

## REGLUGERÐ FRAMKVÆMDASTJÓRNARINNAR (EB) nr. 440/2003

frá 10. mars 2003

## um breytingu á reglugerð (EBE) nr. 2676/90 um að ákveða aðferðir Bandalagsins við vingreiningu

FRAMKVÆMDASTJÓRN EVRÓPUBANDALAGANNA HEFUR,

með hliðsjón af stofnsáttmála Evrópubandalagsins,

með hliðsjón af reglugerð ráðsins (EB) nr. 1493/1999 frá 17. maí 1999 um sameiginlega skipulagningu vínmarkaðarins<sup>(1)</sup>, eins og henni var síðast breytt með reglugerð (EB) nr. 2585/2001<sup>(2)</sup>, einkum fyrstu undirgrein 3. mgr. 46. gr.,

og að teknu tilliti til eftirfarandi:

- 1) Í viðauka við reglugerð framkvæmdastjórnarinnar (EBE) nr. 2676/90<sup>(3)</sup>, eins og henni var síðast breytt með reglugerð (EB) nr. 1622/2000<sup>(4)</sup>, er greiningaraðferðum lýst.
- 2) Greiningaraðferð fyrir D-eplasyru, sem hentar til að mæla lítið innihald í víni, hefur verið þróuð og fullgilt í samræmi við alþjóðlega viðurkenndar viðmiðanir. Alþjóðavínskrifstofan samþykkti lýsingu á þessari nýju aðferð á aðalfundi sínum í júní 2002.
- 3) Ný aðferð til að ákvarða samsætuhlutfall kolefnis í etanóli úr víni eða í etanóli, sem fengið er með gerjun á þrúgumusti, þrúgumustsþykkni eða hreinsuðu þrúgumustsþykkni, hefur verið þróuð og fullgilt í samræmi við alþjóðlega viðurkenndar viðmiðanir. Alþjóðavínskrifstofan samþykkti lýsingu á þessari nýju aðferð á aðalfundi sínum árið 2001.
- 4) Notkun þessara aðferða getur tryggt betra eftirlit með gæðum víns og að um ósvikna vöru sé að ræða og komið í veg fyrir deilur vegna beitingar síður nákvæmra

greiningaraðferða, einkum að því er varðar auðgun með sykurbloðndum af ýmsum uppruna og sýringu vína með eplasyru.

- 5) Til viðbótar við gildandi aðferð fyrir skammtastærð af D-eplasyru, sem lýst er í viðaukanum við reglugerð (EBE) nr. 2676/90, skal bæta við lýsingu á aðferð til að ákvarða lítið innihald og lýsingu á nýju samsætu-aðferðinni fyrir kolefni í etanóli.
- 6) Ráðstafanirnar, sem kveðið er á um í þessari reglugerð, eru í samræmi við álit stjórnarnefndarinnar um vín.

SAMÞYKKT REGLUGERÐ ÞESSA:

*1. gr.*

Eftirfarandi breytingar eru hér með gerðar á viðaukanum við reglugerð (EBE) nr. 2676/90:

1. Í stað 8. liðar í 20. kafla, „D-eplasyra“, komi I. viðauki við þessa reglugerð.
2. Ákvæði 45. kafla í II. viðauka við þessa reglugerð bætist við.

*2. gr.*

Reglugerð þessi öðlast gildi á sjöunda degi eftir að hún birtist í *Stjórnartíðindum Evrópusambandsins*.

Reglugerð þessi er bindandi í heild sinni og gildir í öllum aðildarríkjunum án frekari lögfestingar.

Gjört í Brussel 10. mars 2003.

*Fyrir hönd framkvæmdastjórnarinnar,*

Franz FISCHLER

*framkvæmdastjóri.*

<sup>(1)</sup> Stjtið. EB L 179, 14.7.1999, bls. 1.

<sup>(2)</sup> Stjtið. EB L 345, 29.12.2001, bls. 10.

<sup>(3)</sup> Stjtið. EB L 272, 3.10.1990, bls. 1.

<sup>(4)</sup> Stjtið. EB L 194, 31.7.2000, bls. 1.

