

# MINISTARSTVO POLJOPRIVREDE, ŠUMARSTVA I VODNOGA GOSPODARSTVA

2599

Na temelju članka 35. stavka 2. i 3. podstavka 5. Zakona o hrani (»Narodne novine«, br. 117/03, 130/03, 48/04), ministar poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva, donosi

## PRAVILNIK

### O ANALITIČKIM METODAMA ZA JAKA ALKOHOLNA I ALKOHOLNA PIĆA

#### I. OPĆE ODREDBE

##### Članak 1.

Ovim Pravilnikom propisuju se metode uzimanja uzoraka i fizikalno-kemijske metode analize jakih alkoholnih i alkoholnih pića (u daljnjem tekstu: alkoholna pića).

##### Članak 2.

Odredbe ovog Pravilnika ne primjenjuju se na piva, vina, voćna vina i druge proizvode od grožđa, vina i voćnih vina i njihovih proizvoda koji su uređeni posebnim propisima.

##### Članak 3.

U smislu ovog Pravilnika značenje pojmova je sljedeće:

1. »*granica ponovljivosti*« – vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva rezultata ispitivanja dobivena pod uvjetima ponovljivosti (isti analitičar, isti uređaji, isti laboratorij i kratak vremenski interval) uz vjerojatnost 95 %;
2. »*granica obnovljivosti*« – vrijednost manja ili jednaka apsolutnoj razlici između dva rezultata ispitivanja dobivena pod uvjetima obnovljivosti (različiti analitičari, različiti uređaji i različiti laboratoriji) uz vjerojatnost 95 %;
3. »*točnost*« – bliskost rezultata mjerenja i prihvaćene referentne vrijednosti.

#### II. METODE UZIMANJA UZORKA

##### Članak 4.

Uzorak alkoholnih pića uzima se:

1. u proizvodnji – iz proizvodnih serija,
2. u prometu – iz ambalažnih jedinica pošiljke.

##### Članak 5.

Uzorak alkoholnih pića za ispitivanje mora predstavljati prosječni sastav cjelokupne količine proizvoda od kojeg se uzorak uzima, u količini koja je potrebna za fizikalno-kemijsku analizu.

##### Članak 6.

Pod proizvodnom serijom alkoholnih pića, prema ovom Pravilniku, podrazumijeva se odgovarajuća količina proizvoda iste vrste i odgovarajućeg volumena.

Pod ambalažnim jedinicama alkoholnih pića podrazumijevaju se utvrđene količine proizvoda iste vrste pakirane u pojedinačna ambalažna pakiranja odgovarajućeg volumena, s obveznom oznakom za identifikaciju.

#### Članak 7.

Uzorak alkoholnih pića mora sadržavati najmanje dva primjerka uzeta pojedinačno, i to za analizu i superanalizu, s tim što oni moraju biti identični po sastavu i jednaki po masi.

Fizička ili pravna osoba od koje se uzorak uzima ima pravo tražiti još jedan uzorak koji ostaje kod nje.

#### Članak 8.

Ispitni uzorci alkoholnih pića koji nisu u originalnom pakiranju pakiraju se u posude koje osiguravaju očuvanje kakvoće do trenutka analize.

#### Članak 9.

Broj uzoraka ovisi o veličini proizvodne serije, a utvrđuje se na temelju Tablice 1.

*Tablica 1.*

| Alkoholna pića                           | Količina od koje se uzima uzorak              | Broj uzoraka |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|
| Uzimanje uzoraka u originalnom pakiranju |                                               |              |
| a) broj ambalažnih jedinica              | iz pošiljke do 100 ambalažnih jedinica        | najmanje 1   |
| b) broj ambalažnih jedinica              | iz pošiljke od 100 do 500 ambalažnih jedinica | najmanje 2   |
| c) broj ambalažnih jedinica              | za svakih sljedećih 500 ambalažnih jedinica   | najmanje 2   |

Uzorak mora biti dostatan za provođenje analize.

#### Članak 10.

Ako ukupno uzeti uzorci alkoholnih pića iznose više od dva pojedinačna primjerka – jedinice, formira se jedan uzorak, s tim što svaki primjerak može biti izdvojen za uzorak.

#### Članak 11.

Zapisnik o uzimanju uzoraka alkoholnih pića obavezno sastavlja osoba koja uzima uzorak za ispitivanje i u njega unosi podatke: mjesto, datum i vrijeme uzimanja uzorka, svrha uzimanja uzorka, vrsta i količina alkoholnih pića od kojih se uzima uzorak, broj pojedinačno uzetih uzoraka i količina ukupno uzetog uzorka, oznake za identifikaciju uzoraka i količina uzorka koji se dostavlja na ispitivanje.

Zapisnik potpisuju osoba koja uzima uzorak i osoba od koje se uzorak uzima.

### III. REFERENTNE FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE ANALIZE

#### Članak 12.

Za utvrđivanje sukladnosti alkoholnih pića s propisanim općim zahtjevima kakvoće u svrhu službene kontrole koriste se sljedeće metode:

- I. Određivanje stvarne alkoholne jakosti izražene volumenom (u daljnjem tekstu: alkoholna jakost) u alkoholnim pićima piknometrijom, elektronskom denzimetrijom i denzimetrijom uz upotrebu hidrostatske vage;
- II. Određivanje ukupnog suhog ekstrakta gravimetrijskom metodom;
- III. Određivanje hlapivih komponenata i metanola metodom plinske kromatografije;
- IV. Određivanje trans-anetola metodom plinske kromatografije;
- V. Određivanje glicirizinske kiseline metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti;
- VI. Određivanje kalkona metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti;
- VII. Određivanje koncentracije žumanjka fotometrijskom metodom;
- VIII. Određivanje hlapive kislosti;
- IX. Određivanje cijanovodične kiseline;
- X. Određivanje ukupnih šećera.

#### Članak 13.

Dozvoljene su i druge analitičke metode pod uvjetom da su točnost i preciznost (ponovljivost i obnovljivost) metoda ekvivalentni onima dobivenim primjenom referentnih analitičkih metoda koje su dane u Prilogu 1.

#### Članak 14.

Kada nisu dane analitičke metode za određivanje prisutnosti i količine tvari koje se nalaze u pojedinim alkoholnim pićima, mogu se koristiti sljedeće metode:

1. analitičke metode koje su potvrđene prema međunarodno priznatim postupcima;
2. analitičke metode usklađene s preporučenim standardima Međunarodne organizacije za standardizaciju (ISO);
3. analitičke metode koje su priznate od Generalne skupštine Međunarodnog ureda za vinogradarstvo i vinarstvo (OIV) i koje je taj Ured objavio;
4. ako određena metoda nije obuhvaćena točkama 1., 2. ili 3., a u svrhu točnosti, ponovljivosti i obnovljivosti metode, može se koristiti bilo koja druga prikladna analitička metoda.

#### Članak 15.

Ovaj Pravilnik stupa na snagu osmog dana od dana objave u »Narodnim novinama«.

Klasa: 011-02/05-01/61

Urbroj: 525-1-05-1

Zagreb, 11. studenoga 2005.

Ministar

**Petar Čobanković, v. r.**

### **PRILOG 1.**

## **ANALITIČKE METODE ANALIZE ALKOHOLNIH PIĆA**

### **I. ODREĐIVANJE ALKOHOLNE JAKOSTI U ALKOHOLNIM PIĆIMA**

#### **Uvod**

Referentna metoda uključuje dva dodatka:

Dodatak I: Priprema destilata

Dodatak II: Mjerenje gustoće destilata

## 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje stvarne alkoholne jakosti u alkoholnim pićima.

## 2. Referentni standardi

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

## 3. Izrazi i definicije

### 3.1. Referentna temperatura:

Referentna temperatura za određivanje alkoholne jakosti, gustoće i relativne gustoće alkoholnih pića je 20°C.

Napomena 1.: Izraz »na t °C« je namijenjen za sva određivanja (gustoće ili alkoholne jakosti) izražen na temperaturi različitoj od referentne temperature od 20°C.

### 3.2. Gustoća:

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

### 3.3. Relativna gustoća:

Relativna gustoća je omjer, izražen kao decimalni broj, gustoće alkoholnih pića na 20°C i gustoće vode na istoj temperaturi. Označava se simbolom  $d_{20^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}}$  ili  $d_{20/20}$ , ili jednostavno  $d$  kada ne postoji mogućnost zabune. Karakteristika koja je mjerena mora biti navedena na certifikatu samo uz korištenje gore navedenih simbola.

Napomena 2.: Moguće je dobiti relativnu gustoću iz gustoće  $\rho_{20}$  na 20°C:

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

gdje je 998,203 gustoća vode na 20°C.

### 3.4. Stvarna alkoholna jakost:

Stvarna alkoholna jakost u alkoholnim pićima je jednaka broju litara etilnog alkohola sadržanog u 100 l mješavine voda-alkohol koja ima istu gustoću kao i alkohol ili alkoholno piće nakon destilacije. Referentne vrijednosti za alkoholnu jakost (% vol) na 20°C u odnosu na gustoću na 20°C za različite mješavine voda-alkohol koje se moraju koristiti su one dane u Prilogu 2.

Opća jednadžba koja se odnosi na alkoholnu jakost i gustoću mješavine voda-alkohol na danoj temperaturi je dana u Prilogu 3.

Napomena 3.: Za likere i emulzijske likere kod kojih je vrlo teško izmjeriti točan volumen uzorak se mora prvo izvagati i alkoholna jakost se prvo računa po masi.

Jednadžba za pretvorbu:

$$\text{alkoholna jakost (\% vol)} = \frac{\text{AJM}(\% \text{mase}) \times \rho_{20}(\text{uzorka})}{\rho_{20}(\text{alkohola})}$$

gdje je AJM = alkoholna jakost po masi  
 $\rho_{20}(\text{alkohola}) = 789,24 \text{ kg/m}^3$

## 4. Princip

Nakon destilacije, alkoholna jakost u destilatu određuje se piknometrijom, elektronskom denzimetrijom ili denzimetrijom uz korištenje hidrostatske vage.

### DODATAK I: PRIPREMA DESTILATA

## 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za pripremu destilata koji se koriste za određivanje stvarne alkoholne jakosti u alkoholnim pićima.

## 2. Princip

Alkoholna pića se destiliraju radi odvajanja etilnog alkohola i drugih hlapivih spojeva iz ekstrakta (tvari koje se ne destiliraju).

### **3. Reagensi**

3.1. Kuglice za vrenje

3.2. Koncentrirana emulzija protiv pjenjenja (za emulzijske likere)

### **4. Aparatura**

Uobičajena laboratorijska oprema, a posebno:

4.1. Vodena kupelj koja može održavati temperaturu između 10 i 15°C.

Vodena kupelj koja može održavati temperaturu na 20°C ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ).

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

Aparatura za destilaciju mora zadovoljavati sljedeće zahtjeve:

- broj spojeva ne smije biti veći od strogo određenog minimuma koji je potreban da se osigura nepropusnost sustava,
- uključenje uređaja namijenjenog za sprečavanje burnog vrenja (gubitak vrele tekućine isparavanjem) i radi reguliranja brzine destilacije para bogatih alkoholom,
- brza i potpuna kondenzacija alkoholnih para,
- skupljanje prvih frakcija destilacije u vodenom mediju.

Izvor topline se mora koristiti uz odgovarajući difuzor topline da se spriječe sve pirogene reakcije u ekstraktu.

4.3.2. Primjer prikladne aparature za destilaciju je dan na Slici 1. i uključuje sljedeće dijelove:

- tikvica s okruglim dnom od 1 l i spojevima od brušenog stakla,
- rektifikacijska kolona visine najmanje 20 cm (npr. Vigreux kolona),
- koljenasti konektor s približno 10 cm dugim hladilom s ravnim rubom (hladilo tipa West) koji je postavljen okomito,
- spiralna cijev za hlađenje duga 40 cm,
- ispusna cijev kojom se destilat dovodi do dna prihvatne graduirane tikvice u kojoj se nalazi mala količina vode.

Napomena: Gore opisana aparatura je namijenjena za uzorak od najmanje 200 ml. Međutim, manja količina uzorka (100 ml) se može destilirati uz upotrebu manje tikvice za destilaciju, pod uvjetom da se koristi stakleni balon za destilaciju ili neki drugi uređaj koji sprečava prelazak smjese tekućine i pare u hladilo.

### **5. Skladištenje uzoraka za testiranje**

Uzorci se skladište na sobnoj temperaturi prije analize.

### **6. Postupak**

Uvodna napomena:

Destilacija se također može provoditi prema postupku koji je objavio IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1968).

6.1. Provjera aparature za destilaciju.

Aparatura koja se koristi mora imati sljedeća svojstva:

Destilacija 200 ml otopine voda-alkohol poznate koncentracije od približno 50 % vol ne smije uzrokovati gubitak alkohola veći od 0,1 % vol.

6.2. Alkoholna pića čija je alkoholna jakost manja od 50 % vol.

Odmjeri se 200 ml alkoholnog pića u odmjernu tikvicu.

Zabilježi se temperatura te tekućine ili se održava na standardnoj temperaturi (20°C).

Uzorak se izlije u tikvicu s okruglim dnom aparature za destilaciju, a odmjerena tikvica se ispere s tri alikvota od kojih svaki sadrži približno 20 ml destilirane vode. Svaki alikvot vode za ispiranje doda se sadržaju destilacijske tikvice.

Napomena: To razrjeđenje od 60 ml je dovoljno za 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 za 400 g/l suhog ekstrakta i 100 ml za 500 g/l suhog ekstrakta (neki voćni i emulzijski likeri). Ti se volumeni podese proporcionalno različitim volumenima uzorka.

Doda se nekoliko kuglica za vrenje (3.1) (i sredstvo protiv pjenjenja za emulzijske likere).

Ulije se 20 ml destilirane vode u originalnu odmjernu tikvicu koja će se koristiti za prihvatanje destilata. Ta tikvica se zatim mora staviti u hladnu vodenu kupelj (4.1) (10 do 15°C za alkoholna pića s okusom anisa).

Destilira se izbjegavajući burno vrenje i karbonizaciju, povremeno miješajući sadržaj tikvice, sve dok razina destilata ne bude nekoliko milimetara ispod kalibracijske oznake odmjerne tikvice.

Kada temperatura ovog destilata padne za približno 0,5°C početne temperature tekućine, nadopuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa.

Takav destilat se koristi za određivanje alkoholne jakosti (Dodatak II).

6.3. Alkoholna pića čija je alkoholna jakost veća od 50 % vol.

Odmjeri se 100 ml alkoholnog pića u odmjernu tikvicu od 100 ml i izlije u tikvicu s okruglim dnom aparature za destilaciju.

Odmjerna tikvica se ispere nekoliko puta destiliranom vodom i taj sadržaj se dodaje sadržaju destilacijske tikvice s okruglim dnom. Mora se koristiti dovoljno vode da sadržaj tikvice dosegne približno 230 ml.

Ulije se 20 ml destilirane vode u odmjernu tikvicu od 200 ml koja će se koristiti za prihvatanje destilata. Ta tikvica se zatim mora staviti u hladnu vodenu kupelj (4.1) (10 do 15°C za alkoholna pića s okusom anisa).

Destilira se, uz povremeno miješanje sadržaja, sve dok razina destilata ne bude nekoliko milimetara ispod kalibracijske oznake odmjerne tikvice od 200 ml.

Kada temperatura ovog destilata padne za približno 0,5°C početne temperature tekućine, nadopuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa.

Takav destilat se koristi za određivanje alkoholne jakosti (Dodatak II).

Napomena: Alkoholna jakost alkoholnih pića je dva puta jača od alkoholne jakosti destilata.

## DODATAK II.

### MJERENJE GUSTOĆE DESTILATA

#### METODA A: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI U ALKOHOLNIM PIĆIMA – MJERENJE PIKNOMETROM

##### A.1. Princip

Alkoholna jakost se dobije iz gustoće destilata izmjerene piknometrijom.

##### A.2. Reagensi

Tijekom analize, osim ako nije drugačije 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 natrij klorida (2 % m/V)

Za pripremu 1 litre, odvaži se 20 g natrij klorida i otopi do 1 litre vodom.

##### A.3. Aparatura

Uobičajena laboratorijska oprema, a posebno:

A.3.1. Analitička vaga s preciznošću očitavanja od 0,1 mg.

A.3.2. Termometar, sa spojem od brušenog stakla, kalibriran na desetinke stupnja od 10 do 30°C. Taj se termometar mora umjeriti ili provjeriti u odnosu na umjereni termometar.

A.3.3. Piknometar od Pyrex stakla, čiji kapacitet je približno 100 ml, opremljen s odvojivim brušenim termometrom (A.3.2.). Piknometar ima bočnu cijev dužine 25 mm i unutrašnjeg

promjera 1 mm (maksimalno) koja završava konusnim brušenim spojem. Drugi piknometri kao što je opisano u ISO 3507, npr. od 50 ml mogu se koristiti ako je prikladno.

A.3.4. Tara posuda istog vanjskog volumena (do 1 ml) kao i piknometar i s masom jednakom masi piknometra napunjenog tekućinom gustoće 1,01 (otopina natrij klorida A.2.1.).

A.3.5. Toplinski izolirana posuda koja točno pristaje uz tijelo piknometra.

Napomena 1.: Metoda za određivanje gustoće alkoholnih pića u vakuumu zahtijeva upotrebu vage s dvije plitice, piknometra i tara posude istog vanjskog volumena kako bi se poništio utjecaj tlaka zraka u bilo kojem trenutku. Ova jednostavna tehnika može se primijeniti upotrebom vage s jednom pliticom, pod uvjetom da se tara posuda izvažuje ponovo kako bi se pratile promjene tlaka zraka tijekom vremena.

#### **A.4. Postupak**

Uvodne napomene:

Sljedeći postupak je opisan za upotrebu piknometra za određivanje alkoholne jakosti; daje najveću točnost. Međutim, također je moguće koristiti manji piknometar, na primjer od 50 ml.

##### **A.4.1. Umjeravanje piknometra**

Piknometar se umjerava određivanjem sljedećih parametara:

- tara 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 s vodom na t°C (P1),
- masa tara posude (T0).

##### **A.4.1.1.1. Izvažuje se čisti, suhi piknometar (P).**

A.4.1.1.2. Piknometar se pažljivo napuni destiliranom vodom na sobnoj temperaturi i namjesti se termometar.

Piknometar se pažljivo obriše i stavi u toplinski izoliranu posudu. Miješa se okretanjem posude dok očitavanje temperature na termometru ne bude konstantno.

Poravna se nivo vode na vrhu bočne cjevčice. Pažljivo se očita temperatura t°C i ako je potrebno korigira obzirom na točnost skale termometra.

Izvažuje se piknometar napunjen vodom (P1).

##### **A.4.1.1.3. Izvažuje se tara posuda (T0).**

##### **A.4.1.1.4. Izračunavanje**

– Tara praznog piknometra = P – m

gdje je m masa zraka u piknometru.

$$m = 0,0012 \times (P1 - P)$$

Napomena 2.: 0,0012 je gustoća suhog zraka na 20°C kod tlaka od 760 mmHg

– Volumen piknometra na 20°C:

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = [P1 - (P - m)] \times F_{t1}$$

gdje je Ft faktor za temperaturu t°C uzet iz Tablice 1. Priloga 1. Pravilnika o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (»Narodne novine« br. 106/04).

V<sub>20°C</sub> se mora odrediti s točnošću 0,001 ml.

– Masa vode u piknometru na 20°C:

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

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

##### **A.4.1.2. Metoda za umjeravanje 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. Balansiraju se stavljanjem utega na stranu piknometra: p grami.

A.4.1.2.2. Piknometar se pažljivo napuni s destiliranom vodom na sobnoj temperaturi i namjesti termometar; piknometar se pažljivo obriše i stavi u toplinski izoliranu posudu; miješa se okretanjem posude dok očitavanje temperature na termometru ne bude konstantno. Poravna se nivo vode na vrhu bočne cjevčice. Očisti se bočna cijev, namjesti prihvatni čep; pažljivo se očita temperatura  $t^{\circ}\text{C}$  i ako je potrebno korigira se obzirom na točnost skale termometra.

Izvaže se piknometar napunjen s vodom, s  $p'$  težinom u gramima koja uspostavlja ravnotežu.

#### 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  $20^{\circ}\text{C}$ :

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = (p + m - p') \times F_t$$

gdje je  $F_t$  faktor za temperaturu  $t^{\circ}\text{C}$  uzet iz Tablice 1. Priloga 1. Pravilnika o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (»Narodne novine« br. 106/04).

$V_{20^{\circ}\text{C}}$  se mora odrediti s točnošću 0,001 ml.

– Masa vode u piknometru na  $20^{\circ}\text{C}$ :

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

gdje je 0,998203 gustoća vode na  $20^{\circ}\text{C}$ .

#### A.4.2. Određivanje alkoholne jakosti test uzorka

##### A.4.2.1. Upotreba vage s jednom pliticom.

###### A.4.2.1.1. Izvaže se tara posuda, težina $T_1$ .

A.4.2.1.2. Izvaže se piknometar s pripremljenim destilatом (vidi Dodatak I),  $P_2$  je njegova težina na  $t^{\circ}\text{C}$ .

###### 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  $t^{\circ}\text{C}$

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

– Gustoća na  $t^{\circ}\text{C}$  u g/ml

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

– Gustoća na  $t^{\circ}\text{C}$  se izrazi u kilogramima po  $\text{m}^3$  množenjem  $\rho_{t^{\circ}\text{C}}$  s 1 000, vrijednost koja je poznata kao  $\rho_t$ .

–  $\rho_t$  se korigira na  $20^{\circ}\text{C}$  korištenjem tablice gustoća  $\rho_t$  za mješavinu voda-alkohol koja je dana u Tablici 1. Priloga 2. Pravilnika o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (»Narodne novine« br. 106/04).

U vodoravnoj koloni te tablice koja odgovara temperaturi  $T$  u cijelim stupnjevima neposredno ispod  $t^{\circ}\text{C}$ , pronađe se najmanja gustoća koja je veća od  $\rho_t$ . Tabelarnu razliku ispod ove gustoće upotrijebimo za izračun gustoće  $\rho_t$  alkoholnih pića pri temperaturi  $T$  u cijelim stupnjevima.

– Korištenjem cijele temperature linije, izračuna se razlika između gustoće  $\rho'$  iz tablice odmah iznad  $\rho_t$  i izračunate gustoće  $t$ . Ta se razlika podjeli s tabelarnom razlikom koja se nalazi desno od gustoće  $\rho'$ . Kvocijent je decimalni omjer alkoholne jakosti, dok se cijeli broj alkoholne jakosti nalazi na vrhu stupca u kojem se nalazi gustoća  $\rho'$  ( $D_t$ , alkoholna jakost).

Napomena 4: Alternativno se piknometar može držati u vodenoj kupelji na  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) kada se nadopunjava do oznake.

###### A.4.2.1.4. Rezultat



Korištenjem gustoće  $\rho_{20}$  izračuna se stvarna alkoholna jakost upotrebom tablica s alkoholnim jakostima koje su niže navedene:

Tablica koja navodi vrijednost alkoholne jakosti (% vol) na 20°C kao funkciju gustoće na 20°C mješavine voda-alkohol dana je u Prilogu 2.

A.4.2.2. Metoda uz upotrebu vage s jednom pliticom

A.4.2.2.1. Izvaže se piknometar s pripremljenim destilatom (vidi 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

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

– Gustoća na t°C se izrazi u kilogramima po m<sup>3</sup> i provodi se korekcija temperature u cilju izračunavanja alkoholne jakosti na 20°C, kao što je navedeno ranije kod upotrebe vage s jednom pliticom.

A.5. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

A.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997.

