

РЕЗОЛЮЦИИ OIV-OENO 691-2025

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ И $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ В (L+) ВИННОЙ КИСЛОТЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

ГЕНЕРАЛЬНАЯ АССАМБЛЕЯ,

НА ОСНОВАНИИ статьи 2, пункта 2 iv Соглашения от 3 апреля 2001 года о создании Международной организации по виноградарству и виноделию,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ результаты работы Экспертной группы «Спецификации винодельческой продукции»,

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ по предложению Комиссии II «Энология» о внесении поправок в Спецификацию COEI-1-LTARAC Главы I Международного энологического кодекса путем добавления следующего предложения, выделенного курсивом, в часть 6 «Идентифицирующие характеристики»: «6.5 *Определение происхождения: метод, описанный в Приложении I, может быть использован для определения происхождения винной кислоты – из винограда или в результате синтеза.*»

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ по предложению Комиссии II «Энология» о добавлении указанного метода в качестве Приложения I к Спецификации COEI-1-LTARAC Главы I Международного энологического кодекса:

ПРИЛОЖЕНИЕ I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ И $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ В (L+) ВИННОЙ КИСЛОТЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

(L+) винная кислота представляет собой природное кристаллическое соединение, которое присутствует во многих фруктах и продуктах их переработки, в частности в виноградном сусле, где ее содержание колеблется от 0,2 до 6 г/л.

В литературе показано, что изотопный состав $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в винной кислоте позволяет отличить винную кислоту виноградного происхождения от синтетической.

Описанный метод может быть использован для определения происхождения винной кислоты – из винограда или в результате синтеза.

ВНИМАНИЕ: некоторые реагенты, используемые в данном методе, представляют опасность: при их использовании следует соблюдать особую осторожность. Оператору рекомендуется соблюдать инструкции, приведенные на этикетке на упаковке с реагентом, обращаться к паспортам безопасности для получения специальной информации об опасности используемых реагентов и способах их утилизации.

1. ЦЕЛЬ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Целью метода является анализ отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в (L+) винной кислоте чистотой не менее 95 % методом масс-спектрометрии изотопных отношений (IRMS).

2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для целей данного документа применяются следующие определения:

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: Отношение изотопов углерода-13 к изотопам углерода-12 для данного образца.

$\delta^{13}\text{C}$: Отношение между изотопами углерода-13 (^{13}C) и углерода-12 (^{12}C), выраженное в виде дельты в промилле (‰).

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: Отношение изотопов кислорода-18 к изотопам кислорода-16 для данного образца.

$\delta^{18}\text{O}$: Отношение между изотопами кислорода-18 и кислорода-16, выраженное в виде дельты в промилле (‰).

V-PDB (Венский стандартный образец изотопного состава углерода): международный стандартный образец для расчета $\delta^{13}\text{C}$.

V-SMOW (Венский стандартный образец усредненной океанской воды): международный стандартный образец для расчета $\delta^{18}\text{O}$.

3. ПРИНЦИП

Проводится анализ (L+) винной кислоты чистотой не менее 95% без пробоподготовки исходного образца. Отношения стабильных изотопов С и О анализируются с помощью масс-спектрометра изотопных отношений (IRMS), соединенного с элементным анализатором (EA) и пиролизатором (P), путем измерения ионных токов:

- $m/z = 44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), $m/z = 45$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), возбуждаемых диоксидом углерода, полученным при сжигании исходного образца в элементном анализаторе,
- $m/z = 28$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) и $m/z = 30$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), возбуждаемых монооксидом углерода, полученным при высокотемпературном разложении исходного образца в пиролизаторе.

4. РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ

Реагенты и расходные материалы зависят от используемого лабораторией оборудования. Для сжигания образца, как правило, используются элементные анализаторы, в то время как для высокотемпературного разложения образца, как правило, используются пиролизаторы. Оборудование может быть оснащено автоматическими системами для введения образцов, помещенных в герметичные металлические капсулы.

В лаборатории может использоваться любой эталонный материал, сертифицированный по международным стандартам, в дополнение к указанным в таблице в 4.3.

4.1. Расходные материалы

4.1.1. Гелий для анализа (номер CAS 07440-59-7).

4.1.2. Кислород для анализа (номер CAS 07782-44-7).