## I. VIÐAUKI

„8. ÁKVÖRDUN Á LITLU INNIHALDI D-EPLASÝRU (D(+)-EPLASÝRU) Í VÍNI

## 8.1. NOTKUNARSVIÐ

Aðferðin, sem er lýst, er notuð til ensímatískrar ákvörðunar, á D-eplasyru í vínun þar sem innihaldið er minna en 50 mg/l.

## 8.2. MEGINREGLA

Meginreglu aðferðarinnar er lýst í 1. lið. Það NADH, sem myndast, er í réttu hlutfalli við styrk D-malatsins og er mælt með því að auka gleypni við bylgjulengdina 340 nm eftir að D-eplasyru hefur verið bætt við í kúvettuna í magni sem svarar til 50 mg/l.

## 8.3. PRÓFEFNI

D-eplasyrulausn, 0,199 g/l, að viðbættum prófefnunum sem um getur í 2. lið.

## 8.4. TÆKI

Tæki eru tilgreind í 3. lið.

## 8.5. TILREIÐSLA SÝNISINS

Eins og tilgreint í 4. lið.

## 8.6. AÐFERÐ

Aðferðin er eins og lýst er í 5. lið en í kúvettuna er bætt við 50 mg/l af D-eplasyru (bætt er við 0,025 ml af 0,199 g/l D-eplasyrulausn í stað sama magns af vatn); gildin sem fást eru lækkuð um 50 mg/l.

## 8.7. INNRI FULLGILDING

Í töflunni hér á eftir er samantekt á innri fullgildingu á aðferðinni sem er notuð við ákvörðun á D(+)-eplasyru þar sem 50 mg/l af myndbrigðinu er bætt við fyrir fram.

Vinnubíl	0 mg til 70 mg af D-eplasyru á lítra. Innan þessara marka er aðferðin línuleg með fylgnistuðul milli 0,990 og 0,994
Magngreiningarmörk	24,4 mg/l
Greiningarmörk	8,3 mg/l
Næmi	0,0015 abs/mg/l
Endurheimtuhlutfall	87,5 til 115,0% fyrir hvítvín og 75 til 105% fyrir rauðvín
Endurtekningarnákvæmni	= 12,4 mg/l fyrir hvítvín (samkvæmt OIV-aðferðinni = 12,5 mg/l) = 12,6 mg/l fyrir rauðvín (samkvæmt OIV-aðferðinni = 12,7 mg/l)
Frávíksstuðull	4,2% til 7,6% (hvítvín og rauðvín)
Breytileiki milli rannsóknarstofa	CV = 7,4% (s = 4,4 mg/l; meðaltal = 59,3 mg/l) <sup>66</sup>

## II. VIÐAUKI

„45. ÁKVÖRDUN MEÐ SAMSETUMASSAGREININGU Á HLUTFALLI  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Í ETANÓLI ÚR VÍNI EÐA ETANÓLI SEM FENGJÖ ER MEÐ GERJUN Á MUSTI, MUSTSPYKKNI EÐA HREINSUÐU MUSTSPYKKNI

## 1. NOTKUNARSVIÐ

Aðferðin gerir kleift að mæla samsætuhlutfall  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  í etanóli úr víni og etanóli sem fengjð er með gerjun á vínaferðum (musti, mustspykkni, hreinsuðu mustspykkni).

## 2. TILVÍSUN Í STADLA

ISO: 5725:1994 „Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method“.

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite ( $R_{\text{PDB}} = 0,0112372$ ).

Aðferð 8 í viðaukanum við þessa reglugerð: „Greining auðgunar í þrúgumusti, þrúgumustspykkni, hreinsuðu þrúgumustspykkni og vinum með kjarnsegulómum á tvívætni (SNIF-NMR).“

## 3. HUGTÖK OG SKILGREININGAR

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ : hlutfall samsætu kolefnis 13 ( $^{13}\text{C}$ ) og kolefnis 12 ( $^{12}\text{C}$ ) í tilteknu sýni.

$\delta^{13}\text{C}$ : innihald kolefnis 13 ( $^{13}\text{C}$ ), gefið í prómillum (%).

SNIF-NMR: Site-Specific Natural Isotope Fractionation studied by Nuclear Magnetic Resonance (staðarsértæk þætting á sérstökum, náttúrulegum samsætum sem rannsakaðar eru með kjarnsegulómum).