Broj laboratorija 20

Broj uzoraka 6

| Uzorci                                                                | A               | B         | C         | D               | E               | F               |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Broj laboratorija preostalih 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 (x) % vol                                          | 23,77<br>26,51* | 40,04     | 40,2<br>9 | 39,20<br>42,93* | 42,24<br>45,73* | 57,03<br>63,03* |
| Standardna ponovljivost (Sr) % vol                                    | 0,106           | 0,17<br>6 | 0,072     | 0,103           | 0,171           | 0,190           |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)              | 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 (SR) % vol                        | 0,131           | 0,23<br>6 | 0,154     | 0,233           | 0,238           | 0,322           |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSDR) (%)              | 0,52            | 0,59      | 0,38      | 0,57            | 0,54            | 0,53            |
| Granica obnovljivosti (R)                                             | 0,37            | 0,66      | 0,43      | 0,65            | 0,67            | 0,90            |

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| u % vol                                                                                                                                                                                                                                                                 |  |  |  |  |  |  |
| Vrste uzoraka<br><br>A = voćni liker; razina razdiobe (*).<br><br>B = brandy; dvostruke slijepe probe.<br><br>C = whisky; dvostruke slijepe probe.<br><br>D = grapa; razina razdiobe (*).<br><br>E = akvavit; razina razdiobe (*).<br><br>F = rum; razina razdiobe (*). |  |  |  |  |  |  |

## METODA B: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI U ALKOHOLNIM PIĆIMA – MJERENJE ELEKTRONSKOM DENZIMETRIJOM (NA OSNOVI REZONANTNE FREKVENCIJSKE OSCILACIJE UZORKA U OSCILACIJSKOM MODULU)

### B.1. Princip

Gustoća tekućine se određuje elektronskim mjerenjem oscilacija vibrirajuće U-cijevi. Da bi se provelo ovo mjerenje uzorak se dodaje oscilirajućem sustavu čija je specifična oscilacijska frekvencija tako modificirana zbog dodane mase.

### B.2. Reagensi

Tijekom analize, osim ako nije drugačije 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.

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

B.2.2. Suhi zrak.

### B.3. Aparatura

Uobičajena laboratorijska oprema, a posebno:

B.3.1. Digitalni denzimetar

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

Napomena 1: Denzimetar mora biti smješten na savršeno stabilnom stalku koji je izoliran od svih vibracija.

B.3.2. Regulacija temperature

Rad denzimetra je valjan samo ako je mjerni modul spojen s ugrađenim regulatorom temperature koji može postići stabilnost temperature od  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$  ili bolju.

Napomena 2: Precizno podešavanje i praćenje temperature u mjernom modulu su vrlo važni jer pogreška od  $0,1^{\circ}\text{C}$  može dovesti do varijacije u gustoći od otprilike  $0,1 \text{ kg/m}$ .

B.3.3. Šprica za injektiranje uzorka ili automatski uzorkivač

### B.4. Postupak

B.4.1. Kalibriranje denzimetra

Uređaj mora biti kalibriran u skladu s uputama proizvođača prilikom prve upotrebe. Nakon toga se mora redovito kalibrirati i provjeravati u odnosu na 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 modul se očisti acetonom ili apsolutnim alkoholom i osuši suhim zrakom. Ispere se uzorkom.

B.4.2.2. Uzorak se injektira u modul (korištenjem šprice ili automatskog uzorkivača) tako da je modul potpuno napunjen. Tijekom postupka punjenja mora se paziti da se potpuno uklone mjehurići zraka. Uzorak mora biti homogen i ne smije sadržavati krute čestice. Sve suspendirane čestice trebaju se ukloniti filtracijom prije analize.

B.4.2.3. Kada se vrijednost očitavanja stabilizira, zabilježi se gustoća 20 ili alkoholna jakost prikazana na denzimetru.

#### B.4.3. Rezultat

Kada se koristi gustoća 20, izračuna se stvarna alkoholna jakost upotrebom tablica s alkoholnim jakostima koje su niže navedene:

Tablica koja navodi vrijednosti alkoholne jakosti (% vol) na 20°C kao funkciju gustoće na 20°C mješavine voda-alkohol dana je u Prilogu 2.

### B.5. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

#### B.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997.

Broj laboratorija 16

Broj uzoraka 6

| Uzorci                                                                | A                   | B     | C     | D                   | E                   | F                   |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Broj laboratorija preostalih 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 (x)<br>% vol                                       | 23,81<br>26,52<br>* | 40,12 | 40,35 | 39,27<br>43,10<br>* | 42,39<br>45,91<br>* | 56,99<br>63,31<br>* |
| Standardna devijacija ponovljivosti ( $S_r$ ) % vol                   | 0,044               | 0,046 | 0,027 | 0,079               | 0,172               | 0,144               |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD <sub>r</sub> ) (%) | 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 <sub>R</sub> ) (%) | 0,21                | 0,17  | 0,21  | 0,34                | 0,45                | 0,34                |
| Granica obnovljivosti                                                 | 0,15                | 0,19  | 0,23  | 0,40                | 0,55                | 0,58                |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |  |  |  |  |  |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| (R) % vol                                                                                                                                                                                                                                       |  |  |  |  |  |  |
| Vrste uzoraka<br>A = voćni liker; razina razdiobe (*).<br>B = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>C = whisky; dvostruke slijepe probe.<br>D = grapa; razina razdiobe (*).<br>E = akvavit; razina razdiobe (*).<br>F = rum; razina razdiobe (*). |  |  |  |  |  |  |

## METODA C: ODREĐIVANJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI U ALKOHOLNIM PIĆIMA – MJERENJE DENZIMETRIJOM UZ UPOTREBU HIDROSTATSKE VAGE

### C.1. *Princip*

Alkoholna jakost u alkoholnim pićima može se mjeriti denzimetrijom uz upotrebu hidrostatske vage koja se zasniva na Arhimedovom zakonu po kojem svako tijelo uronjeno u vodu istisne masu vode proporcionalnu masi tog tijela.

### C.2. *Reagensi*

Tijekom analize, osim ako nije drugačije 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.

#### C.2.1. Otopina za čišćenje plovka (natrij hidroksid, 30 % m/V)

Za pripremu 100 ml, odvaže se 30 g natrij hidroksida i nadopuni do oznake 96 % vol etanolom.

### C.3. *Aparatura*

Uobičajena laboratorijska oprema, a posebno:

#### C.3.1. Hidrostatska vaga s jednom pliticom i osjetljivosti 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. Mjerni cilindar s oznakama razine. Plovak mora biti u mogućnosti potpuno zauzeti volumen cilindra ispod oznake; kroz površinu tekućine može prolaziti samo nit. Mjerni cilindar mora imati unutrašnji promjer najmanje 6 mm veći od unutrašnjeg promjera plovka.

#### C.3.4. Termometar (ili sonda za mjerenje temperature) označen u stupnjevima i desetinkama stupnjeva od 10 do 40°C, kalibriran na 0,05°C.

#### C.3.5. Utezi, kalibrirani od strane priznatog certificiranog tijela.

Napomena 1: Korištenje vage s dvije plitice je također moguće sukladno međunarodno važećim metodama.

### C.4. *Postupak*

Plovak i mjerni cilindar se moraju čistiti između svakog mjerenja s destiliranom vodom, osušiti mekanim laboratorijskim papirom koji ne ostavlja vlakna i isprati otopinom čija gustoća se određuje. 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 unutrašnji sustav kalibriranja, hidrostatska vaga mora imati sposobnost kalibriranja s utezima koje je umjerilo službeno certificirano tijelo.

#### C.4.2. Kalibriranje plovka

##### C.4.2.1. Mjerni cilindar se napuni do oznake redestiliranom vodom (ili vodom ekvivalentne čistoće, npr. mikrofiltriranom vodom čija provodljivost iznosi 18,2 M/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 voda-alkohol

C.4.3.1. Mjerni cilindar se nadopuni do oznake s mješavinom voda-alkohol poznate alkoholne jakosti na temperaturi između 15 i 25°C, ali najbolje na 20°C.

C.4.3.2. Uroni se plovak i termometar, promiješa, očita gustoća tekućine (ili alkoholna jakost ako je to moguće) s uređaja. Alkoholna jakost, utvrđena na taj način, će biti jednaka prethodno utvrđenoj alkoholnoj jakosti.

Napomena 2: Ta 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 to uređaj omogućava).

C.4.4.1. Uzorak za testiranje se ulije u mjerni cilindar do građirane oznake.

C.4.4.2. Uroni se plovak i termometar, promiješa, očita gustoća tekućine (ili alkoholna jakost ako je to moguće) s uređaja. Zabilježi se temperatura ako je gustoća mjerena na t°C ( $P_t$ ).

C.4.4.3. Ispravi se  $P_t$  na 20 korištenjem tablice s vrijednostima gustoće T za smjese vode i alkohola koja je dana u Tablici 1. Priloga 2. Pravilnika o fizikalno-kemijskim metodama analize mošta, vina, drugih proizvoda od grožđa i vina te voćnih vina (»Narodne novine« br. 106/04).

#### C.4.5. Čišćenje plovka i mjernog cilindra

C.4.5.1. Plovak se uroni u otopinu za čišćenje plovka u mjernom cilindru.

C.4.5.2. Plovak se ostavi namakati sat vremena uz periodično okretanje.

C.4.5.3. Ispere se s velikom količinom pitke vode, a nakon toga s destiliranom vodom.

C.4.5.4. Osuši se s mekanim laboratorijskim papirom koji ne ostavlja vlakna.

Ovaj postupak se provodi prilikom prve upotrebe plovka, a zatim redovno po potrebi.

#### C.4.6. Rezultat

Kada se koristi gustoća 20, izračuna se stvarna alkoholna jakost upotrebom tablica s alkoholnim jakostima koje su niže navedene:

Tablica koja navodi vrijednosti alkoholne jakosti (% vol) na 20°C kao funkciju gustoće na 20°C mješavine voda-alkohol dana je u Prilogu 2.

#### C.5. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

##### C.5.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja

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

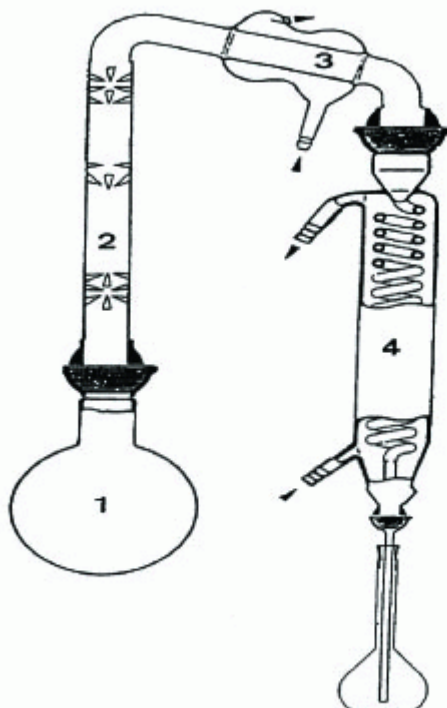
Godina međulaboratorijskog testiranja 1997.

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 (×) % vol                                          | 23,80<br>26,51* | 40,09 | 40,29 | 39,26<br>43,09* | 42,38<br>45,89<br>* | 57,16<br>63,44* |





Slika 1. APARATURA ZA DESTILACIJU ZA MJERENJE STVARNE ALKOHOLNE JAKOSTI U ALKOHOLNIM PIĆIMA

1. Tikvica s okruglim dnom od 1 l sa standardiziranim oblim brušenim spojem;
2. Vigreux rektificirajuća kolona duga 20 cm;
3. West hladilo s ravnim rubom dugo 10 cm;
4. Spiralna cijev za hlađenje duga 40 cm.

## II. ODREĐIVANJE UKUPNOG SUHOG EKSTRAKTA U ALKOHOLNIM PIĆIMA GRAVIMETRIJOM

### 1. Područje primjene

Ova metoda primjenjuje se samo za akvavit u kojem je suhi ekstrakt ograničen na 1,5 g na 100 ml kao što je definirano u Pravilniku o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (»Narodne novine« br. 172/04).

### 2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Zahtjevi i test metode

### 3. Definicija

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

### 4. Princip

Vaganje ostatka zaostalog nakon isparavanja alkoholnog pića na kipućoj vodenoj kupelji i sušenje u sušioniku.

### 5. Aparature i pribor

- 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 od 0,1 mg.

### 6. Uzorkovanje i uzorci

Uzorci se čuvaju na sobnoj temperaturi prije analize.

## 7. Postupak

7.1. Odpipetira se 25 ml alkoholnog pića koje sadrži manje od 15 g/l suhe tvari u prethodno izvaganu cilindričnu posudu za isparavanje s ravnim dnom promjera 55 mm. Tijekom prvog sata isparavanja, posuda za isparavanje je smještena na poklopcu kipuće vodene kupelji tako da tekućina ne vrije jer bi to moglo dovesti do gubitka uslijed prskanja. Ostavi se još sat vremena u direktnom kontaktu s parom kipuće vodene kupelji.

7.2. Sušenje se završi stavljanjem posude za isparavanje u sušionik na  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  dva sata. Posuda za isparavanje se stavi u eksikator na hlađenje i izvaže se sa sadržajem.

## 8. Izračunavanje

Masa ostatka pomnožena s 40 jednaka je suhom ekstraktu u alkoholnom piću i mora se izraziti u g/l na jedno decimalno mjesto.

## 9. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

### 9.1. Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 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<br>7,8 | 10,0<br>9,4 | 11,8<br>11,1 |
| Standardna devijacija ponovljivosti ( $S_r$ ) g/l                     | 0,075 | 0,441      | 0,028       | 0,123        |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti ( $RSD_r$ ) (%)         | 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; dvostruke slijepe probe.                                  |       |            |             |              |
| B = rum; razine razdiobe.                                             |       |            |             |              |
| C = grapa; razine razdiobe.                                           |       |            |             |              |



D = akvavit; razine razdiobe.

### III. ODREĐIVANJE HLAPIVIH KOMPONENATA I METANOLA U ALKOHOLNIM PIĆIMA

#### III.1. OPĆE NAPOMENE

##### 1. Definicije

Pravilnik o jakim alkoholnim i alkoholnim pićima (»Narodne novine« br. 172/04) određuje minimalne razine hlapivih spojeva osim etanola i metanola za niz alkoholnih pića. Samo za ovu skupinu pića, te razine se konvencionalno smatraju jednakima zbroju koncentracija:

1. hlapivih kiselina izraženih kao octena kiselina;
2. aldehida izraženih kao etanal zbrajanjem etanala (acetaldehida) i frakcije etanala sadržane u 1,1-dietoksietanu (acetalu);
3. sljedećih viših alkohola: propan-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol, analizirani kao pojedinačni alkohol i 2-metilbutan-1-ol i 3-metilbutan-1-ol, analizirani kao pojedinačni alkohol ili zbroj dva alkohola;
4. etil acetata.

Sljedeće metode su konvencionalne metode za mjerenje hlapivih spojeva:

- hlapive kiseline pomoću hlapive kiselosti,
- aldehidi (etanal i acetal), etil acetat i alkoholi pomoću plinske kromatografije (GC).

##### 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 porijekla sirovine koja se koristi u destilaciji, tako i stvarnih uvjeta destilacije.

Neka alkoholna pića sadrže druge hlapive komponente, kao što su aromatski spojevi, koji su karakteristični za sirovine koje se koriste za dobivanje alkohola, aromu alkoholnih pića i specifičnosti pripreme alkoholnog pića.

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

##### 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje 1,1-dietoksietana (acetala), 2-metilbutan-1-ola (aktivnog amilnog alkohola), 3-metilbutan-1-ola (izoamilnog alkohola), metanola (metilnog alkohola), etil etanoata (etil acetata), butan-1-ola (n-butanola), butan-2-ola (sekundarnog butanola), 2-metilpropan-1-ola (izobutil alkohola), propan-1-ola (n-propanola) i etanala (acetaldehida) u alkoholnim pićima upotrebom 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 alkoholnih pića mora se odrediti prije analize. Alkoholna pića koja se mogu analizirati primjenom ove metode su whisky, brandy, rum, rakija od grožđa, voćna rakija i lozovača.

##### 2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Zahtjevi i test metode

##### 3. Definicija

Srodni spojevi su hlapive tvari koje se zajedno s etanolom stvaraju tijekom fermentacije, destilacije i zrenja alkoholnih pića.

##### 4. Princip

Srodni spojevi u alkoholnim pićima se određuju direktnim injektiranjem alkoholnog pića, ili prikladno razrijeđenog alkoholnog pića, u sustav za plinsku kromatografiju (GC). Prikladni interni standard treba se dodati alkoholnom piću prije injektiranja. Srodni spojevi se odvajaju

temperaturnim programiranjem na odgovarajućoj koloni i detektiraju se primjenom plamenoionizacijskog detektora (FID). Koncentracija svakog srodnog spoja se određuje u odnosu na interni standard iz faktora odziva detektora, koji se dobiju tijekom kalibriranja pod istim kromatografskim uvjetima kakvi se primjenjuju i u analizi alkoholnih pića.

## 5. Reagensi

Ako nije drugačije navedeno, koriste se samo reagensi čija čistoća je veća od 97 %, kupljeni od ovlaštenog dobavljača koji posjeduje ISO certifikat s potvrdom o čistoći, bez drugih srodnih spojeva pri test razrjeđenju (to se može potvrditi injektiranjem pojedinih standarda srodnih spojeva pri test razrjeđenju uz kromatografske uvjete kao pod 6.4.), te voda čija je kvaliteta najmanje 3 u skladu sa standardom ISO 3696. Acetal i acetaldehid moraju biti skladišteni na tamnom mjestu i na temperaturi  $< 5^{\circ}\text{C}$ , svi drugi reagensi mogu se skladištiti 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-metilpropan-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-metilpentan-1-ol (CAS 626-89-1) ili metil nonanoat (CAS 1731-84-6).

5.6. 2-metilbutan-1-ol (CAS 137-32-6).

5.7. 3-metilbutan-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. 40 % V/V otopina etanola

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

5.14. Priprema i skladištenje standardnih otopina (postupak koji se koristi za validiranu metodu).

Sve standardne otopine moraju se skladištiti na  $< 5^{\circ}\text{C}$  i pripremati se svježe jednom mjesečno. Mase komponenti i otopina moraju se zaokružiti na 0,1 mg.

5.14.1. Standardna otopina – A

Otpipetiraju se sljedeći reagensi u odmjernu tikvicu od 100 ml, koja sadrži približno 60 ml otopine etanola (5.13.) kako bi se smanjilo isparavanje komponenti, nadopuni se do oznake otopinom etanola i dobro promiješa. Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

| Komponenta                | Volumen (ml) |
|---------------------------|--------------|
| Metanol (5.2.)            | 3,0          |
| Propan-1-ol (5.3.)        | 3,0          |
| 2-metilpropan-1-ol (5.4.) | 3,0          |
| 2-metilbutan-1-ol (5.6.)  | 3,0          |
| 3-metilbutan-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 na kraju da bi se smanjili gubici isparavanjem.

#### 5.14.2. Standardna otopina – B

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

Zabilježi se težina tikvice, težina pentan-3-ola ili drugog internog standarda i ukupna konačna težina sadržaja.

#### 5.14.3. Standardna otopina – C

Otpipetira se 1 ml otopine A (5.14.1.) i 1 ml otopine B (5.14.2.) u odmjernu tikvicu od 100 ml koja sadrži približno 80 ml otopine etanola (5.13.), nadopuni se do oznake otopinom etanola i dobro promiješa.

Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

#### 5.14.4. Standardna otopina – D

U cilju da se zadrži analitički kontinuitet, pripremi se standard za provjeru rada sustava upotrebom prethodno pripremljenog standarda A (5.14.1.). Otpipetira se 1 ml otopine A u odmjernu tikvicu od 100 ml koja sadrži približno 80 ml otopine etanola (5.13.), nadopuni se do oznake otopinom etanola i dobro promiješa.

Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

#### 5.14.5. Standardna otopina – E

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

Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

#### 5.14.6. Otopine standarda koje se koriste za provjeru linearnosti odziva plamenoionizacijskog detektora (FID)

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

Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

#### 5.14.7. Otopina standarda za provjeru rada sustava (QC)

Otpipetira se 9 ml standardne otopine D (5.14.4.) i 1 ml standardne otopine E (5.14.5.) u posudu za vaganje i dobro promiješa.

Zabilježi se težina tikvice, svake dodane komponente i ukupna konačna težina sadržaja.

### 6. 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 plamenoionizacijskim detektorom i integratorom ili drugim sustavom za obradu podataka koji može mjeriti površine ili visine pikova.

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

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

1. Predkolona (1 m × 0,32 mm) spojena na kolonu CP-WAX 57 CB (50 m × 0,32 mm) i debljinom filma od 0,2 m (stabilizirani polietilen glikol), te zatim kolonu Carbowax 400 (50

m × 0,32 mm) i debljine filma od 0,2 μm. (Kolone su spojene korištenjem press-fit konektora.)

Plin nositelj i tlak: helij (135 kPa)

Temperatura kolone: 35°C tijekom 17 min., 35-70°C po 12°C/min., zadržavanje na 70°C tijekom 25 min.

Temperatura injektora: 150°C

Temperatura detektora: 250°C

Volumen injektiranja: 1 μl, split 20 do 100:1

2. Predkolona (1 m × 0,32 mm), spojena na kolonu CP-WAX 57 CB (50 m × 0,32 mm) i debljinom filma od 0,2 μm (stabilizirani polietilen glikol). (Predkolona je spojena korištenjem press-fit konektora.)

Plin nositelj i tlak: helij (65 kPa)

Temperatura kolone: 35°C tijekom 10 min., 35-110 po 5°C/min., 110-190°C po 30°C/min., zadržavanje na 190°C tijekom 2 min.

Temperatura injektora: 260°C

Temperatura detektora: 300°C

Volumen injektiranja: 1 μl, split 55:1

3. Napunjena kolona (5 % CW 20M, Carboapak B) 2 m × 2 mm.

Temperatura kolone: 65°C tijekom 4 min., 65-140°C po 10°C/min., zadržavanje na 140°C tijekom 5 min., 140-150°C po 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**

Po primitku, alkoholna jakost svakog uzorka se mjeri. (6.1.).

## **8. Postupak (koji se koristi za validiranu metodu)**

### **8.1. Dio testa**

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

8.1.2. Otpipetira se 9 ml laboratorijskog uzorka u posudu i zabilježi težina ( $m_{\text{uzorka}}$ ).

8.1.3. Doda se 1 ml standardne otopine E (5.14.5.) i zabilježi težina ( $m_{\text{IS}}$ ).

8.1.4. Test materijal se dobro promućka (najmanje 20 puta). Uzorci moraju biti skladišteni na manje od 5°C prije analize u cilju smanjivanja gubitka hlapljenjem.

### **8.2. Slijepa proba**

8.2.1. Upotrebom vage s mogućnošću očitavanja do četiri decimalna mjesta (6.2.), izvaže se zatvorena posuda za vaganje i zabilježi težina.

8.2.2. Otpipetira se 9 ml 400 ml/l otopine etanola (5.13.) u posudu i zabilježi težina.

8.2.3. Doda se 1 ml standardne otopine E (5.14.5.) i zabilježi težina.

8.2.4. Test materijal se dobro promućka (najmanje 20 puta). Uzorci moraju biti skladišteni na manje od 5°C prije analize u cilju smanjivanja gubitka hlapljenjem.

### **8.3. Uvodni test**

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

### **8.4. Kalibriranje**

Kalibriranje se mora provjeriti upotrebom sljedećeg postupka. Provjerava se linearnost odziva detektora sukcesivnom analizom svake otopine standarda za provjeru linearnosti (5.14.6.) koja sadrži interni standard (IS) u triplikatu. Iz površina pika integratora ili visina pika za svako injektiranje izračuna se omjer R za svaki srodni spoj i napravi grafički prikaz R u odnosu na omjer koncentracije srodnog spoja i internog standarda (IS), C. Treba se dobiti linearna krivulja, s koeficijentom korelacije od najmanje 0,99.

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

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

#### 8.5. Određivanje

Injektira se standardna otopina C (5.14.3.) i 2 otopine standarda za provjeru rada sustava (5.14.7.). Slijede nepoznati uzorci (pripremljeni u skladu s 8.1. i 8.2.) uz umetanje jednog standarda za provjeru rada sustava na svakih 10 uzoraka kako bi se osigurala analitička stabilnost. Injektira se 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 upotrebom načela opisanih u dolje navedenoj metodi.

Izmjere se površine ili visine pikova srodnih spojeva i pikova internog standarda.

##### 9.1. Računanje faktora odziva detektora.

Iz kromatograma s injektiranom standardnom otopinom C (5.14.3.), izračuna se faktor odziva detektora za svaki srodni spoj primjenom jednadžbe (1).

(1) Faktor odziva detektora =

$$\frac{\text{Površina ili visina pika IS}}{\text{Površina ili visina pika srodnog spoja}} \times$$

Koncentracija srodnog spoja ( $\mu\text{g/g}$ )

Koncentracija 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.

##### 9.1.2. Analiza uzorka

Primjenom donje jednadžbe (2), izračuna se koncentracija svakog srodnog spoja u uzorcima.