4.1.3. Реагенты для окисления, восстановления и пиролиза для печи и системы сжигания, такие как оксид меди (II) для элементного анализа (номер CAS 1317-38-0) или стекловидный углерод для пиролиза (номер CAS 16291-96-6).

4.1.4. Реактор из оксида алюминия Al_2O_3 со вставкой из стекловидного углерода для пиролиза.

4.1.5. Водопоглощающий реагент для удаления воды, образующейся при сгорании. Например, ангидрон для элементного анализа (перхлорат магния) (номер CAS 10034-81-8). Не требуется при использовании оборудования, оснащенного системой удаления воды с помощью криогенной или капиллярной ловушки с избирательной проницаемостью.

4.1.6. Одноразовые оловянные и серебряные капсулы.

4.2. Рабочие стандартные образцы

4.2.1. Диоксид углерода (CO_2) (номер CAS 00124-38-9) чистотой не менее 99,998 % и монооксид углерода (CO) (номер CAS 630-08-0) чистотой не менее 99,970 % в качестве стандартного газа для измерений.

4.2.2. Рабочие и контрольные стандартные образцы L(+) винной кислоты со значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, калиброванными по международным стандартным образцам.

4.3. Наиболее часто используемые эталонные материалы

Название	Материал	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} \text{‰}$
CBS	Стандартный образец из копыт карибу		+2,39 ± 0,13
IAEA-600	Кофеин	-27,771 ± 0,043	
IAEA-601	Бензойная кислота	-28,81 ± 0,04	+23,14 ± 0,19
IAEA-602	Бензойная кислота	-28,85 ± 0,04	+71,28 ± 0,36
IAEA-CH-7	Полиэтилен	-32,151 ± 0,05	
Гидросульфид калия	Стандартный образец из рогов винторогой антилопы куду		+21,21 ± 0,17
NBS22	Минеральное масло	-30,031 ± 0,04	
USGS 40	Глутаминовая кислота	-26,39 ± 0,04	

USGS24	Элементарный углерод	$-16,05 \pm 0,07$	
USGS42	Порошок человеческих волос, Тибет	$-21,09 \pm 0,10$	$+8,56 \pm 0,10$
USGS43	Порошок человеческих волос, Индия	$-21,28 \pm 0,10$	$+14,11 \pm 0,10$
USGS54	Порошок из древесины широкохвойной скрученной сосны, Канада	$-24,43 \pm 0,02$	$+17,79 \pm 0,15$
USGS55	Порошок из древесины двенадцатитычиночной кордии, Мексика	$-27,13 \pm 0,02$	$+19,12 \pm 0,07$
USGS56	Порошок из древесины умнини, ЮАР	$-24,34 \pm 0,01$	$+27,23 \pm 0,03$
USGS90	Просяная мука из Тосканы, Италия	$-13,75 \pm 0,06$	$+35,90 \pm 0,29$

5. ОБОРУДОВАНИЕ

Стандартное лабораторное оборудование и, в частности:

5.1. Масс-спектрометр изотопных отношений (IRMS)

Масс-спектрометр изотопных отношений, позволяющий определять относительное содержание тяжелого изотопа по сравнению с содержанием легкого изотопа CO_2 и газа CO , полученных в результате сжигания или пиролиза образца, с точностью измерений 0,1 ‰ для С, 0,2 ‰ для О. Точностью измерений является разница между двумя измерениями одного и того же образца газа.

Используемый масс-спектрометр должен быть оснащен серией токоприемников для одновременного измерения ионных токов $m/z = 44, 45, 46$; или $m/z = 28, 29, 30$.

Путем измерения соответствующих интенсивностей, например, отношение

изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ определяется с помощью отношения интенсивностей $m/z = 45$ и $m/z = 44$ после поправок на изобарные молекулы $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, влияние которых можно рассчитать как функцию интенсивности тока, измеренную для $m/z = 46$, и относительной распространенности ^{18}O и ^{17}O (поправка Крейга). Масс-спектрометр для определения изотопных отношений должен быть оснащен:

- двухканальной системой напуска для поочередного измерения исследуемого образца и стандарта.
- или системой с непрерывной подачей, которая подает в масс-спектрометр то количество газов, которое образуется при сгорании образцов и рабочих стандартных образцов.

