

**REGOLAMENTO (CE) N. 2870/2000 DELLA COMMISSIONE
del 19 dicembre 2000**

che definisce i metodi d'analisi comunitari di riferimento applicabili nel settore delle bevande spiritose

LA COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

visto il trattato che istituisce la Comunità europea,

visto il regolamento (CEE) n. 1576/89 del Consiglio, del 29 maggio 1989, che stabilisce le regole generali relative alla definizione, alla designazione e alla presentazione delle bevande spiritose ⁽¹⁾, modificato dall'atto di adesione dell'Austria, della Finlandia e della Svezia, in particolare l'articolo 4, paragrafo 8,

considerando quanto segue:

- (1) L'articolo 4, paragrafo 8, del regolamento (CEE) n. 1576/89 prevede la definizione dei metodi da utilizzare per analizzare le bevande spiritose. Bisogna ricorrere a metodi di riferimento per garantire il rispetto del regolamento (CEE) n. 1576/89 e del regolamento (CEE) n. 1014/90 della Commissione, del 24 aprile 1990, recante modalità d'applicazione per la definizione, la designazione e la presentazione delle bevande spiritose ⁽²⁾, modificato da ultimo dal regolamento (CE) n. 2140/98 ⁽³⁾, nei controlli ufficiali e in caso di controversia.
- (2) È opportuno definire descrivendoli, per quanto possibile, come metodi di riferimento comunitari per le analisi quelli generalmente riconosciuti.
- (3) Per tenere conto del progresso scientifico e delle differenti attrezzature dei laboratori ufficiali è opportuno consentire, sotto la responsabilità del direttore del laboratorio interessato, l'applicazione di metodi di analisi basati su principi di misurazione differenti da quelli di riferimento descritti nell'allegato del presente regolamento, qualora tali metodi offrano sufficienti garanzie per i risultati e soddisfino in particolare ai criteri stabiliti nella direttiva 85/591/CEE del Consiglio, del 20 dicembre 1985, concernente l'istituzione di modalità di prelievo dei campioni e di metodi d'analisi comunitari per il controllo dei prodotti destinati all'alimentazione umana ⁽⁴⁾ e si possa dimostrare che l'accuratezza, la ripetibilità e la riproducibilità dei relativi risultati variano entro i limiti di quelli ottenuti con i metodi di riferimento descritti nel presente regolamento. Qualora tale condizione sia soddisfatta, è opportuno consentire l'applicazione di altri metodi di analisi. Occorre tuttavia precisare che, in caso di controversia, tali altri metodi non possono sostituire quelli di riferimento.

- (4) Le misure previste dal presente regolamento sono conformi al parere del comitato di applicazione per le bevande spiritose,

HA ADOTTATO IL PRESENTE REGOLAMENTO:

Articolo 1

I metodi d'analisi comunitari di riferimento applicabili nel settore delle bevande spiritose, che consentono di verificare se sono rispettate le disposizioni previste dal regolamento (CEE) n. 1576/89 e dal regolamento (CEE) n. 1014/90:

- nei controlli ufficiali, o
- in caso di controversia,

sono quelli indicati nell'allegato del presente regolamento.

Articolo 2

In deroga all'articolo 1, primo trattino, e sotto la responsabilità del direttore del laboratorio interessato, sono ammessi altri metodi d'analisi a condizione che l'accuratezza e la precisione (ripetibilità e riproducibilità) di questi metodi siano almeno equivalenti a quelli dei metodi d'analisi di riferimento corrispondenti, di cui all'allegato.

Articolo 3

Qualora non siano previsti metodi d'analisi comunitari di riferimento ai fini della rilevazione e della quantificazione delle sostanze contenute in una bevanda spiritosa, sono applicabili:

- a) metodi d'analisi convalidati secondo procedure riconosciute a livello internazionale e che soddisfano, in particolare, ai criteri di cui all'allegato della direttiva 85/591/CEE oppure
- b) metodi d'analisi conformi alle norme raccomandate dall'ISO (International Organization for Standardization, Organizzazione internazionale per la standardizzazione) oppure
- c) metodi di analisi riconosciuti dall'assemblea generale dell'OIV (Office international de la vigne et du vin, Ufficio internazionale della vite e del vino) e da esso pubblicati oppure
- d) qualora non siano disponibili i metodi di cui alle lettere a), b) e c) e in base alla sua accuratezza, alla sua ripetibilità e alla sua riproducibilità,
 - un metodo d'analisi ammesso dallo Stato membro interessato,
 - qualsiasi altro metodo d'analisi appropriato, qualora necessario.

⁽¹⁾ GU L 160 del 12.6.1989, pag. 1.

⁽²⁾ GU L 105 del 25.4.1990, pag. 9.

⁽³⁾ GU L 270 del 7.10.1998, pag. 9.