(2) Koncentracije srodnih spojeva ( $\mu\text{g/g}$ ) =

$$\frac{\text{Površina ili visina pika srodnog spoja}}{\text{Površina ili visina pika IS}} \times$$

Koncentracija IS ( $\mu\text{g/g}$ )

$$\frac{m_{\text{IS}}(\text{g})}{m_{\text{uzorka}}(\text{g})} \times \text{Konc. IS } (\mu\text{g/g}) \times \text{RF}$$

Gdje je:

$m_{\text{uzorka}}$  = 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 odziva detektora izračunat korištenjem jednadžbe 1.

##### 9.1.3. Analiza otopine standarda za provjeru rada sustava

Primjenom donje jednadžbe (3), izračuna se postotak iskorištenja ciljane vrijednosti za svaki srodni spoj u otopinama standarda za provjeru rada sustava (5.14.7.).

(3) % iskorištenja uzorka za provjeru rada sustava =

Koncentracija analita u standardu za provjeru rada sustava

Koncentracija analita u otopini D

$\times 100$

Koncentracija analita u standardu za provjeru rada sustava se izračuna primjenom gore navedene jednadžbe (1) i (2).

#### 9.2. Konačni prikaz rezultata

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

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

$\text{Konc. } (\mu\text{g/g}) \times \rho \times 10 / [\text{jakost } (\% \text{ vol}) 1000]$

Gdje je:

$\rho$  = gustoća u  $\text{kg/m}^3$ .

Rezultati se izraavaju do 3 značajne znamenke i maksimalno 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 rada sustava koje su pripremljene kako je opisano od 8.1.1. do 8.1.4. Primjenom jednadžbe (3), izračuna se postotak iskorištenja ciljane 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. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja: 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, 3-metil-butan-1-ol.

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 ( $\times$ ) $\mu\text{g/g}$                       | 63,4 | 71,67 | 130,4 | 38,4<br>13,8(*) | 28,6<br>52,2(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) $\mu\text{g/g}$              | 3,3  | 1,9   | 6,8   | 4,1             | 3,6             |
| Relativna standardna                                                  | 5,2  | 2,6   | 5,2   | 15,8            | 8,9             |

|                                                                                                                                                                                                           |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                                                                                       |      |      |      |      |      |
| Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$                                                                                                                                                                 | 9,3  | 5,3  | 19,1 | 11,6 | 10,1 |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) $\mu\text{g/g}$                                                                                                                                                  | 12   | 14   | 22   | 6,8  | 8,9  |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                     | 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<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |      |      |      |      |      |

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997

Broj laboratorija 32

Broj uzoraka 5

Analit etil acetat

| Uzorci                                                                | A    | B     | C     | D                |
|-----------------------------------------------------------------------|------|-------|-------|------------------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti | 24   | 24    | 25    | 24               |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                | 2    | 2     | 1     | 2                |
| Broj prihvaćenih rezultata                                            | 48   | 48    | 50    | 48               |
| Srednja vrijednost ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$                      | 96,8 | 1 046 | 120,3 | 112,5<br>91,8(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) $\mu\text{g/g}$              | 2,2  | 15    | 2,6   | 2,1              |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)              | 2,3  | 1,4   | 2,1   | 2,0              |
| Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$                             | 6,2  | 40,7  | 7,2   | 5,8              |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) $\mu\text{g/g}$              | 6,4  | 79    | 8,2   | 6,2              |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti                         | 6,6  | 7,6   | 6,8   | 6,2              |

|                                                                                                                                                                                                          |      |       |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|
| (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                                                                  |      |       |      |      |
| Granica obnovljivosti (R)<br>µg/g                                                                                                                                                                        | 17,9 | 221,9 | 22,9 | 17,5 |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |      |       |      |      |

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997

Broj laboratorija 32

Broj uzoraka 5

Analit acetal

| Uzorci                                                                                       | A     | B     | C    | D                    | E                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|----------------------|---------------------|
| Broj laboratorija preostalih<br>nakon odbacivanja<br>ekstremnih vrijednosti                  | 20    | 21    | 22   | 17                   | 21                  |
| Broj odbacivanja<br>ekstremnih vrijednosti<br>(laboratorija)                                 | 4     | 3     | 2    | 4                    | 3                   |
| Broj prihvaćenih rezultata                                                                   | 40    | 42    | 44   | 34                   | 42                  |
| Srednja vrijednost (x) µg/g                                                                  | 35,04 | 36,46 | 68,5 | 20,36<br>6,60(*<br>) | 15,1<br>28,3(*<br>) |
| Standardna devijacija<br>ponovljivosti (S <sub>r</sub> ) µg/g                                | 0,58  | 0,84  | 1,6  | 0,82                 | 1,9                 |
| Relativna standardna<br>devijacija ponovljivosti<br>(RSD <sub>r</sub> ) (%)                  | 1,7   | 2,3   | 2,3  | 6,1                  | 8,7                 |
| Granica ponovljivosti (r)<br>µg/g                                                            | 1,6   | 2,4   | 4,4  | 2,3                  | 5,3                 |
| Standardna devijacija<br>obnovljivosti (S <sub>R</sub> ) µg/g                                | 4,2   | 4,4   | 8,9  | 1,4                  | 3,1                 |
| Relativna standardna<br>devijacija obnovljivosti<br>(RSD <sub>R</sub> ) (%)                  | 12,1  | 12,0  | 13,0 | 10,7                 | 14,2                |
| Granica obnovljivosti (R)<br>µg/g                                                            | 11,8  | 12,2  | 25,0 | 4,0                  | 8,7                 |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe. |       |       |      |                      |                     |



C = grapa; dvostruke slijepe probe.  
D = whisky; razine razdiobe (\*).  
E = rum; razine razdiobe (\*).

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 (x) µg/g                                           | 76,5 | 85,3 | 156,5 | 45,4<br>15,8(*) | 32,7<br>61,8(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                         | 3,5  | 1,3  | 6,5   | 4,4             | 3,6             |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)              | 4,6  | 1,5  | 4,2   | 14,2            | 7,6             |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                        | 9,8  | 3,5  | 18,3  | 12,2            | 10,0            |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) µg/g                         | 13   | 15   | 24,1  | 7,3             | 9,0             |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%) | 16,4 | 17,5 | 15,4  | 23,7            | 19,1            |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                        | 35,2 | 41,8 | 67,4  | 20,3            | 25,2            |

Vrsta uzorka

A = brandy; dvostruke slijepe probe.

B = kirsch; dvostruke slijepe probe.

C = grapa; dvostruke slijepe probe.

D = whisky; razine razdiobe (\*).

E = rum; razine razdiobe (\*).

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                                                                                                                                                   | 4     | 3     | 3     | 1               | 4               |
| Broj prihvaćenih rezultata                                                                                                                                                                               | 52    | 54    | 54    | 56              | 50              |
| Srednja vrijednost (x) µg/g                                                                                                                                                                              | 319,8 | 2 245 | 1 326 | 83,0<br>61,5(*) | 18,6<br>28,9(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                                                                                                                                                            | 4,4   | 27    | 22    | 1,5             | 1,3             |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                                                                 | 1,4   | 1,2   | 1,7   | 2,1             | 5,6             |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                                                                                                                                                           | 12,3  | 74,4  | 62,5  | 4,3             | 3,8             |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) µg/g                                                                                                                                                            | 13    | 99    | 60    | 4,5             | 2,8             |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                    | 3,9   | 4,4   | 4,6   | 6,2             | 11,8            |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                                                                                                                                                           | 35,2  | 278,3 | 169,1 | 12,5            | 7,9             |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |       |       |       |                 |                 |

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 (x) µg/g                                                                                                                                          | 5,88 | 250,2 | 27,57 | 5,83<br>14,12(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                                                                                                                        | 0,40 | 2,2   | 0,87  | 0,64             |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                             | 6,8  | 0,9   | 3,2   | 6,4              |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                                                                                                                       | 1,1  | 6,1   | 2,5   | 1,8              |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) µg/g                                                                                                                        | 0,89 | 13    | 3,2   | 0,87             |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                | 15,2 | 5,1   | 11,5  | 8,7              |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                                                                                                                       | 2,5  | 35,5  | 8,9   | 2,4              |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>E = rum; razine razdiobe (*). |      |       |       |                  |

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 (x) µg/g                                           | 86,4 | 3<br>541 | 159,1 | 272,1<br>229,3(*<br>) | 177,1<br>222,1(*<br>) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                         | 3,0  | 24       | 3,6   | 2,3                   | 3,3                   |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD <sub>r</sub> ) (%) | 3,4  | 0,7      | 2,3   | 0,9                   | 1,6                   |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                        | 8,3  | 68,5     | 10,0  | 6,4                   | 9,1                   |
| Standardna devijacija                                                 | 5,3  | 150      | 6,5   | 9,0                   | 8,1                   |

|                                                                                                                                                                                                          |      |       |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|------|
| obnovljivosti (SR) $\mu\text{g/g}$                                                                                                                                                                       |      |       |      |      |      |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                    | 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 |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |      |       |      |      |      |

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997

Broj laboratorija 32

Broj uzoraka 3

Analit butan-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 (Sr) $\mu\text{g/g}$                                                                                | 0,43 | 0,20 | 0,43 |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD <sub>r</sub> ) (%)                                                                   | 11,2 | 3,6  | 5,6  |
| Granica ponovljivosti (r) $\mu\text{g/g}$                                                                                               | 1,1  | 0,6  | 1,2  |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) $\mu\text{g/g}$                                                                                | 0,59 | 0,55 | 0,82 |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                   | 15,7 | 9,8  | 10,8 |
| Granica obnovljivosti (R) $\mu\text{g/g}$                                                                                               | 1,7  | 1,5  | 2,3  |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe (*). |      |      |      |

Godina međulaboratorijskog testiranja 1997

Broj laboratorija 32

Broj uzoraka 5

Analit 2-metilpropan-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 (x) µg/g                                                                                                                                                                              | 174,2 | 111,7 | 185,0 | 291,0<br>246,8(*) | 115,99<br>133,87(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                                                                                                                                                            | 2,3   | 1,6   | 2,5   | 1,8               | 0,74                |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                                                                 | 1,3   | 1,4   | 1,3   | 0,7               | 0,6                 |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                                                                                                                                                           | 6,4   | 4,5   | 6,9   | 5,0               | 2,1                 |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) µg/g                                                                                                                                                            | 8,9   | 8,9   | 9,7   | 6,0               | 6,2                 |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                    | 5,1   | 8,0   | 5,2   | 2,2               | 5,0                 |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                                                                                                                                                           | 24,9  | 24,9  | 27,2  | 16,9              | 17,4                |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |       |       |       |                   |                     |

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 (x) µg/g                                                                                                                                                                              | 113,0 | 48,3 | 91,6 | 72,1<br>45,2(*) | 39,5<br>61,5(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                                                                                                                                                            | 2,1   | 1,5  | 1,7  | 2,3             | 2,3             |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                                                                 | 1,9   | 3,1  | 1,8  | 3,9             | 4,5             |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                                                                                                                                                           | 6,0   | 4,2  | 4,7  | 6,4             | 6,3             |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) µg/g                                                                                                                                                            | 7,4   | 3,8  | 6,6  | 4,7             | 4,5             |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSDR) (%)                                                                                                                                                 | 6,6   | 7,9  | 7,2  | 8,1             | 8,8             |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                                                                                                                                                           | 20,8  | 10,7 | 18,4 | 13,3            | 12,5            |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |       |      |      |                 |                 |

Godina međulaboratorijskog testiranja 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 (x) µg/g                                           | 459,4 | 242,7 | 288,4 | 142,2<br>120,4(*) | 212,3<br>245,6(*) |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) µg/g                         | 5,0   | 2,4   | 3,4   | 2,4               | 3,2               |

|                                                                                                                                                                                                          |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSD <sub>r</sub> ) (%)                                                                                                                                    | 1,1  | 1,0  | 1,2  | 1,8  | 1,4  |
| Granica ponovljivosti (r) µg/g                                                                                                                                                                           | 13,9 | 6,6  | 9,6  | 6,6  | 9,1  |
| Standardna devijacija obnovljivosti (S <sub>R</sub> ) µg/g                                                                                                                                               | 29,8 | 13   | 21   | 8,5  | 6,7  |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                    | 6,5  | 5,2  | 7,3  | 6,5  | 2,9  |
| Granica obnovljivosti (R) µg/g                                                                                                                                                                           | 83,4 | 35,4 | 58,8 | 23,8 | 18,7 |
| Vrsta uzorka<br>A = brandy; dvostruke slijepe probe.<br>B = kirsch; dvostruke slijepe probe.<br>C = grapa; dvostruke slijepe probe.<br>D = whisky; razine razdiobe (*).<br>E = rum; razine razdiobe (*). |      |      |      |      |      |

#### IV. ANETOL. ODREĐIVANJE TRANS-ANETOLA PLINSKOM KROMATOGRAFIJOM U ALKOHOLNIM PIĆIMA

##### 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje trans-anetola u alkoholnim pićima s aromom anisa primjenom plinske kromatografije.

##### 2. Referentni standardi

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

##### 3. Princip

Koncentracija trans-anetola u alkoholnim pićima se određuje plinskom kromatografijom (GC). Ista količina internog standarda, npr. 4-alilanzola (estragola) kada estragol nije prirodno prisutan u uzorku, dodaje se test uzorku i referentnoj otopini trans-anetola poznate koncentracije te se oba razrijede pomoću 45 %-tne otopine etanola i injektiraju direktno u GC sustav. Prije pripreme uzorka i analize likera koji sadrže velike količine šećera potrebna je ekstrakcija.

##### 4. Reagensi

Tijekom analize koriste se samo reagensi čija čistoća je najmanje 98 %. Mora se koristiti voda čiji stupanj kakvoće je najmanje 3 prema definiciji standarda ISO 3696.

Referentne kemikalije se trebaju čuvati na hladnom mjestu (na 4°C), bez prisutnosti svjetlosti, u aluminijskim posudama ili u bočicama za reagense od obojenog (jantarnog) stakla. Zatvarači trebaju imati aluminijsku brtvu. Trans-anetol je neophodno rastopiti prije upotrebe, ali u ovom slučaju njegova temperatura ne smije nikad prijeći 35°C.

4.1. Etanol 96 % vol. (CAS 64-17-5)

4.2. 1-metoksi-4-(1-propenil) benzen; (trans-anetol) (CAS 4180-23-8)

4.3. 4-alilanzol, (estragol) (CAS 140-67-0), preporučeni interni standard (IS)

4.4. Etanol 45 % vol.

Doda se 560 g destilirane vode u 378 g etanola 96 % vol.

4.5. Priprema standardnih otopina

Sve standardne otopine trebaju se čuvati na sobnoj temperaturi (15 do 35°C), udaljene od svjetlosti u aluminijskim posudama ili u bočicama za reagense od obojenog (jantarnog) stakla. Poželjno je da zatvarači imaju aluminijsku brtvu.

Trans-anetol i 4-alilanzol su praktički netopivi u vodi, pa je stoga potrebno otopiti trans-anetol i 4-alilanzol u 96 %-tnom etanolu (4.1.) prije dodatka 45 %-tnog etanola (4.4.).

Matične otopine moraju se pripremati svježe svaki tjedan.

#### 4.5.1. Standardna otopina A

Matična otopina trans-anetola (koncentracije: 2 g/l)

Izvaže se 40 mg trans-anetola (4.2.) u odmjernu tikvicu od 20 ml (ili 400 mg u 200 ml, itd.). Doda se nešto 96 %-tnog etanola (4.1.) i nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

#### 4.5.2. Interna standardna otopina B

Matičnu otopinu internog standarda, npr. estragola (koncentracije: 2 g/l)

Izvaže se 40 mg estragola (4.3.) u odmjernu tikvicu od 20 ml (400 mg u 200 ml, itd.). Doda se nešto 96 % vol etanola (4.1.), nadopuni do oznake 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

#### 4.5.3. Otopine koje se koriste za provjeru linearnosti odziva plamenoionizacijskog detektora (FID)

Linearnost odziva plamenoionizacijskog detektora mora se provjeriti za analizu uzimajući u obzir raspon koncentracija trans-anetola u alkoholnim pićima od 0 g/l do 2,5 g/l. U postupku analize, nepoznati uzorci alkoholnih pića koji se moraju analizirati razrijede se 10 puta (8.3.). Za uvjete analize opisane u metodi, matične otopine koje odgovaraju koncentracijama 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 i 0,25 g/l trans-anetola u uzorcima koji se analiziraju su pripremljeni na sljedeći način: uzme se 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 ml matične otopine A (4.5.1.) i otpipetira u odvojene odmjerne tikvice od 20 ml; u svaku tikvicu se otpipetira po 2 ml interne standardne otopine B (4.5.2.), nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

Slijepe probe (8.4.) se koriste kao otopine s 0 g/l.

#### 4.5.4. Standardna otopina C

Uzme se 2 ml standardne otopine A (4.5.1.) i otpipetira u odmjernu tikvicu od 20 ml, tada se doda 2 ml interne standardne otopine B (4.5.2.) i nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

### 5. Aparatura

5.1. Plinski kromatograf opremljen s kapilarnom kolonom i plamenoionizacijskim detektorom (FID) i integratorom ili drugim sustavom za obradu podataka koji može mjeriti visinu ili površinu pikova te automatskim uzorkivačem ili potrebnom opremom za ručno injektiranje uzorka.

5.2. Split/splitless injektor

5.3. Kapilarna kolona, na primjer:

Dužina: 50 m

Unutarnji promjer: 0,32 mm

Debljina filma: 0,2 µm

Stacionarna faza: FFAP – modificirani TPA polietilen glikol umreženi porozni polimer.

5.4. Uobičajena laboratorijska oprema: baždareno laboratorijsko posuđe, analitička vaga (preciznost: ± 0,1 mg).

### 6. Kromatografski uvjeti

Vrsta kolone i dimenzije te uvjeti plinske kromatografije moraju biti takvi da se anetol i interni standard odvajaju jedan od drugog i od bilo kojih interferirajućih tvari. Tipični uvjeti za kolonu koja je dana kao primjer pod 5.3., su:

6.1. Plin nositelj: analitički helij

6.2. Brzina protoka: 2 ml/min



6.3. Temperatura injektora: 250°C

6.4. Temperatura detektora: 250°C

6.5. Temperaturni uvjeti termostatisiranog prostora: izotermalni, 180°C, trajanje analize 10 min

6.6. Volumen injektiranja: 1 l, split 1:40.

## **7. Uzorci**

Uzorci se trebaju čuvati na sobnoj temperaturi, udaljeni od svjetlosti i hladnoće.

## **8. Postupak**

### **8.1. Pretraživanje uzorka na estragol**

Da bi se osiguralo da estragol nije prirodno prisutan u uzorku, treba se provesti slijepa proba bez dodatka bilo kojeg internog standarda. Ako je estragol prirodno prisutan u uzorku tada se mora odabrati drugi interni standard (na primjer mentol).

Otpipetira se 2 ml uzorka u odmjernu tikvicu od 20 ml i nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

### **8.2. Priprema nepoznatih uzoraka**

Otpipetira se 2 ml uzorka u odmjernu tikvicu od 20 ml, zatim se doda 2 ml interne standardne otopine B (4.5.2.) i nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

### **8.3. Slijepa proba**

Otpipetira se 2 ml interne standardne otopine B (4.5.2.) u odmjernu tikvicu od 20 ml i nadopuni do oznake s 45 % vol etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

### **8.4. Test linearnosti**

Prije početka analize, linearnost odziva plamenoionizacijskog detektora mora se provjeriti sukcesivnom analizom u triplicatu svake standardne otopine za provjeru linearnosti (4.5.3.).

Iz površine ili visine pika integratora za svako se injektiranje napravi grafički prikaz koncentracija njihove matične otopine u g/l u odnosu na omjer R za svaku.

$R = \text{visina ili površina pika trans-anetola} / \text{površina ili visina pika estragola}$

Mora se dobiti linearna krivulja.

### **8.5. Određivanje**

Injektira se slijepa proba (8.3.), zatim standardna otopina C (4.5.4.), zatim jedna od otopina standarda za provjeru linearnosti (4.5.3.) koje će djelovati kao uzorak za provjeru rada sustava (može se odabrati s obzirom na vjerojatnu koncentraciju trans-anetola u nepoznatom uzorku), zatim pet nepoznatih uzoraka (8.2.); umetne se uzorak za provjeru linearnosti (provjeru rada sustava) nakon svakog petog nepoznatog uzorka da se osigura analitička stabilnost.

## **9. Izračunavanje faktora odziva detektora**

Izmjere se ili površine pikova (korištenjem integratora ili drugog sustava za obradu podataka) ili visine pikova (ručna integracija) za pikove trans-anetola ili internog standarda.

### **9.1. Izračunavanje faktora odziva detektora (RF)**

Faktor odziva detektora se izračunava na sljedeći način:

$$RF_i = (C_i / \text{površina ili visina}_i) * (\text{površina ili visina}_{IS} / C_{IS})$$

Gdje je:

$C_i$  = koncentracija trans-anetola u standardnoj otopini A (4.5.1.)

$C_{IS}$  = koncentracija internog standarda u standardnoj otopini B (4.5.2.)

$\text{Površina}_i$  = površina (ili visina) pika trans-anetola

$\text{Površina}_{IS}$  = površina (ili visina) pika internog standarda

$RF_i$  se računa iz pet uzoraka otopine C (4.5.4.).

### **9.2. Analiza linearnosti odziva detektora test otopinom**

Injektiraju se test otopine za provjeru linearnosti odziva detektora (4.5.3.).

### **9.3. Analiza uzorka**

Injektira se nepoznata otopina uzorka (8.2.).

## **10. Izračunavanje rezultata**

Formula za izračunavanje koncentracije trans-anetola je sljedeća:

$$c_i = C_{IS} * (\text{površina ili visina}_i / \text{površina ili visina}_{IS}) * RF_i$$

Gdje je:

$c_i$  = nepoznata koncentracija trans-anetola

$C_{IS}$  = koncentracija internog standarda u nepoznatoj otopini (4.5.2.)

$\text{Površina ili visina}_i$  = površina ili visina pika trans-anetola

$\text{Površina ili visina}_{IS}$  = površina ili visina pika internog standarda

$RF_i$  = koeficijent odziva detektora (izračunat kao u 9.1.)

Koncentracija trans-anetola se izražava u gramima po litri s jednim decimalnim mjestom.

## 11. Osiguranje kakvoće i kontrola

Kromatogrami moraju biti takvi da su anetol i interni standard odvojeni jedan od drugog i od bilo kojih interferirajućih tvari. Vrijednost  $RF_i$  se izračunava iz rezultata za pet injektiranja otopine C (4.5.4.). Ako je koeficijent varijacije [ $CV \% = (\text{standardna devijacija/srednja vrijednost}) * 100$ ] unutar plus ili minus 1 %, prosječna vrijednost  $RF_i$  je prihvatljiva.

Gornji račun se mora koristiti za izračunavanje koncentracije trans-anetola u uzorku izabranom za provjeru rada sustava iz otopina za kontrolu linearnosti (4.5.3.).

Ako je srednja vrijednost izračunatih rezultata iz analize otopine za kontrolu linearnosti izabrane za provjeru rada sustava internog uzorka (IQC) unutar plus ili minus 2,5 % njihove teoretske vrijednosti, tada rezultati za nepoznate uzorke mogu biti prihvaćeni.

## 12. Tretiranje uzorka alkoholnih pića koja sadrže velike količine šećera i uzorka likera prije analize plinskim kromatografijom (GC)

Ekstrakcija alkohola iz alkoholnih pića koja sadrže velike količine šećera, da bi se mogla odrediti koncentracija trans-anetola primjenom plinske kromatografije.

### 12.1. Princip

Uzme se alikvot uzorka likera i doda se interni standard, u koncentraciji koja je slična koncentraciji analita (trans-anetola) u liker. Tome se dodaje natrij fosfat dodekahidrat i bezvodni amonij sulfat. Dobivena mješavina se dobro promućka i ohladi, nastaju dva sloja, a gornji alkoholni sloj se odvoji. Uzme se alikvot tog alkoholnog sloja i razrijedi s 45 % otopinom etanola (4.4.). (Napomena: Interni standard se ne dodaje u ovoj fazi jer je već dodan.). Dobivena otopina se analizira plinskom kromatografijom.

### 12.2. Reagensi

Tijekom ekstrakcije koriste se reagensi čija je čistoća veća od 99 %.

12.2.1. Amonij sulfat, bezvodni, (CAS 7783-20-2).

12.2.2. Natrij fosfat dibazični dodekahidrat, ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ ), (CAS 10039-32-4).

### 12.3. Aparatura

Konusne tikvice, tikvice za odjeljivanje, hladnjak.