V-PDB: Vienna-Pee-Dee Belemnite. PDB er grunnviðmiðunarefni fyrir mælingar á náttúrulegum sveiflum í samsætuinnihaldi kolefnis 13, og samanstendur af kalsíumkarbónati úr steingerðum skeljum álfasmokka (belemníta) frá kítartímabilinu í Pee Dee-mynduninni í Suður-Karólínu (BNA). Samsætuhlutfall  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  eða RPDB er 0,0112372. Setlög með PDB eru löngu uppurin, en þetta efni er enn grunnviðmiðunarefnið við tilgreiningu á náttúrulegum sveiflum í innihaldi samsætunnar kolefnis 13 og það er notað við kvörðun á viðmiðunarefninu sem liggur fyrir hjá Alþjóðakjarnorkumálastofnuninni (IAEA) í Vín (Austurríki). Mælingar á samsætu náttúrulegs kolefnis 13 eru því að jafnaði gefnar upp í tengslum við V-PDB.

m/z: hlutfallið milli massa og hleðslu.

## 4. MEGINREGLA

Við ljóstillífur taka plöntur upp koltvísýring með tveimur meginferlum efnaskipta, þ.e. með  $\text{C}_3$ -efnaskiptum (kalvínhring) og  $\text{C}_4$ -efnaskiptum (Hatch- og Slack-ferli). Þessi tvö ferli ljóstillífunar hafa mismunandi tegundir samsætupættingar. Afurðir  $\text{C}_4$ -plantna, s.s. sykrur og alkóhól sem myndast við gerjun, hafa meira innihald af kolefni 13 en sambærilegar afurðir  $\text{C}_3$ -plantna. Flestar plöntur, þ.m.t. vínviður og sykurrófur, eru í flokki  $\text{C}_3$ -plantna. Sykurreyr og maís eru í flokki  $\text{C}_4$ -plantna. Með mælingum á innihaldi kolefnis 13 er unnt að greina og meta sykrur af  $\text{C}_4$ -uppruna (ísóglúkósa úr sykurreyr eða maís) sem er bætt við þrúguafurðir (þrúgumust, vín o.fl.). Upplýsingar um innihald kolefnis 13, ásamt þeim sem fengnar eru með SNIF-NMR, gera það kleift að ákvarða viðbætt magn sykurblandna eða alkóhóls úr  $\text{C}_3$ - og  $\text{C}_4$ -plöntum.

Innihald kolefnis 13 er ákvarðað út frá koltvísýringnum sem myndast við algjöran bruna sýnisins. Helstu samsætumyndbrigði (isotómers) með massann 44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ), 45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  og  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ) og 46 ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ), sem verða til við mismunandi, mögulegar samsetningar á samsætum  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$  og  $^{12}\text{C}$ , eru ákvörðuð út frá jónastraumum sem eru mældir með þremur mismunandi söfnurum samsætumassagreinis. Líta má fram hjá hlutdeild samsætanna  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  og  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$  vegna þess hversu lítið er af þeim. Jónastraurinn fyrir  $m/z = 45$  er leiðréttur fyrir hlutdeild  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ , sem er reiknuð út frá jónastraumum sem mælist við  $m/z = 46$ , en tillit tekið til hlutfallslegs magns  $^{18}\text{O}$  og  $^{17}\text{O}$  (Craig-leiðrétting). Samanburður við viðmiðunarefni, sem hefur verið kvarðað út frá alþjóðlega viðmiðunarefninu V-PDB, gerir það kleift að reikna innihaldi kolefnis 13 á hlutfallslega  $\delta^{13}\text{C}$ -kvarðanum.

## 5. PRÓFEFNI

Efnið og hjálparefnið ráðast af þeim tækjabúnaði (6. liður) sem rannsóknarstofan notar. Kerfin, sem eru yfirleitt notuð, byggjast á frumefnagreinum. Þessi kerfi geta verið útbúin þannig að setja megi í þau sýni í innsigliðu málmhylki eða með því að sprauta fljótandi sýnum gegnum himnu með sprautu.