5.2. Элементный анализатор (ЕА) или установка для пиролиза (Р)

Оборудование для сжигания и пиролиза, которое может обеспечивать количественное преобразование образца в диоксид углерода (при сжигании) и монооксид углерода (при пиролизе), а также разделять газы и удалять воду без фракционирования изотопов. Оборудование может представлять собой либо систему с непрерывным потоком гелия, интегрированную в масс-спектрометр, либо автономную систему сжигания. В последнем случае газы собираются в специальные контейнеры, которые затем соединяются с масс-спектрометром изотопных отношений (IRMS).

5.3. Микроаналитические весы

(мин. диапазон 0-100 мг, мин. точность 0,01 мг) для измерения массы анализируемого образца (см. 6.2.1).

6. ПРОЦЕДУРА

6.1. Подготовка образца к анализу

Анализ проводят на образце винной кислоты с минимальной чистотой 95 % без предварительной подготовки пробы. Для получения однородной массы образцы растирают в ступке.

6.2. Анализ изотопных отношений

При проведении инструментальных измерений соблюдается порядок действий, описанный в инструкции по эксплуатации прибора, и рекомендованный техническими специалистами производителя оборудования.

Приведенное ниже описание относится к процедуре, которая, как правило, выполняется при сжигании или пиролизе проб с помощью коммерческих автоматизированных систем сжигания. Возможно использование других методов, обеспечивающих количественное преобразование образцов в диоксид углерода и монооксид углерода без потерь на испарение.

6.2.1. Помещение образцов в капсулы и анализ:

- Используют чистые капсулы, пинцет и штатив для капсул.
- Для сжигания используют оловянные капсулы, а для пиролиза – серебряные.
- Капсулу подходящего размера берут пинцетом.
- В капсулу вводят необходимое количество образца.

Примечание.

Необходимо определить подходящее количество взвешиваемого образца, чтобы количество CO (в случае пиролиза) или CO₂ (в случае сжигания), образующегося при разложении пробы и рабочего стандартного образца (или эталонного материала), отличались не более чем на 50 %. Чтобы не выходить за пределы этого допустимого диапазона, необходимо провести предварительное измерение, которое позволит определить необходимое количество образца для взвешивания (если оно неизвестно).

- Производится взвешивание на микроаналитических весах.
- Капсулу герметично закрывают с помощью пинцета.
- Для каждого образца готовят не менее двух капсул при анализе изотопных отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и не менее трех капсул при анализе $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.
- Капсулы помещают в штатив автосамплера элементного анализатора и/или установки для пиролиза (при наличии). Всем капсулам должен быть присвоен порядковый номер.

- Капсулы с рабочим стандартным образцом последовательно размещают в начале и в конце серии проб.
- Для построения контрольной диаграммы в каждой серии проб используют контрольные образцы (например, предварительно откалиброванную коммерческую винную кислоту, см. 4.2).

6.2.2. Контроль и регулировка оборудования для изотопного анализа

- Для обеспечения оптимального сжигания/пиролиза пробы температуру печи элементного анализатора/установки для пиролиза, а также потоки газообразного диоксида углерода, гелия и кислорода регулируют в соответствии с инструкциями производителя оборудования.
- Проводят проверку на отсутствие утечек в системе для элементного анализа/пиролиза и масс-спектрометра (например, путем проверки ионного тока для отношения $m/z = 40$, соответствующего аргону).
- Масс-спектрометр для измерения силы определенных токов регулируют в соответствии с инструкциями производителя оборудования.
- Перед началом измерений проб систему проверяют с помощью рабочих стандартных образцов.

6.2.3. Выполнение измерений

- Пробы последовательно вводят в автоматический пробоотборник элементного анализатора/установки для пиролиза. Газы, образующиеся при сгорании каждой пробы, последовательно подаются в масс-спектрометр, измеряющий ионные токи. Компьютер, подключенный к приборам, регистрирует интенсивность ионных токов и вычисляет значения δ для каждой пробы.

7. ВЫЧИСЛЕНИЕ

7.1. Коррекция и выражение данных об изотопных отношениях

По протоколу ИЮПАК значения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ вычисляются по шкале дельта (‰) по отношению к международным эталонам измерений V-PDB (Венский стандартный образец изотопного состава углерода) и V-SMOW (Венский стандартный образец усредненной океанской воды) согласно уравнению 1:

$$(1)\delta_{ref}(^iE/^jE, sample) = \left[\frac{R(^iE/^jE, sample)}{R(^iE/^jE, ref)} \right] - 1$$

где *ref* – международный эталон измерений; *sample* – анализируемый образец; $^iE/^jE$ – изотопное отношение между более тяжелыми и более легкими изотопами. Затем значения дельты умножаются на 1000 и указываются в промилле (‰).