⁽⁴⁾ GU L 372 del 31.12.1985, pag. 50.

Articolo 4

Ai fini dell'applicazione del presente regolamento:

- a) per limite di ripetibilità si intende il valore al di sotto del quale si situa, o a cui equivale, con una probabilità del 95 %, il valore assoluto della differenza tra i due singoli risultati ottenuti da misurazioni effettuate in condizioni di ripetibilità (stesso operatore, stessa apparecchiatura, stesso laboratorio e un breve intervallo di tempo tra le due misurazioni) {ISO 3534-1};
- b) per limite di riproducibilità si intende il valore al di sotto del quale si situa, o a cui equivale, con una probabilità del 95 %, il valore assoluto della differenza tra i due singoli risultati ottenuti da misurazioni effettuate in condizioni di riproduci-

bilità (operatori differenti, apparecchiature differenti e laboratori differenti) {ISO 3534-1};

- c) per accuratezza si intende la prossimità del valore di un risultato ottenuto al valore di riferimento riconosciuto {ISO 3534-1}.

Articolo 5

Il presente regolamento entra in vigore il settimo giorno successivo a quello della sua pubblicazione nella *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*.

Esso è applicabile dal 1° gennaio 2001.

Il presente regolamento è obbligatorio in tutti i suoi elementi e direttamente applicabile in ciascuno degli Stati membri.

Fatto a Bruxelles, il 19 dicembre 2000.

Per la Commissione

Franz FISCHLER

Membro della Commissione

ALLEGATO

DESCRIZIONE DEI METODI D'ANALISI DI RIFERIMENTO PER:

- I. Determinazione del titolo alcolometrico volumico
 - Appendice I: Preparazione del distillato
 - Appendice II: Misurazione della massa volumica del distillato
 - Metodo A = picnometria
 - Metodo B = densimetria elettronica
 - Metodo C = densimetria con bilancia idrostatica
 - II. Determinazione dell'estratto secco totale (metodo gravimetrico)
 - III. Determinazione di sostanze volatili e metanolo
 - III.1. Osservazioni generali
 - III.2. Composti volatili: aldeidi, alcoli superiori, acetato d'etile e metanolo (gascromatografia)
 - III.3. Acidità volatile (p. m.)
 - IV. Acido cianidrico (p. m.)
 - V. Anetolo (p. m.)
 - VI. Acido glicirrizico (p. m.)
 - VII. Calconi (p. m.)
 - VIII. Zuccheri (p. m.)
 - IX. Giallo d'uovo (p. m.)
-

I. DETERMINAZIONE DEL TITOLO ALCOLOMETRICO VOLUMICO DELLE BEVANDE SPIRITOSE

Introduzione

Il metodo di riferimento è illustrato nelle due seguenti appendici:

Appendice I: Preparazione del distillato

Appendice II: Misurazione della massa volumica del distillato

1. Campo d'applicazione

Il metodo è adatto per la determinazione del titolo alcolometrico volumico effettivo delle bevande spiritose.

2. Riferimenti normativi

ISO 3696:1987: Acqua di qualità analitica — Specifiche e metodi di prova.

3. Termini e definizioni

3.1. Temperatura di riferimento:

La temperatura di riferimento è fissata a 20 °C per la determinazione del titolo alcolometrico volumico effettivo, della massa volumica e della densità relativa delle bevande spiritose.

Nota 1: L'espressione «a t °C» sarà riservata a determinazioni (di massa volumica o di titolo alcolometrico volumico effettivo) espresse a una temperatura differente dalla temperatura di riferimento (20 °C).

3.2. Massa volumica:

La massa volumica è il quoziente della massa di un certo volume nel vuoto di bevande spiritose a 20 °C divisa per tale volume. Viene espressa in chilogrammi per metro cubo e il suo simbolo è $\rho_{20\text{ °C}}$ oppure ρ_{20} .

3.3. Densità relativa:

La densità relativa è il rapporto, espresso in numero decimale, tra la massa volumica della bevanda spiritosa a 20 °C e la massa volumica dell'acqua alla stessa temperatura. Il suo simbolo è $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ oppure $d_{20/20}$, o semplicemente d , quando non sia possibile alcuna confusione. Sui certificati d'analisi, vanno utilizzati unicamente i simboli definiti sopra.

Nota 2: È possibile ottenere la densità volumica relativa dalla massa volumica ρ_{20} a 20 °C:

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

dove 998,203 è la massa volumica dell'acqua a 20 °C.

3.4. Titolo alcolometrico volumico effettivo

Il titolo alcolometrico volumico effettivo delle bevande spiritose è uguale al numero di litri di alcole etilico contenuti in 100 litri di miscela idroalcolica avente la stessa massa volumica della bevanda spiritosa dopo distillazione. I valori di riferimento da utilizzare per il titolo alcolometrico volumico (% vol) a 20 °C in funzione della massa volumica a 20 °C delle miscele idroalcoliche sono quelli che figurano nella tabella internazionale adottata dall'Organizzazione Internazionale di Metrologia Legale nella sua raccomandazione n. 22.