### 12.4. Postupak

#### 12.4.1. Pretraživanje uzoraka na estragol

Da bi se osiguralo da estragol nije prirodno prisutan u uzorku, treba se provesti ekstrakcija (12.6.2.) i analiza slijepe probe bez dodatka bilo kojeg internog standarda. Ako je estragol prirodno prisutan u uzorku tada se mora odabrati drugi interni standard.

#### 12.4.2. Ekstrakcija

Otpipetira se 5 ml 96 %-tnog etanola (4.1.) u konusnu tikvicu, odvaži se 50 mg internog standarda (4.3.) u istu tikvicu, i doda 50 ml uzorka. Zatim se doda 12 g amonij sulfata, bezvodnog (12.2.1.), i 8,6 g dibazičnog natrij fosfata, dodekahidrata (12.2.2.). Konusna tikvica se začepi.

Tikvica se mućka najmanje 30 minuta. Može se koristiti mehanički uređaj za mućkanje, ali ne i magnetska poluga za miješanje obložena teflonom jer teflon apsorbira neke analite. Treba uočiti da se dodane soli neće potpuno otopiti.

Začepljena tikvica se stavi u hladnjak ( $T < 5^\circ\text{C}$ ) najmanje dva sata.

Nakon tog vremena, trebaju postojati dva odvojena tekuća sloja i kruti ostatak. Alkoholni sloj treba biti bistar; ako nije stavi se ponovno u hladnjak dok se ne postigne jasno odvajanje slojeva.

Kada je alkoholni sloj bistar, pažljivo se uzme alikvot (npr. 10 ml), bez diranja vodenog sloja, stavi se u bočicu s jantarnim staklom i zatvori sigurnosnim zatvaračem.

#### 12.4.3. Priprema ekstrahiranog uzorka za analizu

Pusti se da ekstrakt (12.4.2.) postigne sobnu temperaturu.

Uzme se 2 ml alkoholnog sloja temperiranog ekstrahiranog uzorka i otpipetira u odmjernu tikvicu od 20 ml, nadopuni se do oznake s 45 %-tnim etanolom (4.4.) te dobro promiješa.

#### 12.5. Određivanje

Slijedi se postupak opisan pod 8.5.

#### 12.6. Izračunavanje rezultata

Za izračunavanje rezultata se koristi sljedeća formula:

$$C_i = (m_{IS}/V) * (površina_i/površina_{IS}) * RF_i$$

Gdje je:

$m_{IS}$  = masa internog standarda (4.3.) uzetog (12.4.2.) (u miligramima)

$V$  = volumen nepoznatog uzorka (50 ml)

$RF_i$  = faktor odziva detektora (9.1.)

$Površina_i$  = površina pika trans-anetola

$Površina_{IS}$  = površina pika internog standarda

Rezultati se izražavaju u gramima po litri s jednim decimalnim mjestom.

#### 12.7. Kontrola i osiguranje kakvoće

Slijedi se postupak naveden gore pod 11.

### 13. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja:

sljedeće tablice daju vrijednosti za anetol.

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1998

Broj laboratorija 16

Broj uzoraka 10

Analit anetol

Pastis:

| Uzorci                                                                | A     | B     | C     | D     | E     | F     |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti | 15    | 15    | 15    | 13    | 16    | 16    |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                | 1     | 1     | 1     | 3     | -     | -     |
| Broj prihvaćenih rezultata                                            | 30    | 30    | 30    | 26    | 16    | 16    |
| Srednja vrijednost (x) g/l                                            | 1,477 | 1,955 | 1,940 | 1,833 | 1,741 | 1,754 |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) g/l                          | 0,022 | 0,033 | 0,034 | 0,017 | -     | -     |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti                         | 1,5   | 1,7   | 1,8   | 0,9   | -     | -     |

|                                                                                                                                                                                                                                                   |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (RSDr) (%)                                                                                                                                                                                                                                        |       |       |       |       |       |       |
| Granica ponovljivosti (r) g/l                                                                                                                                                                                                                     | 0,062 | 0,093 | 0,096 | 0,047 | -     | -     |
| Standardna devijacija obnovljivosti (S <sub>R</sub> ) g/l                                                                                                                                                                                         | 0,034 | 0,045 | 0,063 | 0,037 | 0,058 | 0,042 |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                                                             | 2,3   | 2,3   | 3,2   | 2,0   | 3,3   | 2,4   |
| Granica obnovljivosti (R) g/l                                                                                                                                                                                                                     | 0,094 | 0,125 | 0,176 | 0,103 | 0,163 | 0,119 |
| Vrste uzoraka<br>A = pastis; dvostruke slijepe probe.<br>B = pastis; dvostruke slijepe probe.<br>C = pastis; dvostruke slijepe probe.<br>D = pastis; dvostruke slijepe probe.<br>E = pastis; jedno ponavljanje.<br>F = pastis; jedno ponavljanje. |       |       |       |       |       |       |

Druga pića s okusom anisa:

| Uzorci                                                                                                                         | G                 | H     | I     | J     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti                                                          | 16                | 14    | 14    | 14    |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                                                                         | -                 | 2     | 1     | 1     |
| Broj prihvaćenih rezultata                                                                                                     | 32                | 28    | 28    | 28    |
| Srednja vrijednost (x) g/l                                                                                                     | 0,778<br>0,530(*) | 1,742 | 0,351 | 0,599 |
| Standardna devijacija ponovljivosti (S <sub>r</sub> ) g/l                                                                      | 0,020             | 0,012 | 0,013 | 0,014 |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                       | 3,1               | 0,7   | 3,8   | 2,3   |
| Granica ponovljivosti (r) g/l                                                                                                  | 0,056             | 0,033 | 0,038 | 0,038 |
| Standardna devijacija obnovljivosti (S <sub>R</sub> ) g/l                                                                      | 0,031             | 0,029 | 0,021 | 0,030 |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                          | 4,8               | 1,6   | 5,9   | 5,0   |
| Granica obnovljivosti (R) g/l                                                                                                  | 0,088             | 0,080 | 0,058 | 0,084 |
| Vrste uzorka<br>G = ouzo; razine razdiobe (*).<br>H = anis; dvostruke slijepe probe.<br>I = liker s okusom anisa; ponavljanje. |                   |       |       |       |

J = liker s okusom anisa; ponavljanje.

## V. GLICIRIZINSKA KISELINA. ODREĐIVANJE GLICIRIZINSKE KISELINE PRIMJENOM TEKUĆINSKE KROMATOGRAFIJE VISOKE DJELOTVORNOSTI

### 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje glicirizinske kiseline u alkoholnim pićima s aromom anisa primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC).

### 2. Referentni standardi

ISO 3696:1987: Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Zahtjevi i test metode

### 3. Princip

Koncentracija glicirizinske kiseline se određuje primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s UV detekcijom. Standardna otopina i test uzorak se filtriraju i odvojeno injektiraju direktno u sustav HPLC.

### 4. Reagensi

Tijekom analize, koriste se samo reagensi za HPLC, apsolutni etanol i voda čiji stupanj kvalitete mora biti 3 prema definiciji standarda ISO 3696.

4.1. Etanol 96 % vol (CAS 64-17-5).

4.2. Amonij glicirizinat,  $C_{42}H_{62}O_{16}.NH_3$  (amonijeva sol glicirizinske kiseline) (Molekularna težina: 839,98) (CAS 53956-04-0): čistoće najmanje 90 % (Molekularna težina: glicirizinska kiselina 822,94).

4.3. Ledena octena kiselina,  $CH_3COOH$ , (CAS 64-19-7).

4.4. Metanol,  $CH_3OH$  (CAS 67-56-1).

4.5. Etanol 50 % vol.

Za 1000 ml na 20°C:

– 96 % vol. Etanol (4.1.): 521 ml

– Voda (2.0.): 511 ml.

4.6. Priprema HPLC otopina za eluciju

4.6.1. Otapalo za eluciju A (primjer)

80 dijelova (po volumenu) vode (2.0.)

20 dijelova (po volumenu) octene kiseline (4.3.).

Otapalo za eluciju se otplinjava u trajanju od pet minuta.

Napomena: Ako voda koja se koristi nije mikrofiltrirana, preporučuje se filtrirati pripremljeno otapalo za eluciju na filtru za organska otapala s veličinom pora koja je manja ili jednaka 0,45  $\mu m$ .

4.6.2. Otapalo za eluciju B

Metanol (4.4.).

4.7. Priprema standardnih otopina

Sve standardne otopine moraju biti svježije pripremljene nakon dva mjeseca.

4.7.1. Referentna otopina C

Izvaže se s preciznošću 0,1 mg, 25 mg amonij glicirizinata (4.2.) u odmjernu tikvicu od 100 ml. Doda se nešto 50 % vol etanola (4.5.) i otopi amonij glicirizinat. Kada se otopi nadopuni se do oznake s 50 % vol etanolom (4.5.).

Filtrira se kroz filter za organska otapala.

4.7.2. Standardne otopine koje se koriste za provjeru linearnosti odziva detektora

1,0 g/l matične otopine se pripremi vaganjem, s preciznošću 0,1 mg, 100 mg amonij glicirizinata u odmjernu tikvicu od 100 ml. Doda se nešto 50 % vol etanola (4.5.) i otopi amonij glicirizinat. Kada se otopi nadopuni se do oznake 50 % vol etanolom (4.5.).

Pipetiranjem se pripreme najmanje četiri druge otopine koje sadrže 0,05; 0,10; 0,25 i 0,50 g/l amonij glicirizinata odnosno 5, 10, 25 i 50 ml 0,1 g/l matične otopine u odvojene odmjerne tikvice od 100 ml. Zatim se nadopuni do oznake s 50 % vol etanolom te dobro promiješa.

Sve otopine se filtriraju kroz filter za organska otapala.

## 5. Aparatura

### 5.1. Sustav za odjeljivanje

5.1.1. Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti.

5.1.2. Sustav pumpi koji omogućuje postizanje i zadržavanje konstantne ili programirane brzine protoka s visokom preciznošću.

5.1.3. UV spektrofotometrijski sustav detekcije: mora biti postavljen na 254 nm.

5.1.4. Sustav za otplinjavanje otapala.

5.2. Računalni integrator ili uređaj za snimanje čiji rad je kompatibilan s ostatkom sustava.

5.3. Kolona (primjer):

Materijal: nehrđajući čelik ili staklo

Unutarnji promjer: 4 do 5 mm

Duljina: 100 do 250 mm

Stacionarna faza: umreženi silicij s (poželjno sferičnom) oktadecilnom funkcionalnom grupom (C18), maksimalne veličine čestica: 5 µm.

5.4. Laboratorijska oprema

5.4.1. Analitička vaga s preciznošću 0,1 mg

5.4.2. Odmjerno posuđe stupnja A

5.4.3. Mikromembranska filtracija pogodna za male volumene.

## 6. Kromatografski uvjeti

6.1. Karakteristike elucije (primjer):

– brzina protoka: 1 ml/minuti,

– otapalo A = 30 %,

– otapalo B = 70 %.

6.2. Detekcija:

– UV = 254 nm

## 7. Postupak

7.1. Priprema uzorka alkoholnog pića

Filtrira se, ako je potrebno, kroz filter za organska otapala (promjer pora: 0,45 µm).

7.2. Određivanje

Kada se kromatografski uvjeti stabiliziraju,

– injektira se 20 µl referentne otopine C (4.7.1.),

– injektira se 20 µl otopine uzorka,

– usporede se dva kromatograma. Identificiraju se pikovi glicirizinske kiseline na osnovi njihovih vremena zadržavanja. Izmjere se njihove površine (ili visine) i izračuna se koncentracija u g/l na dva decimalna mjesta primjenom sljedeće jednadžbe:

$$h \times P \times 823$$

$$c = C \times \frac{\quad}{\quad}$$

$$H \times 100 \times 840$$

gdje je:

c = koncentracija u gramima po litri glicirizinske kiseline u alkoholnom piću koje se analizira

C = koncentracija u gramima po litri amonij glicirizinata u referentnoj otopini

h = površina (ili visina) pika glicirizinske kiseline u alkoholnom piću koje se analizira

H = površina (ili visina) pika glicirizinske kiseline u referentnoj otopini

P = čistoća referentnog amonij glicirizinata (u %)

823 = masa jednog mola glicirizinske kiseline

840 = masa jednog mola amonij glicirizinata.

## 8. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja:

sljedeća tablica daje vrijednosti za glicirizinsku kiselinu.

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1998

Broj laboratorija 16

Broj uzoraka 5

Analit glicirizinska kiselina

| Uzorci                                                                                                                                                                                                                           | A     | B                      | C     | D     | E     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti                                                                                                                                                            | 13    | 14                     | 15    | 16    | 16    |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                                                                                                                                                                           | 3     | 2                      | 1     | -     | -     |
| Broj prihvaćenih rezultata                                                                                                                                                                                                       | 26    | 28                     | 30    | 32    | 32    |
| Srednja vrijednost ( $\bar{x}$ ) g/l                                                                                                                                                                                             | 0,046 | 0,092<br>(* )0,09<br>9 | 0,089 | 0,249 | 0,493 |
| Standardna devijacija ponovljivosti ( $S_r$ ) g/l                                                                                                                                                                                | 0,001 | 0,001                  | 0,001 | 0,002 | 0,003 |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti ( $RSD_r$ ) (%)                                                                                                                                                                    | 1,5   | 1,3                    | 0,7   | 1,0   | 0,6   |
| Granica ponovljivosti ( $r$ ) g/l                                                                                                                                                                                                | 0,002 | 0,004                  | 0,002 | 0,007 | 0,009 |
| Standardna devijacija obnovljivosti ( $S_R$ ) g/l                                                                                                                                                                                | 0,004 | 0,007                  | 0,004 | 0,006 | 0,013 |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti ( $RSD_R$ ) (%)                                                                                                                                                                    | 8,6   | 7,2                    | 4,0   | 2,5   | 2,7   |
| Granica obnovljivosti ( $R$ ) g/l                                                                                                                                                                                                | 0,011 | 0,019                  | 0,010 | 0,018 | 0,037 |
| Vrsta uzorka<br>A = pastis; dvostruke slijepe probe.<br><br>B = pastis; razine razdiobe (*).<br><br>C = pastis; dvostruke slijepe probe.<br><br>D = pastis; dvostruke slijepe probe.<br><br>E = pastis; dvostruke slijepe probe. |       |                        |       |       |       |

## VI. KALKONI. METODA TEKUĆINSKE KROMATOGRAFIJE VISOKE DJELOTVORNOSTI ZA PROVJERU PRISUSTVA KALKONA U PASTISU

### 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje prisutnosti kalkona u alkoholnim pićima s okusom anisa. Kalkoni su prirodne boje iz porodice flavonoida koje su prisutne u slatkom korijenu (*Glycyrrhiza glabra*).

## 2. Referentni standardi

ISO 3696:1987, Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Zahtjevi i test metode

## 3. Princip

Pripremi se referentna otopina ekstrakta slatkog korijena. Prisutnost ili odsutnost kalkona se određuje primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s UV detekcijom.

## 4. Reagensi

Tijekom analize koriste se samo reagensi za HPLC. Etanol mora biti 96 % vol. Treba se koristiti samo voda stupnja kvalitete 3 u skladu s definicijom standarda ISO 3696.

4.1. Etanol 96 % vol. (CAS 64-17-5)

4.2. Acetonitril, CH<sub>3</sub>CN, (CAS 75-05-8)

4.3. Referentna tvar: *Glycyrrhiza glabra*: slatki korijen

Grubo mljeveni slatki korijen (*Glycyrrhiza glabra*). Prosječne dimenzije štapićastih čestica: dužina: 10 do 15 mm, debljina: 1 do 3 mm.

4.4. Natrij acetat, CH<sub>3</sub>COONa, (CAS 127-09-3)

4.5. Ledena octena kiselina, CH<sub>3</sub>COOH, (CAS 64-19-7)

4.6. Priprema otopina

4.6.1. Etanol 50 % vol

Za 1000 ml na 20°C:

– 96 % vol etanol (4.1.): 521 ml,

– Voda (2.0.): 511 ml.

4.6.2. Otapalo A: acetonitril

Acetonitril (4.2.) HPLC analitičke čistoće.

Otplinjava se.

4.6.3. Otapalo B: 0,1 M pufer otopina natrij acetata, pH = 4,66.

U odmjernu tikvicu od 1000 ml izvaže se 8,203 g natrij acetata (4.4.), doda se 6,005 g ledene octene kiseline (4.5.) i nadopuni do oznake s vodom (2).

## 5. Priprema referentnog standarda iz *Glycyrrhiza glabra* (4.3.)

5.1. Izvaže se 10 g mljevenog slatkog korijena (*Glycyrrhiza glabra*) (4.3.) i stavi u destilacijsku tikvicu s okruglim dnom

– doda se 100 ml 50 % vol etanola (4.6.1.),

– refluksira se sat vremena,

– filtrira se,

– filtrat se odloži za kasniju upotrebu.

5.2. S filtra se skine ekstrakt slatkog korijena

– stavi se u destilacijsku tikvicu s okruglim dnom,

– doda se 100 ml 50 % vol etanola (4.6.1.),

– refluksira se sat vremena,

– filtrira se. Filtrat se odloži za kasniju upotrebu.

5.3. Ekstrakcija slatkog korijena se mora provesti tri puta za redom.

5.4. Spoje se tri filtrata.

5.5. Na rotacijskom isparivaču se ispari faza otapala (iz 5.4.).

5.6. Zaostali ekstrakt (iz 5.5.) se pomiješa s 100 ml 50 % vol etanola (4.6.1.).

## 6. Aparatura

6.1. Sustav za odjeljivanje.

6.1.1. Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti.



6.1.2. Sustav za pumpanje koji može postići i održati konstantnu ili programiranu brzinu protoka pri visokom tlaku.

6.1.3. Sustav detekcije UV/vidljivim spektrofotometrom koji može biti postavljen na 254 i 370 nm.

6.1.4. Sustav za otplinjavanje otapala:

6.1.5. Termostatirani prostor s kolonom temperiran na  $40 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

6.2. Računalni integrator ili uređaj za bilježenje čiji rad je kompatibilan s ostatkom sustava za odjeljivanje.

6.3. Kolona

Materijal: nehrđajući čelik ili staklo

Unutarnji promjer: 4 do 5 mm

Stacionarna faza: umreženi silicij s oktadecilnom funkcionalnom grupom (C18), Veličine čestica: najviše 5  $\mu\text{m}$  (umrežena faza).

6.4. Uobičajena laboratorijska oprema, uključujući:

6.4.1. Analitička vaga, (preciznost:  $\pm 0,1 \text{ mg}$ );

6.4.2. Aparatura za destilaciju s povratnim hladilom koji se sastoji od, na primjer:

– tikvice s okruglim dnom od 250 ml sa standardnim spojem od brušenog stakla,

– 30 cm dugog povratnog hladila, i

– izvora topline (bilo kakva pirogena reakcija koja uključuje ekstrakt mora se izbjeći uporabom prikladnog sustava).

6.4.3. Rotacijski uređaj za isparavanje.

6.4.4. Pribor za filtriranje (tj. Buchnerov lijevak).

6.5. Kromatografski uvjeti (primjer).

6.5.1. Karakteristike elucije otapala A (4.6.2.) i B (4.6.3.):

– pomak s gradijenta 20/80 (V/V) na 50/50 (V/V) za 15 minuta,

– pomak s gradijenta 50/50 (V/V) na 75/25 (V/V) za pet minuta,

– jednaka jakost na 75/25 (V/V) za pet minuta,

– stabilizacija kolone između injektiranja,

– jednaka jakost na 20/80 (V/V) za pet minuta.

6.5.2. Brzina protoka: 1 ml/minuti.

6.5.3. Podešavanje UV detektora:

Detektor mora biti postavljen na 370 nm za detekciju prisustva kalkona i zatim na 254 nm za detekciju glicirizinske kiseline.

Napomena: Promjena valne duljine (s 370 na 254 nm) mora biti provedena 30 sekundi prije početka pika elucije glicirizinske kiseline.

## **7. Postupak**

7.1. Priprema uzorka alkoholnog pića

Filtrira se kroz filtar za organska otapala (promjer pora: 0,45  $\mu\text{m}$ ).

7.2. Priprema rezidualnog ekstrakta slatkog korijena (5.6.)

Prije analize se napravi razrjeđenje jedan naprema deset s 50 % vol etanolom (4.6.1.).

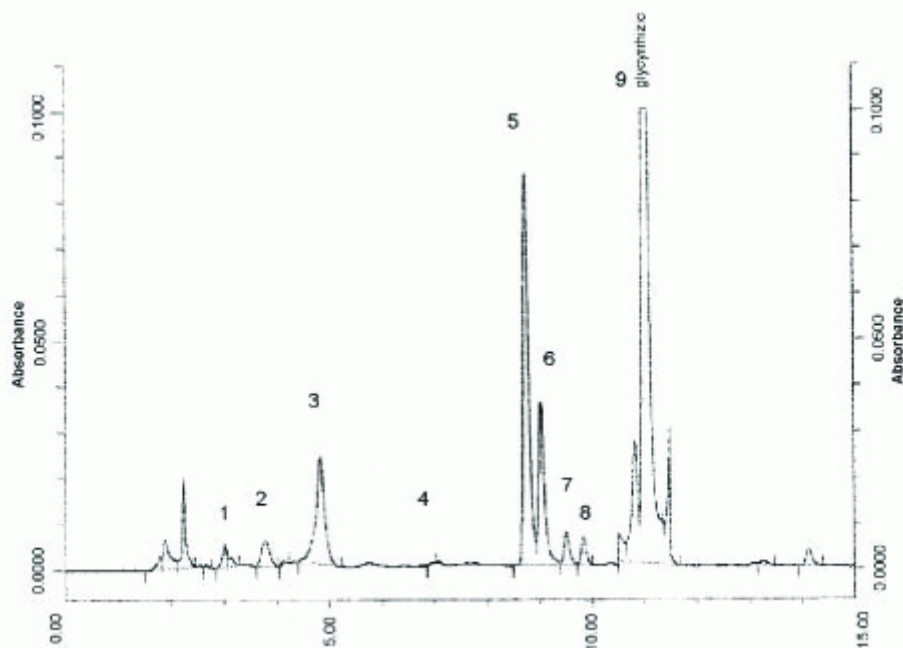
## **7.3. Određivanje**

7.3.1. Injektira se 20  $\mu\text{l}$  pripremljenog ekstrakta slatkog korijena (7.2.). Analiza se provodi primjenom kromatografskih uvjeta koji su gore opisani (6.5.).

7.3.2. Injektira se 20  $\mu\text{l}$  uzorka (7.1.) (uzorak alkoholnog pića s okusom anisa). Analiza se provodi primjenom kromatografskih uvjeta koji su gore opisani (6.5.).

7.3.3. Usporede se dva kromatograma. Mora postojati velika sličnost između dva kromatograma u zoni izlaza kalkona (tijekom detekcije na 370 nm pod uvjetima analize koji su gore opisani) (vidi Sliku 2.).

## **8. Karakteristični kromatogram za pastis**



Slika 2.: KROMATOGRAM DOBIVEN GORE OPISANOM METODOM, PRIKAZUJE PRISUSTVO KALKONA U »PASTISU«. PIKOVI 1 DO 8 SU KALKONI, A PIK 9 JE GLICIRIZINSKA KISELINA

### 9. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

Rezultati međulaboratorijskog testiranja:

sljedeća tablica daje rezultate za potvrđivanje prisutnosti ili odsutnosti kalkona u pastisu i alkoholnim pićima s okusom anisa.

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1998

Broj laboratorija 14

Broj uzoraka 11

Analit kalkoni

| Uzorci                                                                | A   | B   | C   | D   | E   | F    |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti | 14  | 14  | 14  | 14  | 14  | 13   |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                | -   | -   | -   | -   | -   | 1(*) |
| Broj prihvaćenih rezultata                                            | 28  | 14  | 14  | 28  | 28  | 26   |
| Broj rezultata za prisutnost kalkona                                  | 28  | 14  | 14  | 0   | 28  | 0    |
| Broj rezultata za odsutnost kalkona                                   | 0   | 0   | 0   | 28  | 0   | 26   |
| Postotak točnih rezultata (%)                                         | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100  |

(\*) Nedosljedni rezultati između dva duplikata koji se pripisuju pogrešci kod uzorkovanja

| Uzorci                                                                | G   | H   | I   | J   | K   |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti | 14  | 14  | 14  | 14  | 14  |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                | -   | -   | -   | -   | -   |
| Broj prihvaćenih rezultata                                            | 28  | 14  | 14  | 28  | 28  |
| Broj rezultata za prisutnost kalkona                                  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
| Broj rezultata za odsutnost kalkona                                   | 28  | 14  | 14  | 28  | 28  |
| Postotak točnih rezultata (%)                                         | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Vrsta uzoraka:

A = pastis; dvostruke slijepe probe.