Данные обычно предоставляются прибором и относятся к стандартным газам, используемым для анализа (CO_2 и CO). Полученные данные необходимо откорректировать и упорядочить. Не менее двух международных эталонных материалов (см. таблицу 4.3) или рабочих стандартных образцов (предварительно откалиброванных) должны быть помещены в начале и в конце аналитической последовательности и иметь сертифицированные значения в крайних пределах диапазона измерений как для анализа углерода (например, USGS 24 и 55), так и для анализа кислорода (например, IAEA 601 и 602). По двум точкам, предоставленными эталонными материалами (или рабочими стандартными образцами), строится линия интерполяции и рассчитывается соответствующее уравнение, которое затем используется для корректировки всех полученных данных.

7.2. Контроль качества анализов

- Среднее значение, полученное для рабочих или международных стандартных образцов, используемых лабораторией, должно находиться в пределах диапазона достоверности, установленного лабораторией во время калибровки, либо должно быть указано в сертификате.
- Разница между двумя повторными измерениями одного и того же образца должна составлять менее 0,3 ‰ для анализа углерода и 0,5 ‰ для анализа кислорода.

7.3. Оценка повторяемости и воспроизводимости метода

Проведенное с июня по сентябрь 2022 года межлабораторное исследование, в котором приняли участие 9 различных международных лабораторий, позволило оценить повторяемость и воспроизводимость метода. Исследования повторяемости и воспроизводимости проводились на пяти двойных обезличенных образцах L-винной кислоты (всего 10 образцов) с различными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Кроме того, каждой лаборатории были предоставлены два международных стандарта с сертифицированными значениями: стандартный образец из копыт карибу CBS (сертифицированное значение $\delta^{18}\text{O} = +2,39 \text{ ‰}$ и $\delta^{13}\text{C} = -22,63 \text{ ‰}$) и просьяная мука USGS90 (сертифицированное значение $\delta^{18}\text{O} = +35,90 \text{ ‰}$ и $\delta^{13}\text{C} = -13,75 \text{ ‰}$) для коррекции данных с помощью прямой линии, построенной по двум точкам.

Данные исследований предоставлены следующими организациями:

1. Fondazione Edmund Mach – San Michele all’Adige – Тренто, Италия
2. Agenzia Dogane Monopoli - Laboratorio chimico di Torino – Турин, Италия
3. Imprint Analytics GmbH – Нойталь, Австрия
4. Hydroisotop GmbH - Stable isotope laboratory – Швайтенкирхен, Германия
5. Agroisolab GmbH – Юлих, Германия
6. Eurofins Authenticity Competence Centre – Нант, Франция
7. TLR international laboratories – Риддеркерк, Нидерланды (только углерод)
8. Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – Москва, Россия
9. SGS Taiwan Ltd. – Новый Тайбей, Тайвань

На основании полученных результатов (представленных в табл. 1 и 2 Приложения 1) можно рассчитать следующие параметры достоверности.

$\delta^{13}\text{C} / \text{‰}$ отн. V-PDB

Образец	винная 1	винная 2	винная 3	винная 4	винная 5
Кол-во достоверных результатов	9	9	9	9	9
Кол-во повторностей	2	2	2	2	2
Среднее	-26,49	-30,21	-23,14	-24,81	-22,71
Sr	0,09	0,03	0,03	0,04	0,02
SR	0,12	0,12	0,09	0,09	0,09

$\delta^{18}\text{O}$ / ‰ отн. V-SMOW

Образец	винная 1	винная 2	винная 3	винная 4	винная 5
Кол-во достоверных результатов	8	8	8	8	8
Кол-во повторностей	2	2	2	2	2
Среднее	13,38	16,24	28,41	38,3	47,14
Sr	0,22	0,15	0,2	0,13	0,26
SR	0,83	0,69	0,74	0,84	1,08

7.4. Повторяемость и воспроизводимость

Повторяемость

Абсолютная разница между двумя индивидуальными результатами, полученными с использованием идентичного образца, аналитиком, использующим одно и то же оборудование в течение наименьшего возможного временного интервала, будет превышать предел повторяемости r не более чем в 5 % случаев.