La formula generale che pone in relazione il titolo alcolometrico volumico e la massa volumica delle miscele idroalcoliche in funzione della temperatura è riportata nell'allegato del regolamento (CEE) n. 2676/90 della Commissione, capitolo 3 («Titolo alcolometrico volumico»), pag. 40 (GU L 272 del 3.10.1990, pag. 1), o nella raccolta dei metodi d'analisi dell'OIV (1994), (pag. 17).

Nota 3: Nel caso di liquori o creme, di cui è molto difficile misurare un volume esatto, occorre pesare il campione e calcolare dapprima il titolo alcolometrico massico.

Formula di conversione:

$$\text{titolo alcolometrico volumico (\% vol.)} = \frac{\text{ASM (\% massa)} \times \rho_{20} (\text{campione})}{\rho_{20} (\text{alcole})}$$

dove

ASM = titolo alcolometrico massico,

$$\rho_{20} (\text{alcole}) = 789,24 \text{ kg/m}^3$$

4. Principio

Dopo la distillazione, il titolo alcolometrico volumico del distillato viene determinato per picnometria, densimetria elettronica o densimetria con bilancia idrostatica.

APPENDICE I: PREPARAZIONE DEL DISTILLATO

1. Campo d'applicazione

Il metodo è adatto per la preparazione di distillati da utilizzare per la determinazione del titolo alcolometrico volumico effettivo delle bevande spiritose.

2. Principio

Le bevande spiritose vengono distillate per separare le «materie estrattive» (sostanze che non distillano) dall'alcole etilico e da altri prodotti volatili.

3. Reagenti e materiali

- 3.1. Granuli per regolare l'ebollizione.
- 3.2. Emulsione antischiuma concentrata (per liquori-creme).

4. Apparecchiatura e materiale

Comune dotazione di laboratorio e in particolare i seguenti elementi:

- 4.1. Bagno criotermostatico regolabile a temperature comprese tra 10 e 15 °C.
Bagno criotermostatico regolabile a 20 °C ($\pm 0,2$ °C).
- 4.2. Matracci tarati classe A da 100 e 200 ml, certificati a $\pm 0,1$ e 0,15 %, rispettivamente.
- 4.3. Apparecchiatura da distillazione:
 - 4.3.1. Requisiti generali
L'apparecchio da distillazione deve presentare le seguenti caratteristiche:
 - un numero di connessioni limitato allo stretto indispensabile per assicurare la tenuta del sistema,
 - un dispositivo atto ad impedire il trascinarsi del liquido in ebollizione da parte dei vapori) e a regolare la velocità di distillazione dei vapori ricchi di alcole,
 - condensazione rapida e totale dei vapori alcolici,
 - raccolta delle prime frazioni di distillazione in mezzo acquoso.
 - 4.3.2. L'apparecchio di distillazione presentato a fine di esempio nella figura 1 è costituito da:
 - un pallone della capacità di un litro, con raccordo sferico standardizzato,
 - una colonna di rettifica dell'altezza minima di 20 cm (per esempio, tipo Vigreux),
 - un tubo di raccordo a gomiti dotato, nella parte diritta finale, di un refrigerante a bordi dritti (refrigerante di West) della lunghezza di circa 10 cm,
 - un refrigerante a serpentina della lunghezza di 40 cm,
 - un tubo rastremato che permette di portare il distillato al fondo del matraccio tarato di ricevimento contenente un piccolo volume d'acqua.

Nota: L'apparecchio descritto sopra è previsto per un campione di almeno 200 ml. Esso può essere comunque adattato ad un campione di volume minore, utilizzando un pallone da distillazione più piccolo, purché si ricorra a una bolla paraspruzzi o a qualche altro strumento per impedire il trascinarsi.

5. Conservazione del campione per l'analisi

Prima dell'analisi, conservare i campioni a temperatura ambiente.

6. Modo di operare

Osservazione preliminare:

La distillazione può essere effettuata anche secondo la procedura descritta dall'IUPAC (1968).

- 6.1. Verifica dell'apparecchio di distillazione.

L'apparecchio utilizzato deve soddisfare ai seguenti requisiti:

La distillazione di 200 ml di soluzione idroalcolica, con titolo noto prossimo al 50 % vol. non deve produrre una perdita di alcole superiore allo 0,1 % vol.

