení vzorků v kovových kapslích je potřebné toto laboratorní zařízení:

- kalibrovaná mikrostříkačka nebo mikropipeta s vhodnými hroty (jehlami),
- váhy vážící s přesností na μg nebo vyšší,
- kleště pro ukládání vzorků do kapslí,
- cínové kapsle pro kapalné vzorky,
- cínové kapsle pro pevné vzorky.

Poznámka: Pro snížení rizika odpaření ethanolových vzorků může být do kapslí vložen absorbující materiál (např. Chromosorb W 45-60 mesh). Je však třeba nejdříve ověřit měřením bez vzorku, zda neobsahuje významné množství uhlíku, které by mohlo ovlivnit výsledek.

Používá-li se přístroj na elementární analýzu vybavený vstříkovacím zařízením na kapaliny, nebo v případě přípravného systému pro spalovací chromatografii, je potřebné toto laboratorní vybavení:

- injekční stříkačka na kapaliny,
- baňky opatřené vzduchotěsným uzávěrem a inertní přepážkou.

Laboratorní vybavení zmíněné výše je uvedeno jen jako příklad a může být nahrazeno jiným vybavením rovnocenných užitkových vlastností podle druhu spalovacího zařízení a hmotnostního spektrometru, které laboratoř používá.

6.2.2 Samostatný přípravný systém

Vzorky oxidu uhličitého vzniklé spálením vzorků, které mají být analyzovány, a referenční vzorek se zachytí do baněk, které se pak umístí do dvojitého vstupu spektrometru k isotopovému rozboru. Může se používat několik spalovacích přístrojů popsaných v literatuře:

- uzavřený spalovací systém naplněný cirkulujícím kyslíkem,
- přístroj na elementární analýzu s proudem helia a kyslíku,
- těsně uzavřená (zatavená) skleněná baňka obsahující oxid měďnatý jako oxidační činidlo.

7. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Před isotopovým rozбором analýzou musí být z vína získán ethanol. To se provádí destilací vína, popsanou v bodu 3.1 metody č. 8 (SNIF-NMR).

V případě hroznových moštů, zahuštěných hroznových moštů a rektifikovaných moštových koncentrátů musí být cukry nejdříve zkvašeny na ethanol podle bodu 3.2 metody č. 8.

8. POSTUP

Všechny kroky přípravy musí být provedeny bez jakékoli významné ztráty ethanolu odpařením, která by mohla způsobit změnu isotopového složení vzorku.

Následující popis se týká postupů, které se obecně používají pro spalování ethanolových vzorků pomocí komerčních automatických spalovacích systémů. Pro přípravu oxidu uhličitého pro isotopový rozbor mohou být používány i všechny ostatní metody, které zajišťují, že se veškerý vzorek ethanolu přemění na oxid uhličitý beze ztrát ethanolu odpařováním.

Experimentální postup založený na použití přístroje pro elementární analýzu:

a) uložení vzorků do kapslí:

- použijte kapsle, kleště a přípravnou misku, vše musí být čisté,
- vezměte kleštěmi kapsli vhodné velikosti,
- vnešte mikropipetou do kapsle patřičné množství kapaliny,
- *Poznámka:* Pro získání 2 mg uhlíku je nutné množství 3,84 mg absolutního ethanolu nebo 4,17 mg destilátu s obsahem alkoholu 92 % m/m. Patřičné množství destilátu musí být vypočteno na tomto základě podle množství uhlíku, které je nutné s ohledem na citlivost hmotnostního spektrometru,
- kapsli zavřete kleštěmi,

- každá kapsle musí být dokonale těsná. Pokud není, musí být vyřazena a připravena nová,
 - pro každý vzorek musí být připraveny dvě kapsle,
 - kapsle vložte na patřičné místo na misce automatického vzorkovacího zařízení přístroje na elementární analýzu. Každá kapsle musí být jednoznačně identifikována pořadovým číslem,
 - na začátek a konec každé série vzorků systematicky vkládejte kapsle obsahující pracovní referenční vzorky,
 - do řady vzorků pravidelně vkládejte kontrolní vzorky.
- b) kontrola a seřízení přístrojů na elementární analýzu a hmotnostní spektrometrii:
- seříďte teplotu peci přístroje na elementární analýzu a průtoky helia a kyslíku pro optimální spálení vzorku,
 - zkontrolujte systém elementární analýzy a hmotnostní spektrometrie na netěsnosti (např. kontrolou iontového proudu, kde $m/z = 28$ pro N_2),
 - seříďte hmotnostní spektrometr, aby měřil iontové proudy, kde $m/z = 44, 45$ a 46 ,
 - před vlastním měřením vzorků zkontrolujte systém pomocí známých kontrolních vzorků.
- c) provádění řady měření:
- Vzorky uložené na automatickém vzorkovacím zařízení přístroje na elementární analýzu (nebo chromatografu) se zavádějí postupně. Oxid uhličitý ze spálení každého vzorku se vymývá do hmotnostního spektrometru, který měří iontové proudy. Připojený počítač iontové proudy zaznamenává a vypočítává hodnotu δ pro každý vzorek (bod 9).