Heimilt er að nota eftirfarandi viðmiðunarefni, prófefni og hjálparefni, allt eftir því hvaða tegund tækis er notuð:

- viðmiðunarefni
- fánleg hjá Alþjóðakjarnorkustofnuninni (IAEA):

Heiti	Efni	$\delta^{13}\text{C}$ miðað við V-PDB (9)
— IAEA-CH-6	súkrósi	– 10,4 ‰
— IAEA-CH-7	pólýetýlen	– 31,8 ‰
— NBS22	olía	– 29,7 ‰
— USGS24	grafít	– 16,1 ‰

- fánleg hjá Viðmiðunarefna- og mælingastofnun (IRMM) í Geel (B) (Institute for Reference Materials and Measurements):

Heiti	Efni	$\delta^{13}\text{C}$ miðað við V-PDB (9)
— CRM/BCR 656	alkóhól úr víni	– 26,93 ‰
— CRM/BCR 657	glúkósi	– 10,75 ‰
— CRM/BCR 660	lausn vatns og alkóhóls (alkóhólinnihald 12% miðað við rúmmál)	– 26,72 ‰

- hefðbundið vinnusýni með þekktu hlutfalli  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , kvarðað út frá alþjóðlegu viðmiðunarefni,
- eftirfarandi er leiðbeinandi skrá yfir hjálparefni fyrir sírennsliskerfi:
  - helíum til greiningar (CAS-nr. 07440-59-7),
  - súrefni til greiningar (CAS-nr. 07782-44-7),
  - koltvísýringur til greiningar, notaður sem aukaviðmiðunarlofttegund fyrir innihald kolefnis 13 (CAS-nr. 00124-38-9),
  - oxunarprófefni fyrir ofninn í brennslukerfinu, t.d. kopar(II)oxíð til frumefnagreiningar (CAS-nr. 1317-38-0),
  - rakadrægt efni til að fjarlægja vatn sem myndast í brennslunni, t.d. þurrkefni til frumefnagreiningar (magnesiúmpærklórat) (CAS-nr. 10034-81-8) (þetta er ekki nauðsynlegt fyrir tæki sem eru búin kerfi þar sem kæligildra eða valgegndræpar hárpípur eru notaðar til að fjarlægja vatn).

## 6. TÆKI OG BÚNAÐUR

### 6.1. Samsætuhlutfallsmassagreinar (IRMS)

Samsætuhlutfallsmassagreinar (Isotope ratio mass spectrometer (IRMS)) gerir kleift að ákvarða innihald náttúrulegs  $^{13}\text{C}$  í  $\text{CO}_2$  lofttegund með innri nákvæmni sem nemur 0,05 ‰ eða þar yfir, gefið upp sem hlutfallslegt gildi (9. liður). Innri nákvæmni er skilgreind sem mismunurinn á tveimur mælingum á sama  $\text{CO}_2$ -sýni. Massagreinarinn, sem er notaður til að mæla hlutfall samsætna, er almennt búinn þreföldum gleypi til að mæla samtímis umfang  $m/z = 44$ ,  $45$  og  $46$ . Samsætuhlutfallsmassagreinarinn verður annaðhvort að vera búinn tvöföldu inntaki, til að geta mælt til skiptis óþekkta sýnið og viðmiðunarsýnið, eða nota samþætt kerfi þar sem sýni eru brennd á megindlegan hátt og koltvísýringurinn er skilinn frá öðrum afurðum brunans áður en mælt er í massagreininum.

### 6.2. Brennslutæki

Brennslutæki gerir kleift að breyta etanóli megindlega í koltvísýring og útiloka alla aðrar afurðir sem myndast við brunann, án nokkurrar þættingar á samsætum. Tækið getur annaðhvort verið sírennsliskerfi og samþætt massagreininum (liður 6.2.1) eða aðskilið brennslukerfi (liður 6.2.2). Tækið verður að vera þannig að unnt sé að ná a.m.k sömu nákvæmni og er tilgreind í 11. lið.

#### 6.2.1. Sírennsliskerfi

Slíkt kerfi er annaðhvort frumefnagreinar eða gasgreinar með beintengdu brennslukerfi.