B = pastis; jedan uzorak.

C = pastis; jedan uzorak.

D = »pastis« (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

E = »pastis« (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

F = liker s okusom anisa (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

G = liker s okusom anisa (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

H = ouzo (koji ne sadrži kalkone); jedan uzorak.

I = ouzo (koji ne sadrži kalkone); jedan uzorak.

J = anis (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

K = »pastis« (koji ne sadrži kalkone); dvostruke slijepe probe.

## VII. ŽUMANJAK. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ŽUMANJKA U ALKOHOLNIM PIĆIMA – FOTOMETRIJSKA METODA

### 1. Područje primjene

Ova metoda je prikladna za određivanje koncentracije žumanjka u rasponu od 40 do 250 g/l u liker u od jaja i liker u s jajima.

### 2. Referentni standardi

ISO 3696:1897 Voda za upotrebu u analitičkom laboratoriju – Zahtjevi i test metode.

### 3. Princip

Fosfori spojevi topivi u etanolu koji su pronađeni u žumanjku se ekstrahiraju i analiziraju fotometrijski kao kompleks fosfornog molibdata.

### 4. Reagensi

4.1. Redestilirana voda

4.2. Dijatomejska zemlja

4.3. Etanol 96 % vol (CAS 64-17-5)

4.4. 15 %-tna otopina magnezij acetata (CAS 16674-78-5)

4.5. 10 %-tna sumporna kiselina (CAS 7664-93-9)

4.6. 1 N sumporne kiselina

4.7. 0,16 g/l kalij dihidrogen fosfata (CAS 778-77-0), otopina KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

4.8. Reagens za određivanje fosfata:

Otopi se 20 g amonij molibdata (CAS 12054-85-2),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$  u 400 ml vode na 50°C;

Otopi se, u drugoj posudi, 1 g amonij vanadata (CAS 7803-55-6),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , u 300 ml vruće vode, ostavi se da se ohladi, i zatim doda 140 ml koncentrirane nitratne kiseline (CAS 7697-37-2). Ohlađene otopine se spoje u odmjernu tikvicu od 1000 ml i nadopuni do oznake.

## **5. Aparatura**

- 5.1. Konusna tikvica od 100 ml
- 5.2. Ultrazvučna kupelj (ili magnetski mješač)
- 5.3. Odmjerna tikvica od 100 ml
- 5.4. Vodena kupelj na 20°C
- 5.5. Filtar (Whatman br. 4 ili ekvivalentni)
- 5.6. Porculanski (ili platinasti) lončić
- 5.7. Kipuća vodena kupelj
- 5.8. Zagrijana električna ploča s regulacijom
- 5.9. Mufolna peć
- 5.10. Odmjerna tikvica od 50 ml
- 5.11. Odmjerna tikvica od 20 ml
- 5.12. Spektrofotometar podešen na 420 nm
- 5.13. Kiveta od 1 cm.

## **6. Uzorci**

Prije analize uzorci se skladište na sobnoj temperaturi.

## **7. Postupak**

### **7.1. Priprema uzorka**

- 7.1.1. Odvaje se 10 g uzorka u konusnu tikvicu od 100 ml (5.1.).
- 7.1.2. Postepeno se dodaje 70 ml etanola (4.3.) u malim količinama, promućka se nakon svakog dodavanja, i stavi u ultrazvučnu kupelj (5.2.) na 15 minuta (ili se promiješa s magnetskim mješačem (5.2.) 10 minuta na sobnoj temperaturi).
- 7.1.3. Sadržaj se iz konusne tikvice prebaci u odmjernu tikvicu od 100 ml (5.3.) uz ispiranje etanolom (4.3.). Do kalibracijske oznake se nadopuni etanolom (4.3.) i tikvica se stavi u vodenu kupelj na 20°C (5.4.). Podesi se do kalibracijske oznake na 20°C.
- 7.1.4. Doda se mala količina dijatomejske zemlje (4.2.) i filtrira (5.5.), uz odbacivanje prvih 20 ml.
- 7.1.5. 25 ml filtrata se prebaci u porculanski (ili platinasti) lončić (5.6.). Filtrat se zatim mora koncentrirati polaganim isparavanjem u kipućoj vodenoj kupelji (5.7.), uz dodatak 5 ml 15 %-tne otopine magnezij acetata (4.4.).
- 7.1.6. Lončići se stave na zagrijanu električnu ploču s regulacijom (5.8.) i zagrijavaju se dok se ne dobije suha tvar.
- 7.1.7. Ostatak se spali do užarenosti na 600°C u mufolnoj peći (5.9.) dok pepeo ne pobijeli, najmanje 1,5 sati, ali se može ostaviti i preko noći.
- 7.1.8. Uzme se pepeo s 10 ml 10 %-tne sumporne kiseline (4.5.) i prebaci se uz ispiranje destiliranom vodom u odmjernu tikvicu od 50 ml (5.10.), nadopuni se do oznake destiliranom vodom na sobnoj temperaturi (4.1.). 5 ml alikvota te otopine pepela koristi se za pripremu otopine uzorka za analizu fosfata fotometrijom.

### **7.2. Analiza fosfata fotometrijom**

#### **7.2.1. Komparativna otopina**

- 7.2.1.1. Stavi se 10 ml 10 %-tne sumporne kiseline (4.5.) u odmjernu tikvicu od 50 ml (5.10.) i nadopuni do oznake destiliranom vodom (4.1.).
- 7.2.1.2. U 5 ml alikvota te otopine (7.2.1.1.) koja se nalazi u odmjernoj tikvici od 20 ml (5.11.), doda se 1 ml 1 N sumporne kiseline (4.6.) i 2 ml reagensa fosfata (4.8.) i nadopuni do oznake od 20 ml destiliranom vodom (4.1.).

7.2.1.3. Začepi se labavo umetnutim čepom, promućka, i zagrijava u kipućoj vodenoj kupelji (5.7.) 10 minuta, zatim se hladi u vodenoj kupelji na 20°C (5.4.) 20 minuta.

7.2.1.4. Napuni se kiveta od 1 cm (5.13.) s tom komparativnom otopinom.

7.2.2. Otopina uzorka

7.2.2.1. U 5 ml alikvota otopine pepela (7.1.8.) koja se nalazi u odmjernoj tikvici od 20 ml (5.11.), doda se 1 ml 1 N sumporne kiseline (4.6.) i 2 ml reagensa fosfata (4.8.) i nadopuni do oznake od 20 ml destiliranom vodom (4.1.).

7.2.2.2. Začepi se labavo umetnutim čepom, promućka, i zagrijava u kipućoj vodenoj kupelji (5.7.) 10 minuta, zatim se hladi u vodenoj kupelji na 20°C (5.4.) 20 minuta.

7.2.2.3. Žuta otopina koja se dobije se odmah analizira spektrofotometrijski (5.12.) u kiveti od 1 cm (5.13.) na 420 nm u odnosu na komparativnu otopinu (7.2.1.4.).

7.2.3. Kalibracijska krivulja

7.2.3.1. Da bi se konstruirala kalibracijska krivulja, doda se po 2 ml alikvota reagensa fosfata (4.8.) u odmjerne tikvice od 20 ml (5.11.) od kojih svaka sadrži po 1 ml 1 N sumporne kiseline (4.6.) i 0, 2, 4, 6, 8 i 10 ml otopine kalij dihidrogen fosfata (4.7.) i nadopuni do oznake od 20 ml s destiliranom vodom (4.1.).

7.2.3.2. Začepi se labavo umetnutim čepom, promućka, i zagrijava u kipućoj vodenoj kupelji (5.7.) 10 minuta, zatim se hladi u vodenoj kupelji na 20°C (5.4.) 20 minuta i analizira spektrofotometrijski u kiveti od 1 cm (5.13.) na 420 nm u odnosu na komparativnu otopinu (7.2.1.4.).

7.2.3.3. Konstruiranje kalibracijske krivulje:

|                                    |   |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Otopina dihidrogen fosfata (ml)    | 0 | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg) | 0 | 0,167 | 0,334 | 0,501 | 0,668 | 0,835 |

## 8. Izražavanje rezultata

Sadržaj žumanjka u g/l se izračuna iz sljedeće formule:

$110 \times \text{gustoću}$

$\text{g/l žumanjka} = \text{mg P}_2\text{O}_5 \times \frac{110}{E/40}$

gdje je:

110 = faktor konverzije za ukupni P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u g u 100 g žumanjka

mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = vrijednost utvrđena iz kalibracijske krivulje

gustoća = masa po jedinici volumena (g/ml) likera na bazi jaja na 20°C

E = težina likera na bazi jaja u g

40 = faktor razrjeđenja za 5 ml alikvota otopine pepela.

## 9. Karakteristike provođenja metode (preciznost)

Statistički rezultati međulaboratorijskog testiranja:

sljedeća tablica daje vrijednosti za žumanjak.

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

Godina međulaboratorijskog testiranja 1998

Broj laboratorija 24

Broj uzoraka 5

Analit žumanjak

|        |   |   |   |   |   |
|--------|---|---|---|---|---|
| Uzorci | A | B | C | D | E |
|--------|---|---|---|---|---|

|                                                                                                                                                                                                                                           |       |       |       |                    |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------|-------|
| Broj laboratorija preostalih nakon odbacivanja ekstremnih vrijednosti                                                                                                                                                                     | 19    | 20    | 22    | 20                 | 22    |
| Broj odbacivanja ekstremnih vrijednosti (laboratorija)                                                                                                                                                                                    | 3     | 4     | 2     | 4                  | 2     |
| Broj prihvaćenih rezultata                                                                                                                                                                                                                | 38    | 40    | 44    | 40                 | 44    |
| Srednja vrijednost ( $\bar{x}$ )                                                                                                                                                                                                          | 147,3 | 241,1 | 227,4 | 51,9(*)<br>72,8(*) | 191,1 |
| Standardna devijacija ponovljivosti (Sr) g/l                                                                                                                                                                                              | 2,44  | 4,24  | 3,93  | 1,83               | 3,25  |
| Relativna standardna devijacija ponovljivosti (RSDr) (%)                                                                                                                                                                                  | 1,7   | 1,8   | 1,8   | 2,9                | 1,7   |
| Granica ponovljivosti (r) g/l                                                                                                                                                                                                             | 6,8   | 11,9  | 11,0  | 5,1                | 9,1   |
| Standardna devijacija obnovljivosti (SR) g/l                                                                                                                                                                                              | 5,01  | 6,06  | 6,66  | 3,42               | 6,87  |
| Relativna standardna devijacija obnovljivosti (RSD <sub>R</sub> ) (%)                                                                                                                                                                     | 3,4   | 2,5   | 2,9   | 5,5                | 3,6   |
| Granica obnovljivosti (R) g/l                                                                                                                                                                                                             | 14,0  | 17,0  | 18,7  | 9,6                | 19,2  |
| Vrste uzoraka<br>A = advocaat; dvostruke slijepe probe.<br>B = advocaat; dvostruke slijepe probe.<br>C = advocaat; dvostruke slijepe probe.<br>D = advocaat (razrijeđeni); razine razdiobe (*).<br>E = advocaat; dvostruke slijepe probe. |       |       |       |                    |       |

## PRILOG 2.

*Tablica:* GUSTOĆA KAO FUNKCIJA TEMPERATURE I ALKOHOLNE JAKOSTI IZRAŽENE VOLUMENOM

$\rho = \rho(t, q)$

interval: 1°C; 1 % vol

temperatura: od – 20°C do + 40°C

Simboli i mjerne jedinice:

$\rho$  = gustoća (kg/m<sup>3</sup>)

q = alkoholna jakost izraena volumenom (% vol)

t = temperatura (°C)

| $q \backslash t$ | -20    | -19    | -18    | -17    | -16    | -15    | -14    | -13    | -  |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----|
| 0                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 1                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 2                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 3                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 4                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 5                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 6                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 7                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 8                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 9                |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 10               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 11               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 12               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 13               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 14               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 15               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 16               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 17               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 18               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 19               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 20               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 21               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 22               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 23               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 24               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 25               |        |        |        |        |        |        |        |        |    |
| 26               |        |        |        |        |        |        |        |        | 97 |
| 27               |        |        |        |        |        |        |        |        | 97 |
| 28               |        |        |        |        |        |        |        | 976,78 | 97 |
| 29               |        |        |        |        |        |        |        | 976,36 | 97 |
| 30               |        |        |        |        |        |        | 976,18 | 975,89 | 97 |
| 31               |        |        |        |        |        | 976,01 | 975,70 | 975,38 | 97 |
| 32               |        |        |        |        | 975,85 | 975,51 | 975,17 | 974,81 | 97 |
| 33               |        |        |        | 975,68 | 975,32 | 974,95 | 974,58 | 974,20 | 97 |
| 34               |        |        | 975,50 | 975,12 | 974,73 | 974,33 | 973,93 | 973,52 | 97 |
| 35               |        | 975,30 | 974,90 | 974,49 | 974,07 | 973,65 | 973,22 | 972,78 | 97 |
| 36               | 975,08 | 974,66 | 974,23 | 973,79 | 973,35 | 972,90 | 972,44 | 971,98 | 97 |
| 37               | 974,38 | 973,94 | 973,48 | 973,02 | 972,55 | 972,07 | 971,59 | 971,11 | 97 |
| 38               | 973,61 | 973,14 | 972,66 | 972,17 | 971,68 | 971,18 | 970,68 | 970,17 | 96 |
| 39               | 972,75 | 972,26 | 971,76 | 971,25 | 970,73 | 970,21 | 969,69 | 969,16 | 96 |
| 40               | 971,82 | 971,30 | 970,78 | 970,25 | 969,71 | 969,18 | 968,63 | 968,08 | 96 |
| 41               | 970,80 | 970,27 | 969,72 | 969,18 | 968,62 | 968,06 | 967,50 | 966,94 | 96 |
| 42               | 969,71 | 969,15 | 968,59 | 968,03 | 967,46 | 966,88 | 966,30 | 965,72 | 96 |
| 43               | 968,54 | 967,96 | 967,39 | 966,81 | 966,22 | 965,63 | 965,04 | 964,44 | 96 |
| 44               | 967,29 | 966,70 | 966,11 | 965,51 | 964,91 | 964,31 | 963,70 | 963,09 | 96 |
| 45               | 965,97 | 965,37 | 964,76 | 964,15 | 963,54 | 962,92 | 962,30 | 961,67 | 96 |
| 46               | 964,57 | 963,96 | 963,34 | 962,72 | 962,09 | 961,46 | 960,83 | 960,20 | 96 |
| 47               | 963,11 | 962,49 | 961,86 | 961,23 | 960,59 | 959,95 | 959,30 | 958,66 | 96 |
| 48               | 961,59 | 960,95 | 960,32 | 959,67 | 959,02 | 958,37 | 957,72 | 957,06 | 96 |
| 49               | 960,01 | 959,36 | 958,71 | 958,06 | 957,40 | 956,74 | 956,08 | 955,41 | 96 |
| 50               | 958,36 | 957,71 | 957,05 | 956,39 | 955,72 | 955,05 | 954,38 | 953,71 | 96 |



| $q \setminus t$ | -20    | -19    | -18    | -17    | -16    | -15    | -14    | -13    |   |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| 50              | 958.36 | 957.71 | 957.05 | 956.39 | 955.72 | 955.05 | 954.38 | 953.71 | 9 |
| 51              | 956.67 | 956.00 | 955.34 | 954.67 | 953.99 | 953.32 | 952.64 | 951.96 | 9 |
| 52              | 954.92 | 954.25 | 953.57 | 952.90 | 952.22 | 951.53 | 950.85 | 950.16 | 9 |
| 53              | 953.12 | 952.45 | 951.77 | 951.08 | 950.39 | 949.70 | 949.01 | 948.31 | 9 |
| 54              | 951.29 | 950.60 | 949.91 | 949.22 | 948.53 | 947.83 | 947.13 | 946.43 | 9 |
| 55              | 949.40 | 948.71 | 948.02 | 947.32 | 946.62 | 945.92 | 945.21 | 944.50 | 9 |
| 56              | 947.49 | 946.79 | 946.09 | 945.38 | 944.68 | 943.97 | 943.26 | 942.54 | 9 |
| 57              | 945.53 | 944.83 | 944.12 | 943.41 | 942.70 | 941.98 | 941.26 | 940.55 | 9 |
| 58              | 943.54 | 942.83 | 942.12 | 941.40 | 940.68 | 939.96 | 939.24 | 938.52 | 9 |
| 59              | 941.52 | 940.80 | 940.08 | 939.36 | 938.64 | 937.91 | 937.19 | 936.46 | 9 |
| 60              | 939.46 | 938.74 | 938.02 | 937.29 | 936.56 | 935.83 | 935.10 | 934.37 | 9 |
| 61              | 937.38 | 936.65 | 935.92 | 935.19 | 934.46 | 933.72 | 932.98 | 932.25 | 9 |
| 62              | 935.26 | 934.53 | 933.80 | 933.06 | 932.32 | 931.58 | 930.84 | 930.10 | 9 |
| 63              | 933.12 | 932.38 | 931.64 | 930.90 | 930.16 | 929.42 | 928.67 | 927.92 | 9 |
| 64              | 930.95 | 930.21 | 929.46 | 928.72 | 927.97 | 927.22 | 926.47 | 925.72 | 9 |
| 65              | 928.75 | 928.00 | 927.25 | 926.50 | 925.75 | 925.00 | 924.24 | 923.49 | 9 |
| 66              | 926.52 | 925.77 | 925.01 | 924.26 | 923.50 | 922.75 | 921.99 | 921.23 | 9 |
| 67              | 924.26 | 923.50 | 922.75 | 921.99 | 921.23 | 920.47 | 919.70 | 918.94 | 9 |
| 68              | 921.97 | 921.21 | 920.45 | 919.69 | 918.92 | 918.16 | 917.39 | 916.62 | 9 |
| 69              | 919.65 | 918.88 | 918.12 | 917.35 | 916.59 | 915.82 | 915.05 | 914.28 | 9 |
| 70              | 917.29 | 916.53 | 915.76 | 914.99 | 914.22 | 913.45 | 912.68 | 911.91 | 9 |
| 71              | 914.91 | 914.14 | 913.37 | 912.60 | 911.83 | 911.05 | 910.28 | 909.50 | 9 |
| 72              | 912.49 | 911.72 | 910.95 | 910.18 | 909.40 | 908.63 | 907.85 | 907.07 | 9 |
| 73              | 910.04 | 909.27 | 908.50 | 907.72 | 906.94 | 906.17 | 905.39 | 904.60 | 9 |
| 74              | 907.56 | 906.79 | 906.01 | 905.23 | 904.45 | 903.67 | 902.89 | 902.11 | 9 |
| 75              | 905.05 | 904.27 | 903.49 | 902.71 | 901.93 | 901.15 | 900.37 | 899.58 | 8 |
| 76              | 902.50 | 901.72 | 900.94 | 900.16 | 899.38 | 898.59 | 897.81 | 897.02 | 8 |
| 77              | 899.92 | 899.14 | 898.36 | 897.58 | 896.79 | 896.01 | 895.22 | 894.43 | 8 |
| 78              | 897.31 | 896.53 | 895.75 | 894.96 | 894.17 | 893.38 | 892.59 | 891.80 | 8 |
| 79              | 894.67 | 893.88 | 893.10 | 892.31 | 891.52 | 890.73 | 889.94 | 889.14 | 8 |
| 80              | 891.99 | 891.20 | 890.41 | 889.62 | 888.83 | 888.04 | 887.24 | 886.45 | 8 |
| 81              | 889.28 | 888.49 | 887.70 | 886.90 | 886.11 | 885.31 | 884.52 | 883.72 | 8 |
| 82              | 886.53 | 885.74 | 884.94 | 884.15 | 883.35 | 882.55 | 881.75 | 880.95 | 8 |
| 83              | 883.75 | 882.95 | 882.15 | 881.35 | 880.55 | 879.75 | 878.95 | 878.14 | 8 |
| 84              | 880.92 | 880.12 | 879.32 | 878.52 | 877.72 | 876.91 | 876.10 | 875.30 | 8 |
| 85              | 878.06 | 877.25 | 876.45 | 875.64 | 874.83 | 874.02 | 873.21 | 872.40 | 8 |
| 86              | 875.14 | 874.33 | 873.52 | 872.71 | 871.90 | 871.08 | 870.27 | 869.46 | 8 |
| 87              | 872.16 | 871.35 | 870.54 | 869.72 | 868.91 | 868.09 | 867.27 | 866.45 | 8 |
| 88              | 869.13 | 868.31 | 867.49 | 866.67 | 865.85 | 865.03 | 864.21 | 863.39 | 8 |
| 89              | 866.01 | 865.19 | 864.37 | 863.55 | 862.73 | 861.90 | 861.08 | 860.25 | 8 |
| 90              | 862.81 | 861.99 | 861.17 | 860.34 | 859.51 | 858.69 | 857.86 | 857.03 | 8 |
| 91              | 859.51 | 858.69 | 857.86 | 857.04 | 856.21 | 855.38 | 854.55 | 853.72 | 8 |
| 92              | 856.10 | 855.27 | 854.45 | 853.62 | 852.79 | 851.96 | 851.13 | 850.30 | 8 |
| 93              | 852.55 | 851.73 | 850.91 | 850.08 | 849.25 | 848.43 | 847.60 | 846.77 | 8 |
| 94              | 848.86 | 848.04 | 847.22 | 846.40 | 845.57 | 844.75 | 843.92 | 843.10 | 8 |
| 95              | 845.01 | 844.20 | 843.38 | 842.56 | 841.74 | 840.92 | 840.10 | 839.27 | 8 |
| 96              | 840.98 | 840.18 | 839.37 | 838.55 | 837.74 | 836.92 | 836.10 | 835.28 | 8 |
| 97              | 836.78 | 835.97 | 835.17 | 834.36 | 833.55 | 832.74 | 831.92 | 831.11 | 8 |
| 98              | 832.39 | 831.59 | 830.78 | 829.97 | 829.16 | 828.35 | 827.54 | 826.72 | 8 |
| 99              | 827.83 | 827.02 | 826.20 | 825.38 | 824.56 | 823.74 | 822.92 | 822.10 | 8 |
| 100             | 823.12 | 822.27 | 821.43 | 820.58 | 819.73 | 818.89 | 818.04 | 817.19 | 8 |