Допустимые значения относительного стандартного отклонения повторяемости (RSDr) составляют 0,09 ‰ для параметра $\delta^{13}\text{C}$ и 0,26 ‰ для параметра $\delta^{18}\text{O}$.

Воспроизводимость

Абсолютная разница между двумя индивидуальными результатами, полученными с использованием идентичного образца в двух лабораториях, будет превышать воспроизводимость R не более чем в 5 % случаев.

Допустимые значения относительного стандартного отклонения воспроизводимости (RSDR) составляют 0,12 ‰ для параметра $\delta^{13}\text{C}$ и 1,08 ‰ для параметра $\delta^{18}\text{O}$.

8. ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ L(+) ВИННОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВИНОГРАДА

С января 2019 года по декабрь 2023 года в Фонде Маха в Сан-Микеле-аль-Адидже (Fondazione Edmund Mach, San Michele all'Adige) (Трентино), Италия, было проведено исследование, позволившее определить граничные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ при 95 % для L(+) винной кислоты виноградного происхождения. Был собран 81 образец тартрата кальция из разных стран мира (Италия, Франция, Испания, Австралия и Южная Америка), являющихся основными поставщиками сырья для перерабатывающих предприятий. Поставщики гарантировали, что образцы получены из дрожжевых осадков и мезги на винодельческих предприятиях, не использующих (где это допускается) винную кислоту синтетического происхождения. Образцы превращали в L(+) винную кислоту в лаборатории с помощью экспериментальной установки, позволяющей работать с небольшими количествами, но в техническом отношении идентичной промышленной. Образцы очищали и анализировали в них соотношение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

8.1. Граничные значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для L(+) винной кислоты, полученной из винограда

Приведенные здесь граничные значения основаны на экспериментальных данных, приведенных в работе Perini et al., 2025.

Минимальное граничное значение $\delta^{13}\text{C}$ (минимальное значение набора данных) для L(+) винной кислоты виноградного происхождения составляет -24,6 ‰.

Минимальное граничное значение $\delta^{18}\text{O}$ (минимальное значение набора данных)

для L(+) винной кислоты виноградного происхождения составляет +27,8 ‰.

8.2. Методические указания для интерпретации данных измерения изотопных отношений

Образцы со значениями изотопных отношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ ниже граничного значения для L(+) винной кислоты, полученной из винограда, в соответствии с п. 8.1, за вычетом неопределенности, рассчитываемой как $2 \cdot \text{SR}$ (см. п. 7.4), следует рассматривать как образцы не виноградного происхождения.

9. БИБЛИОГРАФИЯ

1. Международный энологический кодекс и Международный кодекс энологических практик: Доступно по адресу: <http://www.oiv.int/>. Спецификация на винную кислоту COEI-1-DLTART: 2013. E-COEI-1-DLTART.
2. Регламент Комиссии (ЕС) N. 1622/2000. Off. J. Eur. Comm. L194/1.
3. Регламент Комиссии (ЕС) N. 1308/2013. Off. J. Eur. Comm. L346/671.
4. Регламент Комиссии (ЕС) N. 2019/934. Off. J. Eur. Comm. L149/1.
5. Moreno Rojas, J. M., Cosofret, S., Reniero, F., Guillou, C., Serra, F., "Control of oenological products: discrimination between different botanical sources of L-tartaric acid by isotope ratio mass spectrometry", Rapid Commun Mass Spectrom, 21(15), 2007, pp. 2447-2450.
6. Serra, F., Reniero, F., Guillou, C. G., Moreno, J. M., Marinas, J. M., Vanhaecke, F., "13C and 18O isotopic analysis to determine the origin of L-tartaric acid", Rapid Commun Mass Spectrom, 19(10), 2005, pp. 1227-1230.
7. Leirose, G. D., Grenier-Loustalot, M. F., Heeren de Oliveira, A., "Investigation of Geographical Origin and Production Method of L(+)-Tartaric Acid by Isotopic Analyses with Chemometrics", J. Chem. Chem. Eng. 11, 2017, pp. 45-50.
8. Perini, M., Pianezze, S., Pienti, L., Randi, G., Larcher, R., "L(+)-tartaric acid of grape origin: definition of threshold limits for the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ stable isotope ratios and validation of the isotopic method through an interlaboratory study", Talanta, 2025:1.doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128071

ПРИЛОЖЕНИЕ I.1

В табл. 1 приведены результаты для $p^{18}\text{O}$, полученные в разных лабораториях, с указанием Z-оценки.