Fyrir kerfi, sem geta tekið inn sýni í málmhylkjum, er eftirfarandi rannsóknarstofubúnaður nauðsynlegur:

- kvörðuð smásprautu eða örrennipípa með heppilegum oddi,
- vog með nákvæmni upp á 1 µg eða nákvæmari,
- töng til að loka hylkjum,
- tinhylki fyrir fljótandi sýni,
- tinhylki fyrir föst sýni.

*Ath.:* til að draga úr þeirri áhættu að etanólsýni gufi upp má setja ídrægt efni (t.d. Chromosorb W 45–60 mesh) í hylkin, hafi það fyrst verið staðfest með mælingu án sýnis að það innihaldi ekki marktækt magn kolefnis sem líklegt er að hefði áhrif á niðurstöðurnar.

Eftirfarandi rannsóknarstofubúnaður er nauðsynlegur þegar notaður er frumefnagreininir, sem er búinn inngjafar-einingu fyrir vökva, eða þegar um er að ræða gasgreini og brennslueiningu:

- sprautur fyrir vökva,
- flöskur með loftþéttum lokunarúnaði og hvarftregri himnu.

Búnaður á rannsóknarstofu, sem er tilgreindur í framangreindum skráum, er einungis dæmi um hugsanlegan búnað og heimilt er að skipta honum út fyrir annan sambærilegan búnað eftir því hvaða tegund brennslutækis og massagreinis er notuð á rannsóknarstofunni.

#### 6.2.2. Sérstakt kerfi fyrir undirbúning sýna

Koltvísýringssýnum, sem tekin eru við brennslu á sýnunum, sem á að efnagreina, og viðmiðunarsýninu er safnað í lykjur sem eru síðan settar í tvöfalda inntakið á samsætumassagreininum. Heimilt er að nota mismunandi gerðir af brennslutækjum sem er lýst í heimildunum:

- lokuð brennslukerfi fyllt með súrefni í hringrás,
- frumefnagreininir með helíum- og súrefnisstreymi,
- innsiglið glerlykja fyllt með kopar(II)oxíði sem oxunarefni.

#### 7. UNDIRBÚNINGUR SÝNA FYRIR PRÓFANIR

Draga verður etanólið úr víninu fyrir samsætuprófun. Það er gert með því að eima vínið eins og lýst er í lið 3.1 í aðferð nr. 8 (SNIF-NMR).

Þegar um er að ræða þrúgumust, þrúgumustsþykkni og hreinsað þrúgumustsþykkni verður að láta sykrurnar gerjast fyrst yfir í etanóli eins og lýst er í lið 3.2 í aðferð nr. 8.

#### 8. FRAMKVÆMD

Framkvæma verður öll skref undirbúningsins þannig að umtalsvert magn etanóls tapist ekki við uppgufun, sem hefði áhrif á samsætusamsetningu sýnisins.

Eftirfarandi lýsing vísar til þeirra aðferða sem eru almennt notaðar við brennslu á etanólsýnum í sjálfvirkum brennslukerfum, sem fást á almennum markaði. Heimilt er að nota allar aðrar aðferðir, sem tryggja að etanólsýnið í heild umbreytist í koltvísýring án þess að etanólið tapist við uppgufun, við tilreiðslu á koltvísýringi fyrir samsætugreiningu.

Framkvæmd tilraunar þar sem frumefnagreininir er notaður:

a) sýnin sett í hylki:

- hylki, töng og vinnuborð skulu vera hrein,
- takið heppilega stærð af hylki með tónginni,
- setjið viðeigandi magn af vökva í hylkið með örrennipípu,
- *Ath.:* til að fá 2 mg af kolefni þarf 3,84 mg af hreinu etanóli eða 4,17 mg af eimi með alkóhólstyrkleikann 92% miðað við massa. Reikna verður viðeigandi magn eimis út frá því magni kolefnis sem næmi massagreiningisins útheimtir,
- lokið hylkinu með tónginni,