| $q \backslash t$ | -10    | -9     | -8     | -7     | -6     | -5     | -4     | -3     |  |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| 0                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 1                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 2                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 3                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 4                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 5                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 6                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 7                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 8                |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 9                |        |        |        |        |        |        |        | 988,00 |  |
| 10               |        |        |        |        |        |        |        | 986,98 |  |
| 11               |        |        |        |        |        |        |        | 986,01 |  |
| 12               |        |        |        |        |        |        | 985,04 | 985,09 |  |
| 13               |        |        |        |        |        |        | 984,18 | 984,22 |  |
| 14               |        |        |        |        |        | 983,33 | 983,37 | 983,39 |  |
| 15               |        |        |        |        |        | 982,58 | 982,60 | 982,61 |  |
| 16               |        |        |        |        | 981,85 | 981,87 | 981,87 | 981,86 |  |
| 17               |        |        |        |        | 981,20 | 981,19 | 981,17 | 981,14 |  |
| 18               |        |        |        | 980,59 | 980,58 | 980,55 | 980,51 | 980,45 |  |
| 19               |        |        |        | 980,02 | 979,99 | 979,94 | 979,87 | 979,79 |  |
| 20               |        |        | 979,53 | 979,48 | 979,42 | 979,34 | 979,25 | 979,15 |  |
| 21               |        | 979,09 | 979,03 | 978,95 | 978,86 | 978,76 | 978,64 | 978,51 |  |
| 22               |        | 978,63 | 978,54 | 978,44 | 978,32 | 978,19 | 978,05 | 977,89 |  |
| 23               | 978,29 | 978,18 | 978,06 | 977,93 | 977,78 | 977,62 | 977,45 | 977,27 |  |
| 24               | 977,87 | 977,73 | 977,58 | 977,42 | 977,24 | 977,05 | 976,85 | 976,65 |  |
| 25               | 977,44 | 977,27 | 977,09 | 976,89 | 976,69 | 976,47 | 976,25 | 976,01 |  |
| 26               | 977,00 | 976,80 | 976,58 | 976,36 | 976,13 | 975,88 | 975,63 | 975,36 |  |
| 27               | 976,54 | 976,30 | 976,06 | 975,80 | 975,54 | 975,27 | 974,99 | 974,70 |  |
| 28               | 976,05 | 975,78 | 975,51 | 975,22 | 974,93 | 974,63 | 974,32 | 974,00 |  |
| 29               | 975,52 | 975,23 | 974,93 | 974,61 | 974,29 | 973,96 | 973,63 | 973,28 |  |
| 30               | 974,96 | 974,64 | 974,31 | 973,96 | 973,62 | 973,26 | 972,90 | 972,53 |  |
| 31               | 974,36 | 974,01 | 973,65 | 973,28 | 972,90 | 972,52 | 972,13 | 971,73 |  |
| 32               | 973,71 | 973,33 | 972,94 | 972,54 | 972,14 | 971,73 | 971,32 | 970,90 |  |
| 33               | 973,01 | 972,60 | 972,18 | 971,76 | 971,33 | 970,90 | 970,46 | 970,02 |  |
| 34               | 972,25 | 971,81 | 971,37 | 970,93 | 970,48 | 970,02 | 969,56 | 969,09 |  |
| 35               | 971,43 | 970,97 | 970,51 | 970,04 | 969,56 | 969,09 | 968,60 | 968,11 |  |
| 36               | 970,56 | 970,07 | 969,59 | 969,09 | 968,60 | 968,10 | 967,59 | 967,08 |  |
| 37               | 969,62 | 969,11 | 968,60 | 968,09 | 967,57 | 967,05 | 966,52 | 965,99 |  |
| 38               | 968,62 | 968,09 | 967,56 | 967,03 | 966,49 | 965,95 | 965,40 | 964,85 |  |
| 39               | 967,55 | 967,00 | 966,45 | 965,90 | 965,34 | 964,78 | 964,22 | 963,65 |  |
| 40               | 966,41 | 965,85 | 965,28 | 964,71 | 964,14 | 963,56 | 962,98 | 962,40 |  |
| 41               | 965,22 | 964,63 | 964,05 | 963,46 | 962,87 | 962,28 | 961,68 | 961,09 |  |
| 42               | 963,95 | 963,36 | 962,76 | 962,15 | 961,55 | 960,94 | 960,33 | 959,72 |  |
| 43               | 962,62 | 962,01 | 961,40 | 960,78 | 960,16 | 959,54 | 958,92 | 958,29 |  |
| 44               | 961,23 | 960,61 | 959,98 | 959,35 | 958,72 | 958,08 | 957,45 | 956,81 |  |
| 45               | 959,78 | 959,14 | 958,50 | 957,86 | 957,22 | 956,57 | 955,92 | 955,27 |  |
| 46               | 958,27 | 957,62 | 956,97 | 956,32 | 955,66 | 955,00 | 954,34 | 953,68 |  |
| 47               | 956,70 | 956,04 | 955,38 | 954,72 | 954,05 | 953,38 | 952,71 | 952,04 |  |
| 48               | 955,07 | 954,41 | 953,74 | 953,06 | 952,39 | 951,71 | 951,03 | 950,35 |  |
| 49               | 953,40 | 952,72 | 952,04 | 951,36 | 950,68 | 949,99 | 949,31 | 948,62 |  |
| 50               | 951,67 | 950,99 | 950,30 | 949,61 | 948,92 | 948,23 | 947,53 | 946,83 |  |

| $q \setminus t$ | -10    | -9     | -8     | -7     | -6     | -5     | -4     | -3     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 50              | 951.67 | 950.99 | 950.30 | 949.61 | 949.92 | 948.23 | 947.53 | 946.83 |
| 51              | 949.69 | 949.20 | 948.51 | 947.81 | 947.11 | 946.41 | 945.71 | 945.01 |
| 52              | 948.07 | 947.38 | 946.67 | 945.97 | 945.27 | 944.56 | 943.85 | 943.14 |
| 53              | 946.21 | 945.51 | 944.80 | 944.09 | 943.38 | 942.67 | 941.95 | 941.23 |
| 54              | 944.31 | 943.60 | 942.88 | 942.17 | 941.45 | 940.73 | 940.01 | 939.29 |
| 55              | 942.37 | 941.65 | 940.93 | 940.21 | 939.49 | 938.76 | 938.04 | 937.31 |
| 56              | 940.39 | 939.67 | 938.94 | 938.22 | 937.49 | 936.76 | 936.03 | 935.30 |
| 57              | 938.38 | 937.65 | 936.92 | 936.19 | 935.46 | 934.73 | 933.99 | 933.25 |
| 58              | 936.33 | 935.60 | 934.87 | 934.13 | 933.40 | 932.66 | 931.92 | 931.18 |
| 59              | 934.26 | 933.52 | 932.78 | 932.04 | 931.30 | 930.56 | 929.82 | 929.07 |
| 60              | 932.15 | 931.41 | 930.67 | 929.93 | 929.18 | 928.43 | 927.69 | 926.94 |
| 61              | 930.02 | 929.27 | 928.53 | 927.78 | 927.03 | 926.28 | 925.53 | 924.77 |
| 62              | 927.86 | 927.11 | 926.36 | 925.61 | 924.85 | 924.10 | 923.34 | 922.58 |
| 63              | 925.67 | 924.92 | 924.16 | 923.41 | 922.65 | 921.89 | 921.13 | 920.37 |
| 64              | 923.45 | 922.70 | 921.94 | 921.18 | 920.42 | 919.66 | 918.89 | 918.13 |
| 65              | 921.21 | 920.45 | 919.69 | 918.92 | 918.16 | 917.39 | 916.63 | 915.86 |
| 66              | 918.94 | 918.18 | 917.41 | 916.64 | 915.88 | 915.11 | 914.33 | 913.56 |
| 67              | 916.64 | 915.87 | 915.11 | 914.34 | 913.56 | 912.79 | 912.02 | 911.24 |
| 68              | 914.32 | 913.55 | 912.77 | 912.00 | 911.22 | 910.45 | 909.67 | 908.89 |
| 69              | 911.96 | 911.19 | 910.41 | 909.64 | 908.86 | 908.08 | 907.30 | 906.52 |
| 70              | 909.58 | 908.80 | 908.02 | 907.24 | 906.46 | 905.68 | 904.90 | 904.11 |
| 71              | 907.17 | 906.39 | 905.61 | 904.82 | 904.04 | 903.26 | 902.47 | 901.68 |
| 72              | 904.73 | 903.94 | 903.16 | 902.37 | 901.59 | 900.80 | 900.01 | 899.22 |
| 73              | 902.25 | 901.47 | 900.68 | 899.89 | 899.11 | 898.31 | 897.52 | 896.73 |
| 74              | 899.75 | 898.96 | 898.17 | 897.38 | 896.59 | 895.80 | 895.00 | 894.21 |
| 75              | 897.22 | 896.43 | 895.64 | 894.84 | 894.05 | 893.25 | 892.46 | 891.66 |
| 76              | 894.65 | 893.86 | 893.06 | 892.27 | 891.47 | 890.67 | 889.87 | 889.07 |
| 77              | 892.05 | 891.26 | 890.46 | 889.66 | 888.86 | 888.06 | 887.26 | 886.46 |
| 78              | 889.42 | 888.62 | 887.82 | 887.02 | 886.22 | 885.42 | 884.62 | 883.81 |
| 79              | 886.75 | 885.95 | 885.15 | 884.35 | 883.55 | 882.74 | 881.94 | 881.13 |
| 80              | 884.05 | 883.25 | 882.45 | 881.64 | 880.84 | 880.03 | 879.22 | 878.41 |
| 81              | 881.31 | 880.51 | 879.70 | 878.90 | 878.09 | 877.28 | 876.47 | 875.66 |
| 82              | 878.54 | 877.73 | 876.92 | 876.11 | 875.30 | 874.49 | 873.68 | 872.86 |
| 83              | 875.72 | 874.91 | 874.10 | 873.29 | 872.48 | 871.66 | 870.85 | 870.03 |
| 84              | 872.86 | 872.05 | 871.24 | 870.42 | 869.61 | 868.79 | 867.97 | 867.15 |
| 85              | 869.96 | 869.14 | 868.33 | 867.51 | 866.69 | 865.87 | 865.05 | 864.23 |
| 86              | 867.00 | 866.19 | 865.37 | 864.54 | 863.72 | 862.90 | 862.08 | 861.25 |
| 87              | 863.99 | 863.17 | 862.35 | 861.52 | 860.70 | 859.87 | 859.05 | 858.22 |
| 88              | 860.92 | 860.09 | 859.27 | 858.44 | 857.61 | 856.78 | 855.96 | 855.13 |
| 89              | 857.77 | 856.94 | 856.12 | 855.29 | 854.46 | 853.63 | 852.79 | 851.96 |
| 90              | 854.55 | 853.72 | 852.89 | 852.05 | 851.22 | 850.39 | 849.56 | 848.72 |
| 91              | 851.23 | 850.40 | 849.57 | 848.73 | 847.90 | 847.07 | 846.23 | 845.39 |
| 92              | 847.81 | 846.98 | 846.15 | 845.31 | 844.48 | 843.64 | 842.81 | 841.97 |
| 93              | 844.28 | 843.44 | 842.61 | 841.78 | 840.94 | 840.11 | 839.27 | 838.43 |
| 94              | 840.61 | 839.78 | 838.95 | 838.11 | 837.28 | 836.45 | 835.61 | 834.77 |
| 95              | 836.80 | 835.97 | 835.14 | 834.31 | 833.47 | 832.64 | 831.81 | 830.97 |
| 96              | 832.82 | 831.99 | 831.16 | 830.33 | 829.50 | 828.67 | 827.84 | 827.00 |
| 97              | 828.65 | 827.82 | 827.00 | 826.17 | 825.34 | 824.51 | 823.68 | 822.84 |
| 98              | 824.26 | 823.44 | 822.61 | 821.78 | 820.95 | 820.12 | 819.29 | 818.46 |
| 99              | 819.62 | 818.79 | 817.96 | 817.13 | 816.29 | 815.46 | 814.62 | 813.79 |
| 100             | 814.66 | 813.81 | 812.97 | 812.12 | 811.28 | 810.44 | 809.59 | 808.75 |



| $q \setminus t$ | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0               | 999,84 | 999,90 | 999,94 | 999,96 | 999,97 | 999,96 | 999,94 | 999,90 | 999,84 |
| 1               | 998,33 | 998,38 | 998,42 | 998,45 | 998,45 | 998,44 | 998,42 | 998,38 | 998,33 |
| 2               | 996,87 | 996,93 | 996,97 | 996,99 | 996,99 | 996,98 | 996,96 | 996,92 | 996,87 |
| 3               | 995,48 | 995,53 | 995,57 | 995,58 | 995,59 | 995,58 | 995,55 | 995,51 | 995,48 |
| 4               | 994,13 | 994,18 | 994,22 | 994,23 | 994,23 | 994,22 | 994,19 | 994,15 | 994,13 |
| 5               | 992,84 | 992,89 | 992,92 | 992,93 | 992,93 | 992,91 | 992,88 | 992,83 | 992,84 |
| 6               | 991,60 | 991,64 | 991,66 | 991,67 | 991,67 | 991,64 | 991,61 | 991,56 | 991,60 |
| 7               | 990,41 | 990,44 | 990,46 | 990,46 | 990,45 | 990,42 | 990,38 | 990,33 | 990,41 |
| 8               | 989,26 | 989,29 | 989,30 | 989,30 | 989,28 | 989,25 | 989,20 | 989,14 | 989,26 |
| 9               | 988,17 | 988,19 | 988,19 | 988,18 | 988,15 | 988,11 | 988,06 | 987,99 | 988,17 |
| 10              | 987,12 | 987,13 | 987,12 | 987,10 | 987,07 | 987,02 | 986,96 | 986,88 | 987,12 |
| 11              | 986,12 | 986,12 | 986,10 | 986,07 | 986,03 | 985,97 | 985,89 | 985,80 | 986,12 |
| 12              | 985,16 | 985,15 | 985,12 | 985,08 | 985,02 | 984,95 | 984,87 | 984,77 | 985,16 |
| 13              | 984,24 | 984,22 | 984,18 | 984,12 | 984,05 | 983,97 | 983,87 | 983,76 | 984,24 |
| 14              | 983,37 | 983,33 | 983,27 | 983,20 | 983,12 | 983,02 | 982,91 | 982,79 | 983,37 |
| 15              | 982,53 | 982,47 | 982,40 | 982,32 | 982,22 | 982,11 | 981,98 | 981,84 | 982,53 |
| 16              | 981,72 | 981,65 | 981,56 | 981,46 | 981,35 | 981,22 | 981,08 | 980,92 | 981,72 |
| 17              | 980,95 | 980,86 | 980,75 | 980,63 | 980,50 | 980,35 | 980,19 | 980,02 | 980,95 |
| 18              | 980,20 | 980,09 | 979,96 | 979,82 | 979,67 | 979,51 | 979,33 | 979,14 | 980,20 |
| 19              | 979,47 | 979,33 | 979,19 | 979,03 | 978,86 | 978,68 | 978,48 | 978,27 | 979,47 |
| 20              | 978,75 | 978,60 | 978,43 | 978,25 | 978,06 | 977,86 | 977,64 | 977,42 | 978,75 |
| 21              | 978,05 | 977,87 | 977,68 | 977,48 | 977,27 | 977,04 | 976,81 | 976,57 | 978,05 |
| 22              | 977,35 | 977,15 | 976,94 | 976,71 | 976,48 | 976,24 | 975,98 | 975,72 | 977,35 |
| 23              | 976,66 | 976,43 | 976,19 | 975,95 | 975,69 | 975,42 | 975,15 | 974,86 | 976,66 |
| 24              | 975,96 | 975,71 | 975,44 | 975,18 | 974,90 | 974,61 | 974,31 | 974,00 | 975,96 |
| 25              | 975,24 | 974,97 | 974,69 | 974,39 | 974,09 | 973,78 | 973,46 | 973,13 | 975,24 |
| 26              | 974,52 | 974,22 | 973,91 | 973,59 | 973,27 | 972,94 | 972,59 | 972,24 | 974,52 |
| 27              | 973,77 | 973,45 | 973,12 | 972,78 | 972,43 | 972,07 | 971,71 | 971,34 | 973,77 |
| 28              | 973,01 | 972,66 | 972,30 | 971,94 | 971,56 | 971,19 | 970,80 | 970,41 | 973,01 |
| 29              | 972,21 | 971,83 | 971,45 | 971,07 | 970,67 | 970,27 | 969,86 | 969,45 | 972,21 |
| 30              | 971,38 | 970,98 | 970,58 | 970,17 | 969,75 | 969,33 | 968,90 | 968,46 | 971,38 |
| 31              | 970,51 | 970,09 | 969,66 | 969,23 | 968,79 | 968,35 | 967,90 | 967,44 | 970,51 |
| 32              | 969,61 | 969,16 | 968,71 | 968,26 | 967,80 | 967,33 | 966,86 | 966,39 | 969,61 |
| 33              | 968,66 | 968,19 | 967,72 | 967,24 | 966,76 | 966,28 | 965,79 | 965,29 | 968,66 |
| 34              | 967,66 | 967,17 | 966,68 | 966,19 | 965,69 | 965,18 | 964,67 | 964,15 | 967,66 |
| 35              | 966,62 | 966,11 | 965,60 | 965,08 | 964,56 | 964,04 | 963,51 | 962,97 | 966,62 |
| 36              | 965,53 | 965,00 | 964,47 | 963,93 | 963,39 | 962,85 | 962,30 | 961,75 | 965,53 |
| 37              | 964,38 | 963,84 | 963,29 | 962,73 | 962,18 | 961,61 | 961,05 | 960,48 | 964,38 |
| 38              | 963,18 | 962,62 | 962,05 | 961,48 | 960,91 | 960,33 | 959,75 | 959,16 | 963,18 |
| 39              | 961,93 | 961,35 | 960,77 | 960,18 | 959,59 | 959,00 | 958,40 | 957,80 | 961,93 |
| 40              | 960,63 | 960,03 | 959,43 | 958,83 | 958,22 | 957,62 | 957,00 | 956,39 | 960,63 |
| 41              | 959,27 | 958,66 | 958,04 | 957,43 | 956,81 | 956,18 | 955,56 | 954,93 | 959,27 |
| 42              | 957,86 | 957,23 | 956,60 | 955,97 | 955,34 | 954,70 | 954,06 | 953,42 | 957,86 |
| 43              | 956,39 | 955,75 | 955,11 | 954,47 | 953,82 | 953,17 | 952,52 | 951,86 | 956,39 |
| 44              | 954,87 | 954,22 | 953,57 | 952,91 | 952,25 | 951,59 | 950,93 | 950,26 | 954,87 |
| 45              | 953,30 | 952,64 | 951,98 | 951,31 | 950,64 | 949,97 | 949,29 | 948,62 | 953,30 |
| 46              | 951,68 | 951,01 | 950,34 | 949,66 | 948,98 | 948,30 | 947,61 | 946,92 | 951,68 |
| 47              | 950,01 | 949,33 | 948,65 | 947,96 | 947,27 | 946,58 | 945,89 | 945,19 | 950,01 |
| 48              | 948,30 | 947,61 | 946,91 | 946,22 | 945,52 | 944,82 | 944,12 | 943,41 | 948,30 |
| 49              | 946,53 | 945,84 | 945,14 | 944,43 | 943,73 | 943,02 | 942,31 | 941,60 | 946,53 |
| 50              | 944,73 | 944,02 | 943,32 | 942,60 | 941,89 | 941,18 | 940,46 | 939,74 | 944,73 |

| $q \setminus t$ | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 50              | 944.73 | 944.02 | 943.32 | 942.60 | 941.89 | 941.18 | 940.46 | 939.74 | 939.02 | 938.30 |
| 51              | 942.88 | 942.17 | 941.45 | 940.74 | 940.02 | 939.30 | 938.57 | 937.84 | 937.12 | 936.40 |
| 52              | 941.00 | 940.28 | 939.56 | 938.83 | 938.11 | 937.38 | 936.65 | 935.91 | 935.18 | 934.45 |
| 53              | 939.07 | 938.35 | 937.62 | 936.89 | 936.16 | 935.42 | 934.69 | 933.95 | 933.22 | 932.49 |
| 54              | 937.11 | 936.38 | 935.65 | 934.91 | 934.18 | 933.44 | 932.69 | 931.95 | 931.22 | 930.49 |
| 55              | 935.12 | 934.38 | 933.64 | 932.90 | 932.16 | 931.42 | 930.67 | 929.92 | 929.18 | 928.44 |
| 56              | 933.09 | 932.35 | 931.61 | 930.86 | 930.11 | 929.36 | 928.61 | 927.86 | 927.12 | 926.37 |
| 57              | 931.03 | 930.28 | 929.54 | 928.79 | 928.04 | 927.28 | 926.53 | 925.77 | 925.02 | 924.27 |
| 58              | 928.94 | 928.19 | 927.44 | 926.69 | 925.93 | 925.17 | 924.41 | 923.65 | 922.89 | 922.14 |
| 59              | 926.82 | 926.07 | 925.31 | 924.56 | 923.80 | 923.03 | 922.27 | 921.51 | 920.75 | 920.00 |
| 60              | 924.68 | 923.92 | 923.16 | 922.40 | 921.63 | 920.87 | 920.10 | 919.33 | 918.57 | 917.80 |
| 61              | 922.50 | 921.74 | 920.98 | 920.21 | 919.45 | 918.68 | 917.91 | 917.13 | 916.37 | 915.60 |
| 62              | 920.30 | 919.54 | 918.77 | 918.00 | 917.23 | 916.46 | 915.68 | 914.91 | 914.14 | 913.37 |
| 63              | 918.07 | 917.31 | 916.54 | 915.76 | 914.99 | 914.22 | 913.44 | 912.66 | 911.89 | 911.12 |
| 64              | 915.82 | 915.05 | 914.28 | 913.50 | 912.72 | 911.95 | 911.16 | 910.38 | 909.60 | 908.83 |
| 65              | 913.54 | 912.77 | 911.99 | 911.21 | 910.43 | 909.65 | 908.87 | 908.08 | 907.30 | 906.52 |
| 66              | 911.24 | 910.46 | 909.68 | 908.90 | 908.11 | 907.33 | 906.54 | 905.75 | 904.97 | 904.18 |
| 67              | 908.91 | 908.12 | 907.34 | 906.56 | 905.77 | 904.98 | 904.19 | 903.40 | 902.61 | 901.82 |
| 68              | 906.55 | 905.76 | 904.98 | 904.19 | 903.40 | 902.61 | 901.81 | 901.02 | 900.23 | 899.44 |
| 69              | 904.16 | 903.38 | 902.59 | 901.80 | 901.00 | 900.21 | 899.41 | 898.61 | 897.82 | 897.02 |
| 70              | 901.75 | 900.96 | 900.17 | 899.37 | 898.58 | 897.78 | 896.98 | 896.18 | 895.38 | 894.58 |
| 71              | 899.31 | 898.52 | 897.72 | 896.92 | 896.13 | 895.32 | 894.52 | 893.72 | 892.92 | 892.12 |
| 72              | 896.84 | 896.04 | 895.25 | 894.45 | 893.64 | 892.84 | 892.04 | 891.23 | 890.43 | 889.63 |
| 73              | 894.34 | 893.54 | 892.74 | 891.94 | 891.13 | 890.33 | 889.52 | 888.71 | 887.91 | 887.11 |
| 74              | 891.81 | 891.01 | 890.21 | 889.40 | 888.59 | 887.79 | 886.97 | 886.16 | 885.36 | 884.55 |
| 75              | 889.25 | 888.45 | 887.64 | 886.83 | 886.02 | 885.21 | 884.40 | 883.58 | 882.78 | 881.97 |
| 76              | 886.66 | 885.86 | 885.05 | 884.24 | 883.42 | 882.61 | 881.79 | 880.98 | 880.17 | 879.36 |
| 77              | 884.04 | 883.23 | 882.42 | 881.61 | 880.79 | 879.97 | 879.16 | 878.33 | 877.52 | 876.71 |
| 78              | 881.38 | 880.57 | 879.76 | 878.94 | 878.13 | 877.31 | 876.48 | 875.66 | 874.85 | 874.04 |
| 79              | 878.69 | 877.88 | 877.06 | 876.25 | 875.43 | 874.60 | 873.78 | 872.96 | 872.15 | 871.34 |
| 80              | 875.97 | 875.15 | 874.33 | 873.51 | 872.69 | 871.87 | 871.04 | 870.21 | 869.39 | 868.57 |
| 81              | 873.21 | 872.39 | 871.57 | 870.74 | 869.92 | 869.09 | 868.27 | 867.44 | 866.62 | 865.79 |
| 82              | 870.41 | 869.59 | 868.76 | 867.94 | 867.11 | 866.28 | 865.45 | 864.62 | 863.79 | 862.97 |
| 83              | 867.57 | 866.74 | 865.92 | 865.09 | 864.26 | 863.43 | 862.60 | 861.76 | 860.94 | 860.11 |
| 84              | 864.68 | 863.86 | 863.03 | 862.20 | 861.37 | 860.53 | 859.70 | 858.86 | 858.03 | 857.20 |
| 85              | 861.75 | 860.92 | 860.09 | 859.26 | 858.43 | 857.59 | 856.76 | 855.92 | 855.09 | 854.26 |
| 86              | 858.77 | 857.94 | 857.10 | 856.27 | 855.44 | 854.60 | 853.76 | 852.92 | 852.09 | 851.26 |
| 87              | 855.73 | 854.90 | 854.06 | 853.23 | 852.39 | 851.55 | 850.71 | 849.87 | 849.04 | 848.20 |
| 88              | 852.63 | 851.79 | 850.96 | 850.12 | 849.28 | 848.44 | 847.60 | 846.76 | 845.92 | 845.08 |
| 89              | 849.46 | 848.62 | 847.78 | 846.95 | 846.11 | 845.26 | 844.42 | 843.58 | 842.74 | 841.90 |
| 90              | 846.21 | 845.38 | 844.54 | 843.70 | 842.85 | 842.01 | 841.17 | 840.32 | 839.48 | 838.64 |
| 91              | 842.88 | 842.04 | 841.20 | 840.36 | 839.52 | 838.67 | 837.83 | 836.98 | 836.14 | 835.30 |
| 92              | 839.45 | 838.61 | 837.77 | 836.93 | 836.09 | 835.24 | 834.39 | 833.55 | 832.71 | 831.87 |
| 93              | 835.92 | 835.08 | 834.23 | 833.39 | 832.54 | 831.70 | 830.85 | 830.00 | 829.16 | 828.32 |
| 94              | 832.26 | 831.42 | 830.57 | 829.73 | 828.88 | 828.04 | 827.19 | 826.34 | 825.50 | 824.66 |
| 95              | 828.45 | 827.61 | 826.77 | 825.93 | 825.08 | 824.24 | 823.39 | 822.54 | 821.70 | 820.86 |
| 96              | 824.49 | 823.65 | 822.81 | 821.96 | 821.12 | 820.27 | 819.42 | 818.58 | 817.73 | 816.89 |
| 97              | 820.33 | 819.49 | 818.65 | 817.81 | 816.96 | 816.12 | 815.27 | 814.42 | 813.58 | 812.73 |
| 98              | 815.95 | 815.11 | 814.26 | 813.42 | 812.58 | 811.73 | 810.88 | 810.04 | 809.20 | 808.35 |
| 99              | 811.27 | 810.43 | 809.59 | 808.74 | 807.90 | 807.05 | 806.21 | 805.36 | 804.52 | 803.67 |
| 100             | 806.22 | 805.37 | 804.53 | 803.68 | 802.84 | 801.99 | 801.14 | 800.30 | 799.45 | 798.61 |