9. VÝPOČET

Cílem této metody je změřit poměr isotopů $^{13}C/^{12}C$ ethanolu získaného z vína nebo z produktů získaných z hroznů kvašením. Poměr isotopů $^{13}C/^{12}C$ lze vyjádřit jeho odchylkou od pracovního referenčního vzorku. Potom se vypočítá isotopická odchylka uhlíku 13 ($\delta^{13}C$) na stupnici delta v promile ($\delta/1000$) porovnáním výsledků měřeného vzorku s výsledky pracovního referenčního vzorku, předem kalibrovaného na základě primárního mezinárodního standardu (V-PDB). Hodnoty $\delta^{13}C$ se vyjádří v poměru k pracovnímu referenčnímu vzorku takto:

$$\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} \text{‰} = 1000 \times (R_{\text{sam}} - R_{\text{ref}})/R_{\text{ref}}$$

kde R_{sam} a R_{ref} jsou příslušné poměry isotopů $^{13}C/^{12}C$ ve vzorku a v oxidu uhličitém, použitém jako referenční plyn.

Hodnoty $\delta^{13}C$ se ve vztahu k V-PDB vyjadřují takto:

$$\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{V-PDB}} \text{‰} = \delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} + \delta^{13}C_{\text{ref}/\text{V-PDB}} + (\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{ref}} \times \delta^{13}C_{\text{sam}/\text{V-PDB}})/1000,$$

kde $\delta^{13}C_{\text{sam}/\text{V-PDB}}$ je předem stanovená isotopická odchylka pracovního referenčního vzorku od V-PDB.

Při měření mohou vzniknout malé odchylky, způsobené změnami podmínek přístrojového vybavení. V tomto případě musí být hodnoty $\delta^{13}C$ vzorků opraveny podle rozdílu hodnoty $\delta^{13}C$ naměřené pro standardní pracovní vzorek a jeho skutečné hodnoty předem zkalibrované na V-PDB porovnáním s jedním z mezinárodních referenčních materiálů. Může se předpokládat, že mezi dvěma měřeními standardního pracovního vzorku bude změna a tudíž i oprava, kterou je nutno použít na výsledky získané od vzorků, lineární. Standardní pracovní vzorek musí být měřen vždy na začátku a konci každé série vzorků. Opravu lze potom pro každý vzorek vypočítat lineární interpolací.

10. ZABEZPEČOVÁNÍ A KONTROLA JAKOSTI

Zkontrolujte, zda se hodnota ^{13}C pro pracovní referenční vzorek neliší od přípustné hodnoty o více než 0,5 ‰. Jestliže se liší, je třeba zkontrolovat nastavení spektrometru, a případně je seřídit.

Pro každý vzorek zkontrolujte, že je rozdíl výsledků obou kapslí měřených po sobě menší než 0,3 ‰. Konečný výsledek pro určitý vzorek je průměrná hodnota z obou kapslí. Je-li odchylka větší než 0,3 ‰, musí být měření zopakováno.

Kontroly měření na správnost lze založit na iontovém proudu, kde $m/z = 44$, který je přímo úměrný množství uhlíku, vstříknutého do přístroje na elementární analýzu. Za normalizovaných podmínek má být iontový proud pro analyzované vzorky téměř konstantní. Významná odchylka může ukazovat na odpaření ethanolu (například kvůli nedokonalému utěsnění kapsle) nebo nestabilitu přístroje na elementární analýzu či hmotnostního spektrometru.

11. PRACOVNÍ CHARAKTERISTIKY METODY (Správnost)

Výchozí společná studie (bod 11.1) byla provedena na destilátech obsahujících alkohol vinného původu a alkohol z cukrové třtiny a řepy cukrovky, a dále pak různé směsi alkoholů z těchto tří zdrojů. Protože tato studie nebrala v úvahu proces destilace, byly dále zváženy informace z jiných mezilaboratorních studií vína (bod 11.2) a zejména byla vzata také v úvahu řada zkoušek odborné úrovně provádění isotopových měření (bod 11.3). Výsledky ukázaly, že za uspokojivých podmínek a zejména za podmínek používaných pro měření SNIF-NMR, různé systémy destilace nezpůsobují významné odchylky ve stanovení hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v ethanolu ve víně. Parametry správnosti, sledované u vína, jsou téměř shodné s parametry získanými ve společné studii na destilátech (bod 11.1).