- 6.2. Bevande spiritose con titolo alcolometrico inferiore al 50 % vol.
- Misurare 200 ml di bevanda spiritosa in un matraccio tarato.
- Registrare la temperatura di questo liquido o mantenerlo a temperatura standard (20 °C).
- Versare il campione nel pallone dell'apparecchio per distillazione e risciacquare il matraccio tarato con tre aliquote di circa 20 ml di acqua distillata; aggiungere ogni aliquota di liquido di risciacquo al contenuto del pallone di distillazione.
- Nota: Questa diluizione di 60 ml è sufficiente nel caso di bevande spiritose contenenti meno di 250 g di estratto secco/l; in caso contrario, per evitare la pirolisi occorre che il volume dei liquidi di risciacquo sia almeno di 70 ml se l'estratto secco è di 300 g/l, 85 ml per un estratto secco di 400 g/l e 100 ml per un estratto secco di 500 g/l (liquori o creme di frutti); adeguare tali volumi proporzionalmente ai vari volumi del campione.
- Aggiungere alcuni granuli per regolare l'ebollizione (3.1) (ed emulsione antischiUMA per liquori-creme).
- Versare 20 ml di acqua distillata nel matraccio originario di 200 ml che verrà usato per la raccolta del distillato. Questo matraccio viene successivamente posto in un bagno di acqua fredda (4.1) (10-15 °C per bevande spiritose all'anice).
- Distillare, evitando trascinalenti e carbonizzazioni, agitando di quando in quando il contenuto del pallone da distillazione fino a quando il distillato arriverà ad un livello inferiore di qualche millimetro alla tacca di riferimento.
- Dopo aver portato questo distillato ad una temperatura identica a quella iniziale, con l'approssimazione di $\pm 0,5$ °C, portare a volume con acqua distillata e miscelare accuratamente.
- Questo distillato è utilizzato per determinare il titolo alcolometrico volumico (appendice II).
- 6.3. Bevande spiritose con titolo alcolometrico superiore al 50 % vol.
- Misurare 100 ml di bevanda spiritosa in un matraccio tarato da 100 ml e versarli nel pallone dell'apparecchio da distillazione.
- Risciacquare più volte il matraccio tarato con acqua distillata aggiungendo i liquidi di risciacquo al contenuto del pallone da distillazione. Utilizzare una quantità d'acqua sufficiente affinché il contenuto del pallone arrivi a circa 230 ml.
- Versare 20 ml di acqua distillata in un matraccio da 200 ml che verrà usato per la raccolta del distillato. Questo matraccio viene successivamente posto in un bagno di acqua fredda (4.1) (10-15 °C per bevande spiritose all'anice).
- Distillare, agitando di quando in quando il pallone da distillazione, fino a quando il distillato arriverà ad un livello inferiore di qualche millimetro alla tacca di riferimento di 200 ml.
- Dopo aver portato questo distillato ad una temperatura identica a quella iniziale, con l'approssimazione di $\pm 0,5$ °C, portare a volume con acqua distillata e miscelare accuratamente.
- Questo distillato è utilizzato per determinare il titolo alcolometrico volumico (appendice II).
- Nota: Il titolo alcolometrico volumico della bevanda spiritosa è il doppio del titolo alcolometrico del distillato.

APPENDICE II: MISURAZIONE DELLA MASSA VOLUMICA DEL DISTILLATO

METODO A: DETERMINAZIONE DEL TITOLO ALCOLOMETRICO VOLUMICO EFFETTIVO DELLE BEVANDE SPIRITOSE — MISURAZIONE PER PICNOMETRIA**A.1. Principio**

Il titolo alcolometrico volumico è ottenuto dalla massa volumica del distillato misurata per picnometria.

A.2. Reagenti e materiali

Tranne se altrimenti prescritto, utilizzare soltanto reagenti di qualità analitica riconosciuta e acqua almeno di classe 3, quali definiti in ISO 3696:1987.

A.2.1. Soluzione di cloruro di sodio (2 % m/v)

Per preparare un litro di soluzione, pesare 20 g di cloruro di sodio e scioglierli in un litro d'acqua.

A.3. Apparecchiatura e materiale

Comune dotazione di laboratorio e in particolare i seguenti elementi:

A.3.1. Bilancia analitica con precisione di 0,1 mg.**A.3.2. Termometro, con raccordo smerigliato, graduato in decimi di grado da 10 a 30 °C; il termometro dev'essere certificato o verificato mediante un termometro certificato.****A.3.3. Picnometro in vetro pyrex da circa 100 ml provvisto di un termometro mobile con raccordo smerigliato (A.3.2); il picnometro porta un tubo laterale di 25 mm di lunghezza e di 1 mm al massimo di diametro interno, con terminazione conica smerigliata; possono essere usati, se del caso, altri picnometri descritti in ISO 3507, ad esempio da 50 ml.****A.3.4. Pallone tara avente lo stesso volume esterno del picnometro (a meno di circa 1 ml) e di massa uguale alla massa del picnometro pieno di un liquido di densità 1,01 (soluzione di cloruro di sodio: cfr. A.2.1).****A.3.5. Involucro coibentato che si adatta perfettamente al corpo del picnometro.**

Nota 1: Il metodo di riferimento per la determinazione della massa volumica nel vuoto delle bevande spiritose prevede l'uso di una bilancia a due piatti e di un picnometro e del suo pallone tara di uguale volume esterno per annullare in ogni istante la spinta dell'aria. Questa semplice tecnica può venire applicata con una bilancia monopiatto pesando anche il pallone tara per seguire le variazioni della spinta dell'aria nel tempo.