| $q \setminus t$ | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0               | 999.70 | 999.60 | 999.49 | 999.37 | 999.24 | 999.10 | 998.94 | 998.77 | 998.59 |
| 1               | 998.18 | 998.09 | 997.98 | 997.86 | 997.73 | 997.59 | 997.43 | 997.26 | 997.08 |
| 2               | 996.72 | 996.62 | 996.52 | 996.40 | 996.27 | 996.12 | 995.97 | 995.80 | 995.62 |
| 3               | 995.30 | 995.21 | 995.10 | 994.98 | 994.85 | 994.70 | 994.55 | 994.38 | 994.20 |
| 4               | 993.93 | 993.84 | 993.73 | 993.60 | 993.47 | 993.32 | 993.16 | 992.99 | 992.81 |
| 5               | 992.61 | 992.51 | 992.39 | 992.27 | 992.13 | 991.98 | 991.82 | 991.64 | 991.46 |
| 6               | 991.32 | 991.22 | 991.10 | 990.97 | 990.83 | 990.67 | 990.51 | 990.33 | 990.15 |
| 7               | 990.08 | 989.97 | 989.84 | 989.71 | 989.56 | 989.40 | 989.23 | 989.05 | 988.87 |
| 8               | 988.87 | 988.75 | 988.62 | 988.48 | 988.33 | 988.16 | 987.99 | 987.80 | 987.62 |
| 9               | 987.70 | 987.57 | 987.44 | 987.29 | 987.13 | 986.96 | 986.77 | 986.58 | 986.39 |
| 10              | 986.56 | 986.43 | 986.29 | 986.13 | 985.96 | 985.78 | 985.59 | 985.39 | 985.20 |
| 11              | 985.46 | 985.32 | 985.17 | 985.00 | 984.82 | 984.64 | 984.43 | 984.22 | 984.02 |
| 12              | 984.39 | 984.24 | 984.08 | 983.90 | 983.71 | 983.52 | 983.31 | 983.08 | 982.87 |
| 13              | 983.35 | 983.19 | 983.02 | 982.83 | 982.63 | 982.42 | 982.20 | 981.97 | 981.74 |
| 14              | 982.34 | 982.17 | 981.98 | 981.78 | 981.57 | 981.35 | 981.12 | 980.87 | 980.64 |
| 15              | 981.35 | 981.16 | 980.97 | 980.75 | 980.53 | 980.30 | 980.05 | 979.80 | 979.55 |
| 16              | 980.39 | 980.19 | 979.97 | 979.75 | 979.51 | 979.26 | 979.01 | 978.74 | 978.48 |
| 17              | 979.44 | 979.22 | 979.00 | 978.76 | 978.51 | 978.24 | 977.97 | 977.69 | 977.41 |
| 18              | 978.51 | 978.28 | 978.03 | 977.78 | 977.51 | 977.24 | 976.95 | 976.65 | 976.35 |
| 19              | 977.59 | 977.34 | 977.08 | 976.81 | 976.53 | 976.23 | 975.93 | 975.62 | 975.30 |
| 20              | 976.68 | 976.41 | 976.13 | 975.84 | 975.55 | 975.24 | 974.92 | 974.59 | 974.25 |
| 21              | 975.77 | 975.48 | 975.19 | 974.88 | 974.57 | 974.24 | 973.91 | 973.57 | 973.22 |
| 22              | 974.86 | 974.56 | 974.24 | 973.92 | 973.59 | 973.24 | 972.89 | 972.53 | 972.17 |
| 23              | 973.95 | 973.62 | 973.29 | 972.95 | 972.60 | 972.24 | 971.87 | 971.49 | 971.11 |
| 24              | 973.03 | 972.68 | 972.33 | 971.97 | 971.60 | 971.22 | 970.84 | 970.44 | 970.04 |
| 25              | 972.09 | 971.73 | 971.36 | 970.98 | 970.59 | 970.20 | 969.79 | 969.38 | 968.96 |
| 26              | 971.14 | 970.76 | 970.37 | 969.97 | 969.57 | 969.15 | 968.73 | 968.30 | 967.87 |
| 27              | 970.18 | 969.77 | 969.36 | 968.95 | 968.52 | 968.09 | 967.65 | 967.20 | 966.75 |
| 28              | 969.18 | 968.76 | 968.33 | 967.89 | 967.45 | 967.00 | 966.54 | 966.08 | 965.62 |
| 29              | 968.16 | 967.72 | 967.27 | 966.82 | 966.36 | 965.89 | 965.41 | 964.93 | 964.45 |
| 30              | 967.12 | 966.65 | 966.19 | 965.71 | 965.23 | 964.74 | 964.25 | 963.75 | 963.25 |
| 31              | 966.04 | 965.56 | 965.07 | 964.58 | 964.08 | 963.57 | 963.06 | 962.54 | 962.02 |
| 32              | 964.92 | 964.42 | 963.92 | 963.40 | 962.89 | 962.36 | 961.84 | 961.30 | 960.76 |
| 33              | 963.77 | 963.25 | 962.73 | 962.20 | 961.66 | 961.12 | 960.58 | 960.03 | 959.48 |
| 34              | 962.58 | 962.04 | 961.50 | 960.95 | 960.40 | 959.84 | 959.28 | 958.71 | 958.14 |
| 35              | 961.34 | 960.79 | 960.23 | 959.67 | 959.10 | 958.53 | 957.95 | 957.37 | 956.78 |
| 36              | 960.07 | 959.50 | 958.92 | 958.34 | 957.76 | 957.17 | 956.58 | 955.98 | 955.38 |
| 37              | 958.75 | 958.16 | 957.57 | 956.97 | 956.37 | 955.77 | 955.16 | 954.55 | 953.94 |
| 38              | 957.38 | 956.78 | 956.17 | 955.56 | 954.95 | 954.33 | 953.71 | 953.08 | 952.45 |
| 39              | 955.97 | 955.36 | 954.74 | 954.11 | 953.48 | 952.85 | 952.22 | 951.58 | 950.94 |
| 40              | 954.52 | 953.89 | 953.25 | 952.62 | 951.97 | 951.33 | 950.68 | 950.03 | 949.38 |
| 41              | 953.02 | 952.37 | 951.73 | 951.08 | 950.42 | 949.76 | 949.10 | 948.44 | 947.78 |
| 42              | 951.47 | 950.81 | 950.16 | 949.49 | 948.83 | 948.16 | 947.48 | 946.81 | 946.14 |
| 43              | 949.88 | 949.21 | 948.54 | 947.87 | 947.19 | 946.51 | 945.83 | 945.14 | 944.45 |
| 44              | 948.25 | 947.57 | 946.88 | 946.20 | 945.51 | 944.82 | 944.13 | 943.43 | 942.73 |
| 45              | 946.57 | 945.88 | 945.19 | 944.49 | 943.79 | 943.09 | 942.39 | 941.68 | 940.97 |
| 46              | 944.85 | 944.15 | 943.45 | 942.74 | 942.04 | 941.32 | 940.61 | 939.90 | 939.19 |
| 47              | 943.08 | 942.38 | 941.67 | 940.95 | 940.24 | 939.52 | 938.80 | 938.07 | 937.35 |
| 48              | 941.28 | 940.57 | 939.85 | 939.13 | 938.40 | 937.68 | 936.95 | 936.22 | 935.49 |
| 49              | 939.44 | 938.72 | 937.99 | 937.26 | 936.53 | 935.80 | 935.06 | 934.32 | 933.58 |
| 50              | 937.56 | 936.83 | 936.10 | 935.36 | 934.63 | 933.89 | 933.14 | 932.40 | 931.65 |

| $q \backslash t$ | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 50               | 937,56 | 936,83 | 936,10 | 935,36 | 934,63 | 933,89 | 933,14 | 932,40 |
| 51               | 935,65 | 934,91 | 934,17 | 933,43 | 932,69 | 931,94 | 931,19 | 930,44 |
| 52               | 933,70 | 932,96 | 932,21 | 931,46 | 930,71 | 929,96 | 929,20 | 928,45 |
| 53               | 931,72 | 930,97 | 930,22 | 929,47 | 928,71 | 927,95 | 927,19 | 926,43 |
| 54               | 929,70 | 928,95 | 928,19 | 927,44 | 926,67 | 925,91 | 925,14 | 924,38 |
| 55               | 927,66 | 926,90 | 926,14 | 925,38 | 924,61 | 923,84 | 923,07 | 922,30 |
| 56               | 925,59 | 924,82 | 924,06 | 923,29 | 922,52 | 921,75 | 920,97 | 920,19 |
| 57               | 923,48 | 922,72 | 921,95 | 921,17 | 920,40 | 919,62 | 918,84 | 918,06 |
| 58               | 921,35 | 920,58 | 919,81 | 919,03 | 918,25 | 917,47 | 916,69 | 915,90 |
| 59               | 919,19 | 918,42 | 917,64 | 916,86 | 916,08 | 915,30 | 914,51 | 913,72 |
| 60               | 917,01 | 916,23 | 915,45 | 914,67 | 913,88 | 913,09 | 912,30 | 911,51 |
| 61               | 914,80 | 914,02 | 913,23 | 912,45 | 911,66 | 910,87 | 910,07 | 909,28 |
| 62               | 912,57 | 911,78 | 910,99 | 910,20 | 909,41 | 908,61 | 907,82 | 907,02 |
| 63               | 910,31 | 909,52 | 908,73 | 907,93 | 907,14 | 906,34 | 905,54 | 904,73 |
| 64               | 908,02 | 907,23 | 906,43 | 905,64 | 904,84 | 904,04 | 903,23 | 902,43 |
| 65               | 905,71 | 904,91 | 904,12 | 903,32 | 902,51 | 901,71 | 900,90 | 900,09 |
| 66               | 903,37 | 902,57 | 901,77 | 900,97 | 900,16 | 899,36 | 898,55 | 897,74 |
| 67               | 901,01 | 900,21 | 899,40 | 898,60 | 897,79 | 896,98 | 896,17 | 895,35 |
| 68               | 898,62 | 897,82 | 897,01 | 896,20 | 895,39 | 894,58 | 893,76 | 892,94 |
| 69               | 896,20 | 895,40 | 894,59 | 893,78 | 892,96 | 892,15 | 891,33 | 890,51 |
| 70               | 893,76 | 892,95 | 892,14 | 891,33 | 890,51 | 889,69 | 888,87 | 888,05 |
| 71               | 891,29 | 890,48 | 889,66 | 888,85 | 888,03 | 887,21 | 886,38 | 885,56 |
| 72               | 888,79 | 887,98 | 887,16 | 886,34 | 885,52 | 884,69 | 883,87 | 883,04 |
| 73               | 886,27 | 885,45 | 884,63 | 883,81 | 882,98 | 882,15 | 881,33 | 880,49 |
| 74               | 883,71 | 882,89 | 882,07 | 881,24 | 880,41 | 879,59 | 878,75 | 877,92 |
| 75               | 881,13 | 880,30 | 879,48 | 878,65 | 877,82 | 876,99 | 876,15 | 875,32 |
| 76               | 878,51 | 877,68 | 876,85 | 876,02 | 875,19 | 874,36 | 873,52 | 872,68 |
| 77               | 875,86 | 875,03 | 874,20 | 873,37 | 872,53 | 871,70 | 870,86 | 870,02 |
| 78               | 873,18 | 872,35 | 871,52 | 870,68 | 869,84 | 869,00 | 868,16 | 867,32 |
| 79               | 870,47 | 869,63 | 868,80 | 867,96 | 867,12 | 866,28 | 865,44 | 864,59 |
| 80               | 867,72 | 866,88 | 866,05 | 865,21 | 864,36 | 863,52 | 862,67 | 861,83 |
| 81               | 864,93 | 864,10 | 863,26 | 862,41 | 861,57 | 860,72 | 859,88 | 859,03 |
| 82               | 862,11 | 861,27 | 860,43 | 859,59 | 858,74 | 857,89 | 857,04 | 856,19 |
| 83               | 859,25 | 858,41 | 857,56 | 856,72 | 855,87 | 855,02 | 854,17 | 853,32 |
| 84               | 856,34 | 855,50 | 854,65 | 853,81 | 852,96 | 852,11 | 851,25 | 850,40 |
| 85               | 853,39 | 852,55 | 851,70 | 850,85 | 850,00 | 849,15 | 848,29 | 847,44 |
| 86               | 850,39 | 849,54 | 848,70 | 847,84 | 846,99 | 846,14 | 845,28 | 844,42 |
| 87               | 847,33 | 846,49 | 845,64 | 844,78 | 843,93 | 843,07 | 842,22 | 841,36 |
| 88               | 844,22 | 843,37 | 842,52 | 841,66 | 840,81 | 839,95 | 839,09 | 838,23 |
| 89               | 841,03 | 840,18 | 839,33 | 838,48 | 837,62 | 836,76 | 835,90 | 835,04 |
| 90               | 837,77 | 836,92 | 836,07 | 835,21 | 834,36 | 833,50 | 832,64 | 831,78 |
| 91               | 834,43 | 833,58 | 832,73 | 831,87 | 831,01 | 830,15 | 829,29 | 828,43 |
| 92               | 830,99 | 830,14 | 829,29 | 828,43 | 827,57 | 826,71 | 825,85 | 824,99 |
| 93               | 827,45 | 826,60 | 825,74 | 824,89 | 824,03 | 823,17 | 822,31 | 821,44 |
| 94               | 823,79 | 822,93 | 822,08 | 821,22 | 820,36 | 819,50 | 818,64 | 817,78 |
| 95               | 819,98 | 819,13 | 818,27 | 817,42 | 816,56 | 815,70 | 814,84 | 813,97 |
| 96               | 816,02 | 815,17 | 814,31 | 813,45 | 812,59 | 811,73 | 810,87 | 810,01 |
| 97               | 811,87 | 811,01 | 810,16 | 809,30 | 808,44 | 807,58 | 806,72 | 805,86 |
| 98               | 807,48 | 806,63 | 805,77 | 804,92 | 804,06 | 803,20 | 802,34 | 801,48 |
| 99               | 802,81 | 801,96 | 801,11 | 800,25 | 799,40 | 798,54 | 797,68 | 796,83 |
| 100              | 797,76 | 796,91 | 796,06 | 795,21 | 794,36 | 793,51 | 792,65 | 791,80 |



| $q \setminus l$ | 20     | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0               | 998,20 | 997,99 | 997,77 | 997,54 | 997,29 | 997,04 | 996,78 | 996,51 | 996,24 |
| 1               | 996,70 | 996,49 | 996,26 | 996,03 | 995,79 | 995,54 | 995,28 | 995,01 | 994,74 |
| 2               | 995,23 | 995,02 | 994,80 | 994,57 | 994,32 | 994,07 | 993,81 | 993,54 | 993,27 |
| 3               | 993,81 | 993,59 | 993,37 | 993,14 | 992,89 | 992,64 | 992,37 | 992,10 | 991,83 |
| 4               | 992,41 | 992,20 | 991,97 | 991,74 | 991,49 | 991,23 | 990,97 | 990,69 | 990,42 |
| 5               | 991,06 | 990,84 | 990,61 | 990,37 | 990,12 | 989,86 | 989,59 | 989,31 | 989,04 |
| 6               | 989,73 | 989,51 | 989,27 | 989,03 | 988,77 | 988,51 | 988,24 | 987,95 | 987,68 |
| 7               | 988,43 | 988,20 | 987,97 | 987,72 | 987,46 | 987,19 | 986,91 | 986,62 | 986,34 |
| 8               | 987,16 | 986,93 | 986,69 | 986,43 | 986,17 | 985,89 | 985,61 | 985,32 | 985,04 |
| 9               | 985,92 | 985,68 | 985,43 | 985,17 | 984,90 | 984,62 | 984,33 | 984,03 | 983,74 |
| 10              | 984,71 | 984,46 | 984,21 | 983,94 | 983,66 | 983,37 | 983,08 | 982,77 | 982,48 |
| 11              | 983,52 | 983,27 | 983,00 | 982,73 | 982,44 | 982,14 | 981,84 | 981,53 | 981,23 |
| 12              | 982,35 | 982,09 | 981,82 | 981,53 | 981,24 | 980,93 | 980,62 | 980,30 | 979,99 |
| 13              | 981,21 | 980,94 | 980,65 | 980,36 | 980,05 | 979,74 | 979,42 | 979,09 | 978,77 |
| 14              | 980,08 | 979,80 | 979,50 | 979,20 | 978,88 | 978,56 | 978,23 | 977,89 | 977,56 |
| 15              | 978,97 | 978,67 | 978,37 | 978,05 | 977,73 | 977,39 | 977,05 | 976,70 | 976,35 |
| 16              | 977,87 | 977,56 | 977,25 | 976,92 | 976,58 | 976,24 | 975,88 | 975,52 | 975,16 |
| 17              | 976,79 | 976,46 | 976,13 | 975,79 | 975,44 | 975,09 | 974,72 | 974,34 | 973,97 |
| 18              | 975,71 | 975,37 | 975,03 | 974,67 | 974,31 | 973,94 | 973,56 | 973,17 | 972,78 |
| 19              | 974,63 | 974,28 | 973,92 | 973,56 | 973,18 | 972,80 | 972,40 | 972,00 | 971,60 |
| 20              | 973,56 | 973,19 | 972,82 | 972,44 | 972,05 | 971,65 | 971,24 | 970,83 | 970,42 |
| 21              | 972,48 | 972,10 | 971,72 | 971,32 | 970,91 | 970,50 | 970,08 | 969,65 | 969,23 |
| 22              | 971,40 | 971,01 | 970,60 | 970,19 | 969,77 | 969,35 | 968,91 | 968,47 | 968,03 |
| 23              | 970,31 | 969,90 | 969,48 | 969,06 | 968,62 | 968,18 | 967,73 | 967,27 | 966,82 |
| 24              | 969,21 | 968,79 | 968,35 | 967,91 | 967,46 | 967,00 | 966,53 | 966,06 | 965,60 |
| 25              | 968,10 | 967,65 | 967,20 | 966,75 | 966,28 | 965,81 | 965,32 | 964,84 | 964,36 |
| 26              | 966,97 | 966,51 | 966,04 | 965,56 | 965,08 | 964,59 | 964,10 | 963,59 | 963,09 |
| 27              | 965,81 | 965,34 | 964,85 | 964,36 | 963,87 | 963,36 | 962,85 | 962,33 | 961,81 |
| 28              | 964,64 | 964,15 | 963,65 | 963,14 | 962,63 | 962,10 | 961,58 | 961,04 | 960,51 |
| 29              | 963,44 | 962,93 | 962,41 | 961,89 | 961,36 | 960,82 | 960,28 | 959,73 | 959,18 |
| 30              | 962,21 | 961,68 | 961,15 | 960,61 | 960,07 | 959,52 | 958,96 | 958,40 | 957,84 |
| 31              | 960,95 | 960,41 | 959,86 | 959,31 | 958,75 | 958,18 | 957,61 | 957,03 | 956,46 |
| 32              | 959,66 | 959,10 | 958,54 | 957,97 | 957,40 | 956,82 | 956,23 | 955,64 | 955,05 |
| 33              | 958,34 | 957,77 | 957,19 | 956,60 | 956,01 | 955,42 | 954,82 | 954,21 | 953,60 |
| 34              | 956,98 | 956,39 | 955,80 | 955,20 | 954,60 | 953,99 | 953,37 | 952,75 | 952,12 |
| 35              | 955,59 | 954,98 | 954,38 | 953,76 | 953,14 | 952,52 | 951,89 | 951,26 | 950,62 |
| 36              | 954,15 | 953,54 | 952,92 | 952,29 | 951,66 | 951,02 | 950,38 | 949,74 | 949,09 |
| 37              | 952,69 | 952,05 | 951,42 | 950,78 | 950,14 | 949,49 | 948,83 | 948,18 | 947,52 |
| 38              | 951,18 | 950,53 | 949,89 | 949,23 | 948,58 | 947,92 | 947,25 | 946,58 | 945,91 |
| 39              | 949,63 | 948,97 | 948,31 | 947,65 | 946,98 | 946,31 | 945,63 | 944,95 | 944,27 |
| 40              | 948,05 | 947,38 | 946,70 | 946,03 | 945,35 | 944,67 | 943,98 | 943,29 | 942,60 |
| 41              | 946,42 | 945,74 | 945,06 | 944,37 | 943,68 | 942,99 | 942,29 | 941,59 | 940,89 |
| 42              | 944,76 | 944,07 | 943,37 | 942,68 | 941,98 | 941,27 | 940,56 | 939,85 | 939,14 |
| 43              | 943,06 | 942,36 | 941,65 | 940,94 | 940,23 | 939,52 | 938,80 | 938,08 | 937,36 |
| 44              | 941,32 | 940,61 | 939,89 | 939,18 | 938,46 | 937,74 | 937,01 | 936,28 | 935,55 |
| 45              | 939,54 | 938,82 | 938,10 | 937,38 | 936,65 | 935,92 | 935,18 | 934,44 | 933,70 |
| 46              | 937,73 | 937,00 | 936,27 | 935,54 | 934,80 | 934,06 | 933,32 | 932,58 | 931,83 |
| 47              | 935,88 | 935,15 | 934,41 | 933,67 | 932,92 | 932,18 | 931,43 | 930,68 | 929,93 |
| 48              | 934,00 | 933,26 | 932,51 | 931,77 | 931,01 | 930,26 | 929,50 | 928,74 | 928,00 |
| 49              | 932,09 | 931,34 | 930,59 | 929,83 | 929,07 | 928,31 | 927,55 | 926,78 | 926,03 |
| 50              | 930,14 | 929,39 | 928,63 | 927,86 | 927,10 | 926,33 | 925,56 | 924,79 | 924,03 |