- hvert hylki verður að vera tryggilega lokað. Ef svo er ekki verður að fleygja því og taka nýtt hylki í staðinn,
  - fyrir hvert sýni verður að undirbúa tvö hylki,
  - setjið hylkin á viðeigandi stað á borði sjálfvirka sýnatarans á frumefnagreininum. Hvert hylki verður að vera nákvæmlega merkt með raðnúmeri,
  - komið hylkjum með vinnuviðmiðunarefnum kerfisbundið fremst og aftast í sýnaröðinni,
  - setjið viðmiðunarsýni reglubundið inn í sýnaröðina,
- b) eftirlit og stilling á frumefnagreininum og massagreininum:
- stillið hitastigið á ofnum frumefnagreinisins og stillið helíum- og súrefnissstreymið fyrir hámarksbrennslu sýnisins,
  - gætið að hvort leki er í frumefnagreininum eða massagreininum (t.d. með því að kanna jónastrauminn þar sem  $m/z = 28$  fyrir  $N_2$ ),
  - stillið massagreinin þannig að hann mæli jónastrauminn þar sem  $m/z = 44, 45$  og  $46$ ,
  - prófið kerfið með þekktum viðmiðunarsýnum áður en mælingar á sýnunum hefjast.
- c) framkvæmd á mælingasýrpu

Sýnin, sem eru sett í sjálfvirkan sýnatarara frumefnagreinisins (eða gasgreinisins) eru sett inn eitt í einu. Koltvíoxíðið frá brennslu hvers sýnis er leitt í átt að massagreininum sem mælir jónastrauminn. Tölvun, sem tengd er við tækin, skráir jónastraumana og reiknar út  $\delta$ -gildi fyrir hvert sýni (9. liður).

## 9. ÚTREIKNINGUR

Tilgangurinn með aðferðinni er að mæla samsætuhlutfall  $^{13}C/^{12}C$  í etanóli sem er dregið út úr vínafurðum eða úr afurðum fengnum úr þrúgum eftir gerjun. Setja má samsætuhlutfallið  $^{13}C/^{12}C$  fram út frá fráviki frá vinnuviðmiðunarefni. Samsætufrávik kolefnis 13 ( $\delta^{13}C$ ) er síðan reiknað á delta-prómillkvarðanum ( $\delta/1000$ ) með því að bera saman niðurstöður sýnisins við niðurstöðurnar fyrir það vinnuviðmiðunarefni sem áður hefur verið kvarðað á grundvelli alþjóðlega grunnviðmiðunarefnisins (V-PDB). Gildin fyrir  $\delta^{13}C$  eru tilgreind í tengslum við vinnuviðmiðunarefni sem hér segir:

$$\delta^{13}C_{\text{sýni/viðm.}} \% = 1000 \times (R_{\text{sýni}} - R_{\text{viðm.}}) / R_{\text{viðm.}}$$

þar sem  $R_{\text{sýni}}$  og  $R_{\text{viðm.}}$  eru kolefnissamsætur  $^{13}C/^{12}C$  sýnisins og koltvísýringsins sem var notaður sem viðmiðunarlofttegund.

Gildin fyrir  $\delta^{13}C$  eru tilgreind í tengslum við V-PDB sem hér segir:

$$\delta^{13}C_{\text{sýni/V-PDB}} \% = \delta^{13}C_{\text{sýni/viðm.n}} + \delta^{13}C_{\text{viðm./V-PDB}} + (\delta^{13}C_{\text{sýni/viðm.}} \times \delta^{13}C_{\text{viðm./V-PDB}}) / 1000,$$

þar sem  $\delta^{13}C_{\text{viðm.n/V-PDB}}$  er samsætufrávikíð sem áður var ákveðið fyrir vinnuviðmiðunarefnið í tengslum við V-PDB.

Meðan á mælingu stendur geta orðið smávægileg frávik vegna breytinga á skilyrðum er varða tækin. Ef svo er verður að leiðrétta  $\delta^{13}C$ -gildi sýnanna í samræmi við muninn á mældu  $\delta^{13}C$ -gildi vinnustaðalssýnisins og réttu gildi þess, sem áður hefur verið kvarðað við V-PDB með samanburði við eitt af alþjóðlega viðmiðunarefnum. Milli tveggja mælinga á vinnustaðalssýninu má gera ráð fyrir að frávikin, og þar af leiðandi leiðrétting á niðurstöðum fyrir sýnin, séu línuleg. Mæla verður vinnustaðalssýnið við upphaf og enda allra sýnaraða. Síðan er hægt að reikna út leiðréttingu fyrir hvert sýni með línulegum innreikningi.