A.4. Modo di operare

Osservazioni preliminari:

Il modo di operare qui descritto si riferisce all'utilizzazione di un picnometro da 100 ml per la determinazione del titolo alcolometrico, strumento questo che fornisce la migliore precisione; è tuttavia possibile utilizzare un picnometro di volume inferiore (ad esempio da 50 ml).

A.4.1. Taratura del picnometro

La taratura del picnometro comporta la determinazione delle seguenti caratteristiche:

- tara a vuoto,
- volume a 20 °C,
- massa del picnometro pieno d'acqua a 20 °C.

A.4.1.1. Taratura mediante bilancia monopiatto:

Determinare:

- la massa del picnometro asciutto e pulito (P),
- la massa del picnometro pieno d'acqua, a t °C (P1),
- la massa del pallone tara (T0).

A.4.1.1.1. Pesare il picnometro pulito e asciutto (P).

A.4.1.1.2. Riempire con cura il picnometro con acqua distillata a temperatura ambiente ed immergere il termometro.

Asciugare con cura il picnometro e collocarlo nell'involucro coibentato; agitare capovolgendo il contenitore finché la temperatura letta al termometro sia costante.

Portare il livello del picnometro esattamente al bordo superiore del tubo laterale. Leggere la temperatura t °C con accuratezza ed effettuare l'eventuale correzione della scala del termometro.

Pesare il picnometro pieno d'acqua (P1).

A.4.1.1.3. Pesare il pallone tara (T0).

A.4.1.1.4. Calcolo

— Tara del picnometro vuoto = $P - m$

dove m è la massa d'aria contenuta nel picnometro.

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

Nota 2: 0,0012 è la massa volumica dell'aria secca a 20 °C ad una pressione di 760 mm di mercurio.

— Volume del picnometro a 20 °C:

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

dove F_t è il fattore ricavato dalla tabella I del capitolo 1 («Massa volumica a 20 °C e densità relativa a 20 °C») dell'allegato del regolamento (CEE) n. 2676/90 (pag. 10), per la temperatura t °C.

$V_{20^\circ\text{C}}$ deve essere noto con l'approssimazione di $\pm 0,001$ ml.

— Massa d'acqua nel picnometro a 20 °C:

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

dove 0,998203 è la massa volumica dell'acqua a 20 °C.

Nota 3: Se necessario, può essere utilizzato il valore 0,99715 della massa volumica nell'aria e si può calcolare il titolo alcolometrico in riferimento alla massa volumica corrispondente delle tabelle «in aria» utilizzato dai servizi delle «Dogane e accise di Sua Maestà la Regina del Regno Unito».

A.4.1.2. Metodo di taratura mediante bilancia a due piatti:

A.4.1.2.1. Una volta collocato il pallone tara sul piatto sinistro della bilancia ed il picnometro pulito e asciutto munito del relativo «tappo ricevitore» sul piatto destro, raggiungere l'equilibrio ponendo accanto al picnometro le masse opportune: p grammi.

A.4.1.2.2. Riempire con cura il picnometro con acqua distillata a temperatura ambiente ed immergere il termometro; asciugare con cura il picnometro e collocarlo nell'involucro coibentato; agitare capovolgendo il contenitore finché la temperatura letta al termometro sia costante.

Portare il livello del picnometro esattamente al bordo superiore del tubo laterale. Asciugare questo tubo ed applicare il «tappo ricevitore»; leggere la temperatura t °C con accuratezza ed effettuare l'eventuale correzione della scala del termometro.

Pesare il picnometro pieno d'acqua: sia p' la massa in grammi che realizza l'equilibrio.

A.4.1.2.3. Calcolo

— Tara del picnometro vuoto = $p + m$

dove m è la massa d'aria contenuta nel picnometro.

$$m = 0,0012 \times (p - p')$$

— Volume del picnometro a 20 °C:

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

dove F_t è il fattore ricavato dalla tabella I del capitolo 1 («Massa volumica a 20 °C e densità relativa a 20 °C») dell'allegato del regolamento (CEE) n. 2676/90 (pag. 10), per la temperatura t °C.

$V_{20^\circ\text{C}}$ deve essere noto con l'approssimazione di $\pm 0,001$ ml.

— Massa d'acqua nel picnometro a 20 °C:

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

dove 0,998203 è la massa volumica dell'acqua a 20 °C.