| $q \setminus t$ | 20     | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 50              | 930,14 | 929,39 | 928,63 | 927,86 | 927,10 | 926,33 | 925,56 | 924,79 |
| 51              | 928,16 | 927,40 | 926,64 | 925,87 | 925,10 | 924,33 | 923,55 | 922,77 |
| 52              | 926,16 | 925,39 | 924,62 | 923,84 | 923,07 | 922,29 | 921,51 | 920,73 |
| 53              | 924,12 | 923,35 | 922,57 | 921,79 | 921,01 | 920,23 | 919,44 | 918,65 |
| 54              | 922,06 | 921,28 | 920,50 | 919,71 | 918,93 | 918,14 | 917,35 | 916,56 |
| 55              | 919,96 | 919,18 | 918,39 | 917,61 | 916,82 | 916,02 | 915,23 | 914,43 |
| 56              | 917,84 | 917,06 | 916,27 | 915,47 | 914,68 | 913,88 | 913,08 | 912,28 |
| 57              | 915,70 | 914,91 | 914,11 | 913,32 | 912,52 | 911,72 | 910,91 | 910,11 |
| 58              | 913,53 | 912,73 | 911,94 | 911,13 | 910,33 | 909,53 | 908,72 | 907,91 |
| 59              | 911,33 | 910,53 | 909,73 | 908,93 | 908,12 | 907,31 | 906,50 | 905,69 |
| 60              | 909,11 | 908,31 | 907,51 | 906,70 | 905,89 | 905,08 | 904,26 | 903,44 |
| 61              | 906,87 | 906,06 | 905,26 | 904,44 | 903,63 | 902,81 | 902,00 | 901,17 |
| 62              | 904,60 | 903,79 | 902,98 | 902,17 | 901,35 | 900,53 | 899,71 | 898,88 |
| 63              | 902,31 | 901,50 | 900,68 | 899,86 | 899,04 | 898,22 | 897,40 | 896,57 |
| 64              | 899,99 | 899,18 | 898,36 | 897,54 | 896,71 | 895,89 | 895,06 | 894,23 |
| 65              | 897,65 | 896,83 | 896,01 | 895,19 | 894,36 | 893,53 | 892,70 | 891,87 |
| 66              | 895,28 | 894,46 | 893,64 | 892,81 | 891,98 | 891,15 | 890,32 | 889,48 |
| 67              | 892,89 | 892,07 | 891,24 | 890,41 | 889,58 | 888,75 | 887,91 | 887,07 |
| 68              | 890,48 | 889,65 | 888,82 | 887,99 | 887,15 | 886,31 | 885,47 | 884,63 |
| 69              | 888,03 | 887,20 | 886,37 | 885,53 | 884,70 | 883,86 | 883,02 | 882,17 |
| 70              | 885,56 | 884,73 | 883,89 | 883,06 | 882,22 | 881,37 | 880,53 | 879,68 |
| 71              | 883,06 | 882,23 | 881,39 | 880,55 | 879,71 | 878,86 | 878,02 | 877,17 |
| 72              | 880,54 | 879,70 | 878,86 | 878,02 | 877,17 | 876,33 | 875,48 | 874,63 |
| 73              | 877,99 | 877,15 | 876,30 | 875,46 | 874,61 | 873,76 | 872,91 | 872,06 |
| 74              | 875,40 | 874,56 | 873,72 | 872,87 | 872,02 | 871,17 | 870,31 | 869,46 |
| 75              | 872,79 | 871,95 | 871,10 | 870,25 | 869,40 | 868,55 | 867,69 | 866,83 |
| 76              | 870,15 | 869,30 | 868,45 | 867,60 | 866,75 | 865,89 | 865,04 | 864,18 |
| 77              | 867,48 | 866,63 | 865,78 | 864,92 | 864,07 | 863,21 | 862,35 | 861,49 |
| 78              | 864,78 | 863,92 | 863,07 | 862,21 | 861,36 | 860,50 | 859,63 | 858,77 |
| 79              | 862,04 | 861,19 | 860,33 | 859,47 | 858,61 | 857,75 | 856,89 | 856,02 |
| 80              | 859,27 | 858,41 | 857,56 | 856,70 | 855,83 | 854,97 | 854,10 | 853,24 |
| 81              | 856,46 | 855,61 | 854,75 | 853,88 | 853,02 | 852,16 | 851,29 | 850,42 |
| 82              | 853,62 | 852,76 | 851,90 | 851,04 | 850,17 | 849,30 | 848,43 | 847,56 |
| 83              | 850,74 | 849,88 | 849,02 | 848,15 | 847,28 | 846,42 | 845,54 | 844,67 |
| 84              | 847,82 | 846,96 | 846,09 | 845,22 | 844,36 | 843,48 | 842,61 | 841,74 |
| 85              | 844,85 | 843,99 | 843,12 | 842,25 | 841,38 | 840,51 | 839,64 | 838,76 |
| 86              | 841,84 | 840,97 | 840,10 | 839,23 | 838,36 | 837,49 | 836,61 | 835,74 |
| 87              | 838,77 | 837,90 | 837,03 | 836,16 | 835,29 | 834,41 | 833,54 | 832,66 |
| 88              | 835,64 | 834,77 | 833,90 | 833,03 | 832,16 | 831,28 | 830,41 | 829,53 |
| 89              | 832,45 | 831,58 | 830,71 | 829,84 | 828,96 | 828,09 | 827,21 | 826,33 |
| 90              | 829,18 | 828,31 | 827,44 | 826,57 | 825,70 | 824,82 | 823,94 | 823,06 |
| 91              | 825,83 | 824,96 | 824,09 | 823,22 | 822,35 | 821,47 | 820,59 | 819,71 |
| 92              | 822,39 | 821,52 | 820,65 | 819,78 | 818,91 | 818,03 | 817,16 | 816,28 |
| 93              | 818,85 | 817,98 | 817,11 | 816,24 | 815,36 | 814,49 | 813,61 | 812,74 |
| 94              | 815,18 | 814,31 | 813,45 | 812,57 | 811,70 | 810,83 | 809,96 | 809,08 |
| 95              | 811,38 | 810,51 | 809,65 | 808,78 | 807,91 | 807,03 | 806,16 | 805,29 |
| 96              | 807,42 | 806,55 | 805,69 | 804,82 | 803,95 | 803,08 | 802,21 | 801,34 |
| 97              | 803,27 | 802,41 | 801,54 | 800,68 | 799,81 | 798,94 | 798,08 | 797,21 |
| 98              | 798,90 | 798,04 | 797,17 | 796,31 | 795,45 | 794,58 | 793,72 | 792,85 |
| 99              | 794,25 | 793,39 | 792,53 | 791,67 | 790,81 | 789,95 | 789,08 | 788,22 |
| 100             | 789,24 | 788,38 | 787,53 | 786,67 | 785,81 | 784,95 | 784,09 | 783,23 |



| $q \setminus t$ | 30     | 31     | 32     | 33     | 34     | 35     | 36     | 37     |   |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|
| 0               | 995,45 | 995,34 | 995,02 | 994,70 | 994,37 | 994,03 | 993,68 | 993,33 | 9 |
| 1               | 994,14 | 993,83 | 993,51 | 993,18 | 992,85 | 992,50 | 992,15 | 991,79 | 9 |
| 2               | 992,66 | 992,35 | 992,03 | 991,70 | 991,36 | 991,02 | 990,66 | 990,30 | 9 |
| 3               | 991,21 | 990,90 | 990,58 | 990,25 | 989,91 | 989,56 | 989,20 | 988,83 | 9 |
| 4               | 989,80 | 989,48 | 989,16 | 988,82 | 988,48 | 988,13 | 987,77 | 987,40 | 9 |
| 5               | 988,41 | 988,09 | 987,76 | 987,42 | 987,08 | 986,72 | 986,36 | 985,99 | 9 |
| 6               | 987,04 | 986,72 | 986,39 | 986,05 | 985,70 | 985,34 | 984,97 | 984,60 | 9 |
| 7               | 985,70 | 985,37 | 985,04 | 984,69 | 984,34 | 983,98 | 983,61 | 983,23 | 9 |
| 8               | 984,38 | 984,05 | 983,71 | 983,36 | 983,00 | 982,64 | 982,26 | 981,88 | 9 |
| 9               | 983,08 | 982,74 | 982,40 | 982,04 | 981,68 | 981,31 | 980,93 | 980,55 | 9 |
| 10              | 981,79 | 981,45 | 981,10 | 980,74 | 980,37 | 980,00 | 979,62 | 979,22 | 9 |
| 11              | 980,53 | 980,18 | 979,82 | 979,46 | 979,08 | 978,70 | 978,31 | 977,91 | 9 |
| 12              | 979,28 | 978,92 | 978,56 | 978,18 | 977,80 | 977,41 | 977,01 | 976,61 | 9 |
| 13              | 978,04 | 977,67 | 977,30 | 976,92 | 976,53 | 976,13 | 975,73 | 975,32 | 9 |
| 14              | 976,81 | 976,44 | 976,05 | 975,66 | 975,26 | 974,86 | 974,45 | 974,03 | 9 |
| 15              | 975,59 | 975,21 | 974,81 | 974,41 | 974,00 | 973,59 | 973,17 | 972,74 | 9 |
| 16              | 974,38 | 973,98 | 973,58 | 973,17 | 972,75 | 972,32 | 971,89 | 971,45 | 9 |
| 17              | 973,17 | 972,76 | 972,35 | 971,92 | 971,49 | 971,06 | 970,61 | 970,16 | 9 |
| 18              | 971,96 | 971,54 | 971,11 | 970,68 | 970,24 | 969,79 | 969,33 | 968,87 | 9 |
| 19              | 970,75 | 970,32 | 969,88 | 969,43 | 968,98 | 968,52 | 968,05 | 967,57 | 9 |
| 20              | 969,54 | 969,09 | 968,64 | 968,18 | 967,71 | 967,24 | 966,76 | 966,27 | 9 |
| 21              | 968,32 | 967,86 | 967,39 | 966,92 | 966,44 | 965,95 | 965,46 | 964,96 | 9 |
| 22              | 967,09 | 966,62 | 966,14 | 965,65 | 965,15 | 964,65 | 964,15 | 963,63 | 9 |
| 23              | 965,85 | 965,36 | 964,87 | 964,37 | 963,86 | 963,34 | 962,82 | 962,29 | 9 |
| 24              | 964,60 | 964,10 | 963,59 | 963,07 | 962,55 | 962,02 | 961,48 | 960,94 | 9 |
| 25              | 963,33 | 962,81 | 962,29 | 961,76 | 961,22 | 960,68 | 960,13 | 959,57 | 9 |
| 26              | 962,04 | 961,51 | 960,97 | 960,43 | 959,88 | 959,32 | 958,76 | 958,19 | 9 |
| 27              | 960,73 | 960,19 | 959,64 | 959,08 | 958,51 | 957,94 | 957,37 | 956,78 | 9 |
| 28              | 959,40 | 958,84 | 958,28 | 957,71 | 957,13 | 956,54 | 955,95 | 955,36 | 9 |
| 29              | 958,05 | 957,47 | 956,89 | 956,31 | 955,72 | 955,12 | 954,51 | 953,91 | 9 |
| 30              | 956,67 | 956,08 | 955,49 | 954,89 | 954,28 | 953,67 | 953,05 | 952,43 | 9 |
| 31              | 955,26 | 954,66 | 954,05 | 953,44 | 952,82 | 952,20 | 951,57 | 950,93 | 9 |
| 32              | 953,82 | 953,21 | 952,59 | 951,96 | 951,33 | 950,70 | 950,05 | 949,41 | 9 |
| 33              | 952,36 | 951,73 | 951,10 | 950,46 | 949,82 | 949,17 | 948,51 | 947,85 | 9 |
| 34              | 950,86 | 950,22 | 949,58 | 948,92 | 948,27 | 947,61 | 946,94 | 946,27 | 9 |
| 35              | 949,33 | 948,68 | 948,02 | 947,36 | 946,69 | 946,02 | 945,35 | 944,66 | 9 |
| 36              | 947,77 | 947,11 | 946,44 | 945,76 | 945,09 | 944,40 | 943,72 | 943,03 | 9 |
| 37              | 946,18 | 945,50 | 944,82 | 944,14 | 943,45 | 942,76 | 942,06 | 941,36 | 9 |
| 38              | 944,55 | 943,86 | 943,17 | 942,48 | 941,78 | 941,08 | 940,37 | 939,66 | 9 |
| 39              | 942,89 | 942,19 | 941,49 | 940,78 | 940,08 | 939,37 | 938,65 | 937,93 | 9 |
| 40              | 941,19 | 940,48 | 939,77 | 939,06 | 938,34 | 937,62 | 936,90 | 936,17 | 9 |
| 41              | 939,46 | 938,75 | 938,03 | 937,30 | 936,58 | 935,85 | 935,12 | 934,38 | 9 |
| 42              | 937,70 | 936,97 | 936,25 | 935,52 | 934,78 | 934,05 | 933,31 | 932,56 | 9 |
| 43              | 935,90 | 935,17 | 934,44 | 933,70 | 932,96 | 932,21 | 931,46 | 930,71 | 9 |
| 44              | 934,08 | 933,34 | 932,59 | 931,85 | 931,10 | 930,35 | 929,59 | 928,83 | 9 |
| 45              | 932,22 | 931,47 | 930,72 | 929,96 | 929,21 | 928,45 | 927,69 | 926,93 | 9 |
| 46              | 930,33 | 929,57 | 928,81 | 928,05 | 927,29 | 926,53 | 925,76 | 924,99 | 9 |
| 47              | 928,40 | 927,64 | 926,88 | 926,11 | 925,34 | 924,57 | 923,80 | 923,02 | 9 |
| 48              | 926,45 | 925,69 | 924,91 | 924,14 | 923,37 | 922,59 | 921,81 | 921,03 | 9 |
| 49              | 924,47 | 923,70 | 922,92 | 922,14 | 921,36 | 920,58 | 919,79 | 919,01 | 9 |
| 50              | 922,47 | 921,68 | 920,90 | 920,12 | 919,33 | 918,54 | 917,75 | 916,96 | 9 |

| $\rho / t$ | 30     | 31     | 32     | 33     | 34     | 35     | 36     | 37     |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 50         | 922,47 | 921,68 | 920,90 | 920,12 | 919,33 | 918,54 | 917,75 | 916,96 |
| 51         | 920,43 | 919,64 | 918,86 | 918,07 | 917,27 | 916,48 | 915,68 | 914,89 |
| 52         | 918,37 | 917,58 | 916,78 | 915,99 | 915,19 | 914,39 | 913,59 | 912,79 |
| 53         | 916,28 | 915,48 | 914,68 | 913,88 | 913,08 | 912,28 | 911,47 | 910,66 |
| 54         | 914,16 | 913,36 | 912,56 | 911,76 | 910,95 | 910,14 | 909,33 | 908,52 |
| 55         | 912,03 | 911,22 | 910,41 | 909,60 | 908,79 | 907,98 | 907,16 | 906,35 |
| 56         | 909,86 | 909,05 | 908,24 | 907,43 | 906,61 | 905,79 | 904,97 | 904,15 |
| 57         | 907,68 | 906,86 | 906,05 | 905,23 | 904,41 | 903,58 | 902,76 | 901,93 |
| 58         | 905,47 | 904,65 | 903,83 | 903,00 | 902,18 | 901,35 | 900,53 | 899,69 |
| 59         | 903,23 | 902,41 | 901,59 | 900,76 | 899,93 | 899,10 | 898,27 | 897,43 |
| 60         | 900,98 | 900,15 | 899,32 | 898,49 | 897,66 | 896,83 | 895,99 | 895,15 |
| 61         | 898,70 | 897,87 | 897,04 | 896,20 | 895,37 | 894,53 | 893,69 | 892,84 |
| 62         | 896,40 | 895,56 | 894,73 | 893,89 | 893,05 | 892,21 | 891,36 | 890,52 |
| 63         | 894,07 | 893,24 | 892,40 | 891,56 | 890,71 | 889,87 | 889,02 | 888,17 |
| 64         | 891,72 | 890,88 | 890,04 | 889,20 | 888,35 | 887,50 | 886,65 | 885,80 |
| 65         | 889,35 | 888,51 | 887,67 | 886,82 | 885,97 | 885,12 | 884,26 | 883,40 |
| 66         | 886,96 | 886,11 | 885,26 | 884,41 | 883,56 | 882,71 | 881,85 | 880,99 |
| 67         | 884,54 | 883,69 | 882,84 | 881,99 | 881,13 | 880,27 | 879,41 | 878,55 |
| 68         | 882,09 | 881,24 | 880,39 | 879,53 | 878,68 | 877,81 | 876,95 | 876,08 |
| 69         | 879,62 | 878,77 | 877,91 | 877,06 | 876,20 | 875,33 | 874,47 | 873,60 |
| 70         | 877,13 | 876,27 | 875,41 | 874,55 | 873,69 | 872,83 | 871,96 | 871,09 |
| 71         | 874,61 | 873,75 | 872,89 | 872,03 | 871,16 | 870,29 | 869,42 | 868,55 |
| 72         | 872,06 | 871,20 | 870,34 | 869,47 | 868,60 | 867,73 | 866,86 | 865,99 |
| 73         | 869,48 | 868,62 | 867,76 | 866,89 | 866,02 | 865,15 | 864,27 | 863,40 |
| 74         | 866,88 | 866,01 | 865,15 | 864,28 | 863,41 | 862,53 | 861,66 | 860,78 |
| 75         | 864,25 | 863,38 | 862,51 | 861,64 | 860,77 | 859,89 | 859,01 | 858,13 |
| 76         | 861,58 | 860,71 | 859,84 | 858,97 | 858,10 | 857,22 | 856,34 | 855,46 |
| 77         | 858,89 | 858,02 | 857,15 | 856,27 | 855,40 | 854,52 | 853,64 | 852,75 |
| 78         | 856,17 | 855,29 | 854,42 | 853,54 | 852,67 | 851,78 | 850,90 | 850,02 |
| 79         | 853,41 | 852,54 | 851,66 | 850,78 | 849,90 | 849,02 | 848,13 | 847,25 |
| 80         | 850,62 | 849,75 | 848,87 | 847,99 | 847,11 | 846,22 | 845,33 | 844,45 |
| 81         | 847,80 | 846,92 | 846,04 | 845,16 | 844,27 | 843,39 | 842,50 | 841,61 |
| 82         | 844,94 | 844,06 | 843,18 | 842,29 | 841,41 | 840,52 | 839,63 | 838,74 |
| 83         | 842,04 | 841,16 | 840,28 | 839,39 | 838,50 | 837,61 | 836,72 | 835,82 |
| 84         | 839,10 | 838,22 | 837,33 | 836,45 | 835,56 | 834,66 | 833,77 | 832,87 |
| 85         | 836,12 | 835,24 | 834,35 | 833,46 | 832,57 | 831,67 | 830,78 | 829,88 |
| 86         | 833,09 | 832,21 | 831,32 | 830,43 | 829,53 | 828,64 | 827,74 | 826,84 |
| 87         | 830,01 | 829,12 | 828,24 | 827,34 | 826,45 | 825,55 | 824,65 | 823,75 |
| 88         | 826,88 | 825,99 | 825,10 | 824,21 | 823,31 | 822,41 | 821,51 | 820,61 |
| 89         | 823,68 | 822,79 | 821,90 | 821,01 | 820,11 | 819,21 | 818,31 | 817,41 |
| 90         | 820,41 | 819,52 | 818,63 | 817,74 | 816,84 | 815,95 | 815,04 | 814,14 |
| 91         | 817,06 | 816,18 | 815,29 | 814,40 | 813,50 | 812,60 | 811,70 | 810,80 |
| 92         | 813,63 | 812,74 | 811,86 | 810,97 | 810,07 | 809,18 | 808,28 | 807,38 |
| 93         | 810,09 | 809,21 | 808,32 | 807,44 | 806,55 | 805,66 | 804,76 | 803,86 |
| 94         | 806,44 | 805,56 | 804,68 | 803,80 | 802,91 | 802,02 | 801,13 | 800,24 |
| 95         | 802,66 | 801,78 | 800,90 | 800,02 | 799,14 | 798,26 | 797,37 | 796,49 |
| 96         | 798,72 | 797,85 | 796,97 | 796,10 | 795,22 | 794,34 | 793,46 | 792,58 |
| 97         | 794,60 | 793,73 | 792,86 | 791,99 | 791,11 | 790,24 | 789,37 | 788,49 |
| 98         | 790,25 | 789,39 | 788,52 | 787,65 | 786,78 | 785,92 | 785,05 | 784,18 |
| 99         | 785,63 | 784,77 | 783,90 | 783,04 | 782,17 | 781,30 | 780,44 | 779,57 |
| 100        | 780,65 | 779,78 | 778,92 | 778,05 | 777,18 | 776,31 | 775,44 | 774,57 |

### PRILOG 3.

#### FORMULA PO KOJOJ SU IZRAČUNATE VRIJEDNOSTI KOJE SE NALAZE U TABLCI ALKOHOLNIH JAKOSTI MJEŠAVINE ETANOL-VODA

Gustoća ( $\rho$ ) u kilogramima po metru kubnom ( $\text{kg/m}^3$ ) mješavine etanol-voda na temperaturi  $t$  u  $^{\circ}\text{C}$  je određena formulom koja je ispod navedena kao funkcija:

- alkoholne jakosti po težini ( $p$ ) izražena kao decimalni broj <sup>(1)</sup>,
- temperature ( $t$ ) u  $^{\circ}\text{C}$  (EPT 68),
- brojčanih koeficijenata koji su navedeni u tablici.

(1) = npr. za alkoholnu jakost od 12 % po težini,  $p = 0,12$ .



Formula vrijedi za temperature između  $-20^{\circ}\text{C}$  i  $+40^{\circ}\text{C}$ .

$$\rho = A_1 + \sum_{k=2}^{12} A_k P^{k-1} + \sum_{k=1}^6 B_k (t-20^{\circ}\text{C})^k + \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m C_{i,k} P^{k(t-20^{\circ}\text{C})^i}$$

Gdje je:  $n = 5$ ;  $m_1 = 11$ ;  $m_2 = 10$ ;  $m_3 = 9$ ;  $m_4 = 4$ ;  $m_5 = 2$ .

Brojčani koeficijenti u formuli:

| k  | $A_k$<br>$\text{kg/m}^3$   | $B_k$                                                                              | $C_{1,k}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C})$ | $C_{2,k}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^2)$ | $C_{3,k}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^3)$ | $C_{4,k}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^4)$ | $C_{5,k}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^5)$ |
|----|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1  | $9,982012300 \times 10^2$  | $-2,0618513 \times 10^{-1}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C})$    | $1,6934434615$<br>$30087 \times 10^{-1}$                      | $1,193013005057$<br>$010 \times 10^{-2}$                        | $6,8029957335038$<br>$03 \times 10^{-4}$                        | $4,0753766756220$<br>$27 \times 10^{-6}$                        | $2,7880743$<br>$2409 \times 10^{-8}$                            |
| 2  | $-1,929769496 \times 10^2$ | $-5,2682542 \times 10^{-3}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^2)$  | $1,0469147434$<br>$55169 \times 10^1$                         | $2,517399633803$<br>$461 \times 10^{-1}$                        | $1,8768377902896$<br>$64 \times 10^{-2}$                        | $8,7630585734711$<br>$10 \times 10^{-6}$                        | $1,3456128$<br>$3354 \times 10^{-8}$                            |
| 3  | $3,891238958 \times 10^2$  | $3,6130013 \times 10^{-5}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^3)$   | $7,1963534695$<br>$46523 \times 10^1$                         | $2,170575700536$<br>$993$                                       | $2,0025618137341$<br>$56 \times 10^{-1}$                        | $6,5150313600993$<br>$68 \times 10^{-6}$                        |                                                                 |
| 4  | $-1,668103923 \times 10^3$ | $-3,8957702 \times 10^{-7}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^4)$  | $7,04747805427$<br>$2792 \times 10^2$                         | $1,353034988843$<br>$029 \times 10^1$                           | $1,0229929667192$<br>$20$                                       | $1,5157848369872$<br>$10 \times 10^{-6}$                        |                                                                 |
| 5  | $1,352215441 \times 10^4$  | $7,1693540 \times 10^{-9}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^5)$   | $3,92409043003$<br>$5045 \times 10^3$                         | $5,029988758547$<br>$014 \times 10^1$                           | $2,8956964839036$<br>$38$                                       |                                                                 |                                                                 |
| 6  | $-8,829278388 \times 10^4$ | $-9,9739231 \times 10^{-11}$<br>$\text{kg}/(\text{m}^3 \times ^{\circ}\text{C}^6)$ | $1,2101646590$<br>$68747 \times 10^4$                         | $1,096355666577$<br>$570 \times 10^2$                           | $4,8100605843006$<br>$75$                                       |                                                                 |                                                                 |
| 7  | $3,062874042 \times 10^5$  |                                                                                    | $2,2486465504$<br>$00788 \times 10^4$                         | $1,422753946421$<br>$155 \times 10^2$                           | $4,6721474407946$<br>$83$                                       |                                                                 |                                                                 |
| 8  | $-6,138381234 \times 10^5$ |                                                                                    | $2,6055629821$<br>$88164 \times 10^4$                         | $1,080435942856$<br>$230 \times 10^2$                           | $2,4580431059034$<br>$61$                                       |                                                                 |                                                                 |
| 9  | $7,470172998 \times 10^5$  |                                                                                    | $1,8523739220$<br>$69467 \times 10^4$                         | $4,414153236817$<br>$392 \times 10^1$                           | $5,4112276214368$<br>$12 \times 10^{-1}$                        |                                                                 |                                                                 |
| 10 | $-5,478461354 \times 10^5$ |                                                                                    | $7,42020143343$<br>$0137 \times 10^3$                         | $7,442971530188$<br>$783$                                       |                                                                 |                                                                 |                                                                 |
| 11 | $2,234460334 \times 10^5$  |                                                                                    | $1,28561784199$<br>$8974 \times 10^3$                         |                                                                 |                                                                 |                                                                 |                                                                 |

|    |                            |  |  |  |  |  |  |
|----|----------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 12 | $-3,903285426 \times 10^4$ |  |  |  |  |  |  |
|----|----------------------------|--|--|--|--|--|--|

(1) = npr. za alkoholnu jakost od 12 % po težini, p = 0,12.