## 10. GÆDATRYGGING OG -EFTIRLIT

Gangið úr skugga um að  $^{13}C$ -gildið fyrir vinnuviðmiðunarefnið víki ekki meira en 0,5 % frá tæku gildi. Ef frávikíð er meira verður að athuga stillingar massagreinisins og lagfæra þær ef þörf krefur.

Fyrir hvert sýni verður að ganga úr skugga um að mismunurinn á niðurstöðum fyrir hylkin tvö, sem eru mæld hvort á eftir öðru, sé minni en 0,3 %. Endanleg niðurstaða fyrir tiltekið sýni er meðalgildi fyrir hylkin tvö. Ef frávikíð er meira en 0,3 % verður að endurtaka mælinguna.

Eftirlit með því að mælingar séu réttar getur byggst á jónastrauminum þar sem  $m/z = 44$ , sem er í réttu hlutfalli við magn þess kolefnis sem er dælt inn í frumefnagreininum. Við staðalaðstaður ætti jónastraumurinn að vera því sem næst stöðugur fyrir sýnin sem eru greind. Marktæk frávik geta gefið til kynna uppgufun etanóls (t.d. gallað lok á hylki) eða óstöðugleika í frumefna- eða massagreininum.

11. GÆÐAÞÆTTIR AÐFERÐARINNAR (nákvæmni)  
Samstarfsrannsókn (liður 11.1) var fyrst gerð á eimi sem inniheldur alkóhól, fengið úr vínaferðum, alkóhól úr sykurreyr og alkóhól úr rófum, ásamt mismunandi blöndum þeirra. Þar eð þessi rannsókn tók ekki tillit til eimingaraðferðar voru jafnframt hafðar í huga upplýsingar frá öðrum fjölsetra rannsóknum á vínnum (liður 11.2) og einkum röð hæfnisprófana (liður 11.3) fyrir samsætumælingar. Niðurstöðurnar sýna að við fullnægjandi aðstæður, og einkum þær sem ríkja við mælingar með SNIF-NMR, gefa mismunandi eimingarkerfi ekki marktæk frávik við ákvörðun á  $\delta^{13}\text{C}$ -gildi etanóls úr víni. Gildin á þáttum fyrir nákvæmni, sem hafa verið kannaðir fyrir vín, eru nánast þau sömu og fengust í sameiginlegu rannsókninni um eimi (liður 11.1).

11.1. Sameiginleg rannsókn á eimi

Árið sem fjölsetra rannsóknir fóru fram:	1996
Fjöldi rannsóknarstofa:	20
Fjöldi sýna:	Sex sýni í tvíblindum samanburði
Greiniefni	$\delta^{13}\text{C}$ fyrir etanól

Kóði sýna	Alkóhól, fengið úr vínaferðum	Alkóhól úr rófum	Alkóhól úr sykurreyr
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%

Sýni	A/G	B/C	D/F	E/I	H/K	J/L
Fjöldi rannsóknarstofa, eftir að rannsóknarstofum, sem sýndu afbrigðilegar niðurstöður, hefur verið sleppt	19	18	17	19	19	19
Fjöldi tækra niðurstaðna	38	36	34	38	38	38
Meðalgildi ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ‰	-25,32	-26,75	-27,79	-25,26	-26,63	-12,54
$S_r^2$	0,0064	0,0077	0,0031	0,0127	0,0069	0,0041
Staðalfrávik fyrir endurtekningarnákvæmni ( $S_r$ ) ‰	0,08	0,09	0,06	0,11	0,08	0,06
Mörk endurtekningarnákvæmni 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
Staðalfrávik fyrir samanburðarnákvæmni ( $S_R$ ) ‰	0,20	0,18	0,20	0,21	0,18	0,24
Mörk samanburðarnákvæmni R ( $2,8 \times S_R$ ) ‰	0,55	0,49	0,55	0,60	0,50	0,68

## 11.2. Fjölsetra rannsókn á tveimur vintegundum og einni alkóhóltegund

Árið sem fjölsetra rannsóknir fóru fram: 1996

Fjöldi rannsóknarstofa: 14 fyrir eimingu á víni, þar af sjö sem mældu einnig  $\delta^{13}\text{C}$  í etanóli úr víni,

Átta fyrir mælingu á  $\delta^{13}\text{C}$  í alkóhólsýni,

Fjöldi sýna: Þrjú (hvítvín með rúmmálspróscentunni 9,3 fyrir alkóhól, hvítvín með rúmmálspróscentunni 9,6 fyrir alkóhól og alkóhól með styrkleikanum 93% miðað við massa.