A.4.2. Determinazione del titolo alcolometrico del campione

A.4.2.1. Utilizzazione di una bilancia monopiatto.

A.4.2.1.1. Pesare il pallone tara; sia T_1 la sua massa.A.4.2.1.2. Pesare il picnometro riempito con il distillato preparato (cfr. appendice I), sia P_2 la sua massa a t °C.

A.4.2.1.3. Calcolo

$$\text{— } dT = T_1 - T_0$$

$$\text{— Massa del picnometro vuoto al momento della misurazione} \\ = P - m + dT$$

$$\text{— Massa del liquido contenuto nel picnometro a } t \text{ °C} \\ = P_2 - (P - m + dT)$$

— Massa volumica a t °C in g/ml:

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

— Esprimere la massa volumica a t °C in kg/m^3 moltiplicando $\rho_{t \text{ °C}}$ per 1 000; sia ρ_t questo valore.— Correggere ρ_t con ρ_{20} utilizzando la tabella delle masse volumiche ρ_t delle miscele idroalcoliche [tabella II dell'allegato II della raccolta dei metodi analitici dell'OIV (1994), pag. 17-29].

Cercare in tabella, sulla linea orizzontale corrispondente al valore intero T della temperatura immediatamente inferiore a t °C, la più piccola massa volumica superiore a ρ_t . Utilizzare la differenza tabulare letta sotto questa massa volumica per calcolare la massa volumica ρ_t della bevanda spiritosa o dell'alcole a questa temperatura intera T .

— Sulla linea di questa temperatura intera, calcolare la differenza tra la massa volumica ρ' della tabella immediatamente superiore a ρ_t e questa massa volumica ρ_t calcolata. Dividere questa differenza per la differenza tabulare letta a destra della massa volumica ρ' . Il quoziente fornisce la parte decimale del titolo alcolometrico, mentre la parte intera di questo titolo è indicata in testa alla colonna in cui è contenuta la massa volumica ρ' (sia Dt questo titolo alcolometrico).

Nota 4: In alternativa, mantenere il picnometro in un bagno criotermostatico a 20 °C ($\pm 0,2$ °C) nel portarlo alla tacca.

A.4.2.1.4. Risultato

Partendo dalla massa volumica ρ_{20} , calcolare il titolo alcolometrico effettivo mediante le tabelle alcolometriche citate in appresso.

La tabella che dà il valore del titolo alcolometrico volumico (% vol.) a 20 °C in funzione della massa volumica a 20 °C delle miscele idroalcoliche è la tabella internazionale adottata dall'Organizzazione Internazionale di Metrologia Legale nella sua raccomandazione n. 22.

A.4.2.2. Utilizzazione di una bilancia a due piatti

A.4.2.2.1. Pesare il picnometro riempito con il distillato preparato (cfr. appendice I); sia p'' la sua massa a t °C.

A.4.2.2.2. Calcolo

$$\text{— Massa del liquido contenuto nel picnometro a } t \text{ °C} \\ = p + m - p''$$

— Massa volumica a t °C in g/ml

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

— Esprimere la massa volumica a t °C in kg/m^3 e procedere alla correzione della temperatura per calcolare il titolo alcolometrico a 20 °C come indicato precedentemente per l'utilizzazione di una bilancia monopiatto.

A.5. **Precisione del metodo**

A.5.1. Risultati statistici delle prove interlaboratorio

Uno studio sulla precisione del metodo, condotto secondo procedure convenute a livello internazionale, ha prodotto i seguenti risultati [1] [2].

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	20
Numero di campioni	6

Campioni	A	B	C	D	E	F
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	19	20	17	19	19	17
Numero di risultati aberranti (laboratori)	1	—	2	1	1	3
Numero di risultati accettati	38	40	34	38	38	34
Media (\bar{x}) % vol.	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Deviazione standard di ripetibilità (s_p) % vol.	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Deviazione standard relativa di ripetibilità (RSD _p) (%) vol.	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Limite di ripetibilità (r) % vol.	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) % vol.	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%) vol.	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Limite di riproducibilità (R) % vol.	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Tipi di campione

A Liquori di frutta; frazione (*).

B Brandy; in doppio cieco.

C Whisky; in doppio cieco.

D Grappa; frazione (*).

E Acquavite; frazione (*).

F Rum; frazione (*).

**METODO B: DETERMINAZIONE DEL TITOLO ALCOLOMETRICO EFFETTIVO DELLE BEVANDE SPIRITOSE
— MISURAZIONE PER DENSIMETRIA ELETTRONICA (BASATA SULL'OSCILLAZIONE DELLE
FREQUENZE DI RISONANZA DI UN CAMPIONE IN UNA CELLA OSCILLANTE)**

B.1. Principio

La massa volumica dei liquidi viene determinata misurando elettronicamente le oscillazioni di un tubo a U vibrante. Per questa misurazione, il campione viene introdotto in un sistema oscillante, la cui frequenza propria viene modificata dalla massa della sostanza introdotta.