Лаборатория	Образец 1	Образец 7	Z-оценка	Образец 5	Образец 9	Z-оценка	Образец 2	Образец 6	Z-оценка
1	14,65	14,72	1,58	17,31	17,26	1,51	29,32	29,33	1,24
2	14,08	14,26	0,96	16,93	17,01	1,06	29,15	29,30	1,11
3	13,95	13,81	0,61	16,78	16,58	0,64	28,91	29,21	0,88
4	13,03	13,00	-0,44	16,23	15,89	-0,26	28,06	27,51	-0,84
5	13,39	13,45	0,05	15,97	15,93	-0,41	28,03	28,04	-0,50
6	12,91	13,02	-0,50	15,76	15,70	-0,73	28,53	28,54	0,17
7	12,20	12,56	-1,20	15,08	15,38	-1,45	27,56	28,01	-0,84
8	12,13	12,89	-1,05	16,14	15,84	-0,36	27,61	27,39	-1,22
Среднее		13,38			16,24			28,41	

Лаборатория	Образец 3	Образец 10	Z-оценка	Образец 4	Образец 8	Z-оценка
1	39,29	39,10	1,07	47,77	47,79	0,59
2	39,08	39,12	0,96	47,99	48,05	0,81
3	38,90	39,20	0,90	48,27	48,32	1,07
4	37,36	37,39	-1,10	45,88	45,25	-1,46
5	37,31	37,35	-1,16	45,75	45,85	-1,24
6	38,73	38,89	0,61	48,01	47,86	0,73
7	37,91	38,21	-0,28	47,20	47,41	0,15
8	37,41	37,50	-1,01	46,84	46,06	-0,64
Среднее		38,30			47,14	

В табл. 2 приведены результаты для $p^{13}\text{C}$, полученные в разных лабораториях, с

указанием Z-оценки.

Лаборатория	Образец 1	Образец 7	Z-оценка	Образец 5	Образец 9	Z-оценка	Образец 2	Образец 6	Z-оценка
1	-26,43	-26,37	0,76	-30,11	-30,12	0,77	-23,07	-23,06	0,82
2	-26,45	-26,43	0,42	-30,11	-30,17	0,57	-23,12	-23,18	-0,14
3	-26,39	-26,36	0,97	-30,13	-30,08	0,85	-23,03	-23,07	0,99
4	-26,34	-26,72	-0,36	-30,09	-30,07	1,06	-23,06	-23,12	0,54
5	-26,53	-26,48	-0,14	-30,29	-30,36	-0,93	-23,11	-23,11	0,31
6	-26,70	-26,71	-1,86	-30,47	-30,45	-2,02	-23,35	-23,34	-2,34
7	-26,48	-26,50	-0,01	-30,23	-30,21	-0,08	-23,17	-23,17	-0,36
8	-26,51	-26,48	-0,06	-30,26	-30,23	-0,28	-23,13	-23,14	0,03
9	-26,42	-26,49	0,29	-30,19	-30,22	0,04	-23,11	-23,14	0,14
Среднее		-26,50			-30,22			-23,15	

Лаборатория	Образец 3	Образец 10	Z-оценка	Образец 4	Образец 8	Z-оценка
1	-24.77	-24.77	0.51	-22.61	-22.61	1.06
2	-24.91	-24.80	-0.48	-22.76	-22.74	-0.44
3	-24.74	-24.72	0.97	-22.64	-22.61	0.90
4	-24.77	-24.72	0.80	-22.71	-22.72	-0.07
5	-24.80	-24.81	0.10	-22.70	-22.69	0.15
6	-25.02	-24.99	-2.22	-22.95	-22.90	-2.31
7	-24.77	-24.78	0.45	-22.68	-22.66	0.41
8	-24.80	-24.81	0.10	-22.67	-22.69	0.31
9	-24.79	-24.88	-0.24	-22.67	-22.75	-0.01
Среднее		-24.82			-22.72	