Greiniefni:  $\delta^{13}\text{C}$  fyrir etanól

Sýni	Rauðvín	Hvítvín	Alkóhól
Fjöldi rannsóknarstofa	7	7	8
Fjöldi tækra niðurstaðna	7	7	8
Meðalgildi ( $\delta^{13}\text{C}$ ) ‰	-26,20	-26,20	-25,08
Dreifni fyrir samanburðarnákvæmni $S_R^2$	0,0525	0,0740	0,0962
Staðalfrávik fyrir samanburðarnákvæmni ( $S_R$ ) ‰	0,23	0,27	0,31
Mörk samanburðarnákvæmni $R$ ( $2,8 \times S_R$ ) ‰	0,64	0,76	0,87

Mismunandi eimingarkerfi voru notuð á rannsóknarstofunum sem tóku þátt í rannsóknunum. Ákvörðun á samsætu ( $\delta^{13}\text{C}$ ) sem ein rannsóknarstofa framkvæmdi á öllum eimum, sem þátttakendur sendu til baka, sýndi engin afbrigðileg gildi eða gildi sem víkja marktækt frá meðalgildunum. Frávikid í niðurstöðum ( $S^2 = 0,0059$ ) er sambærilegt við dreifnina fyrir endurtekningarnákvæmnina  $S_R^2$  í sameiginlegu rannsókninni á eimum (liður 11.1).

## 11.3. Niðurstöður rannsókna sem gerðar voru til að meta framkvæmd samsætuprófana

Frá því í desember 1994 hafa verið skipulagðar reglulegar, alþjóðlegar hæfnisprófanir fyrir ákvörðun á samsætumælingum fyrir vín og alkóhól (eimi sem er 96% miðað við rúmmál). Niðurstöðurnar gera rannsóknarstofum, sem taka þátt í prófununum, kleift að ganga úr skugga um gæði greininga þeirra. Út frá tölfræðilegum niðurstöðum er unnt að meta frávik í mælingum við samanburðarnákvæm skilyrði og þannig má meta mælipætti dreifinnar og mörk samanburðarnákvæmni. Niðurstöðurnar, sem fengust fyrir ákvörðun á  $\delta^{13}\text{C}$  fyrir vín og etanóleimi, eru teknar saman í eftirfarandi töflu:

Dagsetning	Vín				Eimi			
	N	$S_R$	$S_R^2$	R	N	$S_R$	$S_R^2$	R
Desember 1994	6	0,210	0,044	0,59	6	0,151	0,023	0,42
Júní 1995	8	0,133	0,018	0,37	8	0,147	0,021	0,41
Desember 1995	7	0,075	0,006	0,21	8	0,115	0,013	0,32
Mars 1996	9	0,249	0,062	0,70	11	0,278	0,077	0,78
Júní 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
Desember 1996	10	0,330	0,109	0,92	9	0,057	0,003	0,16
Mars 1997	10	0,069	0,005	0,19	8	0,059	0,003	0,16
Júní 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
Desember 1997	11	0,127	0,016	0,36	12	0,156	0,024	0,44
Mars 1998	12	0,285	0,081	0,80	13	0,245	0,060	0,69
Júní 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
Vegið meðaltal		0,215	0,046	0,60		0,209	0,044	0,59

N: fjöldi rannsóknarstofa sem tóku þátt í prófununum.

**11.4. Endurtekningar- og samanburðarnákvæmnismörk**

Á grundvelli gagna frá mismunandi rannsóknarstofum, sem tóku þátt í fjölsetra rannsókn og eru sýnd í töflunum hér að ofan, má ákvarða fyrir þessa aðferð eftirfarandi endurtekningar- og samanburðarnákvæmnismörk, þ.m.t. á eimingarstigi:

endurtekningarnákvæmnismörk r: 0,24

samanburðarnákvæmnismörk R: 0,6.“

---