B.2. Reagenti e materiali

Tranne se altrimenti prescritto, utilizzare soltanto reagenti di qualità analitica riconosciuta e acqua almeno di classe 3, quali definiti in ISO 3696:1987.

B.2.1. Acetone (CAS 666-52-4) o alcole assoluto.

B.2.2. Aria secca.

B.3. Apparecchiatura e materiale

Comune dotazione di laboratorio e in particolare i seguenti elementi:

B.3.1. Densimetro a lettura numerica

Il densimetro elettronico utilizzato per tale misurazione dev'essere in grado di esprimere la massa volumica in g/ml con 5 decimali.

Nota 1: Il densimetro dev'essere posto su un supporto perfettamente stabile e isolato da qualsiasi vibrazione.

B.3.2. Regolazione della temperatura

Il densimetro fornisce prestazioni corrette solo se la cella di misurazione è collegata ad un bagno di regolazione termostatica che permetta di stabilizzare la temperatura almeno entro $\pm 0,02$ °C.

Nota 2: La regolazione precisa e il controllo della temperatura nella cella di misurazione sono parametri molto importanti: un errore di 0,1 °C può comportare una variazione della massa volumica dell'ordine di 0,1 kg/m³.

B.3.3. Siringhe da iniezione o autocampionatore.

B.4. Modo di operare**B.4.1. Taratura del densimetro**

Tarare l'apparecchio conformemente alle istruzioni del fabbricante in occasione della messa in servizio iniziale. Procedere regolarmente a nuove tarature e controllare l'apparecchio in base a uno standard di riferimento certificato o ad una soluzione di riferimento interna del laboratorio collegata a uno standard di riferimento certificato.

B.4.2. Determinazione della massa volumica del campione**B.4.2.1. Prima della misurazione, se necessario, pulire ed essiccare la cella con acetone o alcole assoluto e aria secca. Risciacquare la cella con il campione.****B.4.2.2. Iniettare il campione nella cella (con l'ausilio di una siringa o di un autocampionatore) fino a riempirla completamente. Nel corso del riempimento, assicurarsi di eliminare completamente le bolle d'aria. Il campione dev'essere omogeneo e non contenere alcuna particella solida. Le materie sospese devono essere rimosse prima dell'analisi mediante filtrazione.****B.4.2.3. Dopo la stabilizzazione della misura, registrare il valore ρ_{20} della massa volumica o del titolo alcolometrico letto sul densimetro.****B.4.3. Risultato**

Se si utilizza la massa volumica ρ_{20} , calcolare il titolo alcolometrico volumico effettivo tramite le tabelle alcolometriche citate in appresso.

La tabella che dà il valore del titolo alcolometrico volumico (% vol.) a 20 °C. in funzione della massa volumica a 20 °C delle miscele idroalcoliche è la tabella internazionale adottata dall'Organizzazione Internazionale di Metrologia Legale nella sua raccomandazione n. 22.

B.5. Precisione del metodo**B.5.1. Risultati statistici delle prove interlaboratorio**

Uno studio sulla precisione del metodo, condotto secondo procedure convenute a livello internazionale, ha prodotto i seguenti risultati [1] [2].

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	16
Numero di campioni	6

Campioni	A	B	C	D	E	F
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	11	13	15	16	14	13
Numero di risultati aberranti (laboratori)	2	3	1	—	1	2
Numero di risultati accettati	22	26	30	32	28	26
Media (\bar{x}) % vol.	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) % vol.	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%) vol.	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Limite di ripetibilità (r) % vol.	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) % vol.	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%) vol.	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Limite di riproducibilità (R) % vol.	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Tipi di campione

A Liquori di frutta; frazione (*).

B Brandy; in doppio cieco.

C Whisky; in doppio cieco.

D Grappa; frazione (*).

E Acquavite; frazione (*).

F Rum; frazione (*).

METODO C: DETERMINAZIONE DEL TITOLO ALCOLOMETRICO VOLUMICO EFFETTIVO DELLE BEVANDE SPIRITOSE — MISURAZIONE PER DENSIMETRIA CON BILANCIA IDROSTATICA**C.1. Principio**

Il titolo alcolometrico delle bevande spiritose può essere misurato per densimetria utilizzando la bilancia idrostatica, basata sul principio di Archimede secondo cui un corpo immerso in un liquido riceve da quest'ultimo una spinta verticale dal basso verso l'alto uguale al peso del liquido spostato.

C.2. Reagenti e materiali

Durante l'analisi, tranne se altrimenti prescritto, utilizzare soltanto reagenti di qualità analitica riconosciuta e acqua almeno di classe 3, quali definiti in ISO 3696:1987.