11.1 Společná studie na destilátech

Rok mezilaboratorních zkoušek:	1996
Počet laboratoří:	20
Počet vzorků:	šest vzorků v dvakrát slepém porovnání
Předmět rozboru:	$\delta^{13}\text{C}$ ethanolu

Kód vzorku	Alkohol vinného původu	Alkohol z řepy	Alkohol z třtiny
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 %

Vzorky	A/G	B/C	D/F	E/I	H/K	J/L
Počet laboratoří po vyloučení odlehlých výsledků	19	18	17	19	19	19
Počet zahrnutých výsledků	38	36	34	38	38	38
Střední hodnota ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	-25,32	-26,75	-27,79	-25,26	-26,63	-12,54
S_r^2	0,0064	0,0077	0,0031	0,0127	0,006	0,0041
Směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti (S_r) ‰	0,08	0,09	0,06	0,11	0,08	0,06
Mez opakovatelnosti r ($2,8 \times S_r$) ‰	0,22	0,25	0,16	0,32	0,23	0,18
S_R^2	0,0389	0,0309	0,0382	0,0459	0,0316	0,0584
Směrodatná odchylka za podmínek reprodukovatelnosti (S_R) ‰	0,20	0,18	0,20	0,21	0,18	0,24
Mez reprodukovatelnosti R ($2,8 \times S_R$)	0,55	0,49	0,55	0,60	0,50	0,68

11.2 Mezilaboratorní studie na dvou vínech a jednom alkoholu

Rok mezilaboratorních zkoušek:	1996
Počet laboratoří:	14 pro destilaci vína, z nichž sedm také měřilo $\delta^{13}\text{C}$ etanol ve víně Osm pro měření $\delta^{13}\text{C}$ alkoholu
Počet vzorků:	Tři (bílé víno o obsahu alkoholu 9,3 % objemových, bílé víno o obsahu alkoholu 9,6 % objemových a alkohol o 93 % hmotnostních)
Předmět rozboru:	$\delta^{13}\text{C}$ z ethanolu

Vzorky	Červené víno	Bílé víno	Alkohol
Počet laboratoří	7	7	8
Počet zahrnutých výsledků	7	7	8
Střední hodnota ($\delta^{13}\text{C}$) ‰	-26,20	-26,20	-25,08
Druhá mocnina směrodatné odchylky za podmínek reprodukovatelnosti S_R^2	0,0525	0,0740	0,0962
Směrodatná odchylka za podmínek reprodukovatelnosti (S_R) ‰	0,23	0,27	0,31
Mez reprodukovatelnosti R ($2,8 \times S_R$) ‰	0,64	0,76	0,87

Zúčastněné laboratoře používaly různé destilační systémy. Isotopická stanovení ($\delta^{13}\text{C}$) prováděná v jediné laboratoři na celém počtu destilátů vrácených účastníky neodhalila žádné abnormální hodnoty nebo hodnoty, které by se významně odchylovaly od středních hodnot. Odchylka ve výsledcích ($S^2 = 0,0059$) je srovnatelná s druhou mocninou směrodatné odchylky S_R^2 opakovatelnosti ze společné studie na destilátech (bod 11.1).

11.3 Výsledky zkoušek prováděných kvůli monitorování odborné úrovně provádění isotopových rozborů

Od prosince 1994 se pravidelně organizují mezinárodní zkoušky odborné úrovně pro stanovení isotopických měření pro víno a alkohol (destiláty o obsahu alkoholu 96 % objemových). Výsledky umožňují zúčastněným laboratořím kontrolovat jakost svých rozborů. Statistické výsledky dovolují posoudit odchylky měření za podmínek reprodukovatelnosti a tedy odhad parametrů odchylky a mez reprodukovatelnosti. Výsledky získané pro stanovení $\delta^{13}\text{C}$ pro alkohol z vína a destilátů jsou uvedeny v následující tabulce:

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

N: počet zúčastněných laboratoří

11.4 Meze opakovatelnosti a reprodukovatelnosti

Na základě údajů z různých mezilaboratorních zkoušek uvedených v předchozích tabulkách lze pro tuto metodu stanovit meze opakovatelnosti a reprodukovatelnosti, včetně fáze destilace:

mez opakovatelnosti r : 0,24

mez reprodukovatelnosti R : 0,6.“