C.2.1. Soluzione detergente del pescante (idrossido di sodio, 30 % m/v)

Per preparare 100 ml di soluzione, pesare 30 g di idrossido di sodio e portare a volume utilizzando etanolo al 96 % vol.

C.3. Apparecchiatura e materiale

Comune dotazione di laboratorio e in particolare i seguenti elementi:

C.3.1. Bilancia idrostatica monopiatto con precisione di 1 mg.**C.3.2. Pescante con volume di almeno 20 ml, specificamente adattato alla bilancia, sospeso con un filo di diametro inferiore o uguale a 0,1 mm.****C.3.3. Provetta cilindrica con tacca di livello; il pescante deve poter essere introdotto interamente nella provetta, al di sotto della tacca; la superficie del liquido dev'essere attraversata soltanto dal filo di sospensione; la provetta deve avere un diametro interno maggiore di almeno 6 mm di quello del pescante.****C.3.4. Termometro (o sonda termometrica) con scala in gradi e decimi di grado, da 10 a 40 °C, calibrato a $\pm 0,05$ °C.****C.3.5. Pesi verificati da un organismo riconosciuto di certificazione.**

Nota 1: Si può anche utilizzare una bilancia a due piatti, secondo il principio descritto nel capitolo 1 («Massa volumica a 20 °C e densità relativa a 20 °C») dell'allegato del regolamento (CEE) n. 2676/90 (pag. 7).

C.4. Modo di operare

Dopo ogni misurazione, il pescante e la provetta devono essere puliti con acqua distillata, asciugati con carta morbida da laboratorio che non lasci fibre e risciacquati con la soluzione di cui si vuole determinare la massa volumica. Le misurazioni devono essere effettuate appena lo strumento è giunto a stabilità in modo da limitare le perdite di alcole per evaporazione.

C.4.1. Taratura della bilancia

Sebbene le bilance siano generalmente munite di un dispositivo interno di taratura, la bilancia idrostatica deve poter essere tarata con pesi controllati da un organismo ufficiale di certificazione.

C.4.2. Taratura del pescante**C.4.2.1. Riempire la provetta sino alla tacca di livello con acqua bidistillata (o di purezza equivalente, ad esempio microfiltrata, di conducibilità 18,2 M Ω /cm) ad una temperatura compresa tra 15 e 25 °C, ma preferibilmente prossima a 20 °C.****C.4.2.2. Immergere il pescante e il termometro, agitare, leggere la massa volumica del liquido sullo strumento e, se necessario, correggere la lettura affinché sia uguale a quella dell'acqua alla temperatura di misurazione.****C.4.3. Controllo con soluzione idroalcolica****C.4.3.1. Riempire la provetta sino alla tacca con una soluzione idroalcolica di titolo noto ad una temperatura compresa tra 15 e 25 °C, ma preferibilmente prossima a 20 °C.****C.4.3.2. Immergere il pescante e il termometro, agitare e leggere sullo strumento la massa volumica del liquido (o il suo titolo alcolometrico, se lo strumento la consente). Il titolo alcolometrico così determinato dev'essere lo stesso di quello inizialmente noto.**

Nota 2: Questa soluzione di titolo alcolometrico noto può servire per la taratura del pescante, invece dell'acqua bidistillata.

- C.4.4. Misurazione della massa volumica di un distillato (o del suo titolo alcolometrico, se lo strumento la consente)
- C.4.4.1. Versare il campione nella provetta cilindrica sino alla tacca.
- C.4.4.2. Immergere il pescante e il termometro, agitare e leggere sullo strumento la massa volumica del liquido (o il suo titolo alcolometrico, se lo strumento la consente). Annotare la temperatura se la massa volumica viene misurata a $t^{\circ}\text{C}$ (ρ_t).
- C.4.4.3. Correggere ρ_t con ρ_{20} utilizzando la tabella delle masse volumiche ρ_T delle miscele idroalcoliche [tabella II dell'allegato II della raccolta dei metodi analitici dell'OIV (1994), pag. 17-29].
- C.4.5. Pulitura del pescante e della provetta
- C.4.5.1. Immergere il pescante nella soluzione detergente posta nella provetta cilindrica.
- C.4.5.2. Lasciare a contatto per un'ora, imprimendo periodicamente al pescante un movimento rotatorio.
- C.4.5.3. Risciacquare con abbondante acqua corrente e poi con acqua distillata.
- C.4.5.4. Asciugare con carta morbida da laboratorio che non lasci fibre.

Effettuare quest'operazione alla prima utilizzazione del pescante e poi periodicamente, quando necessario.

C.4.6. Risultato

Partendo dalla massa volumica ρ_{20} , calcolare il titolo alcolometrico volumico effettivo mediante le tabelle alcolometriche citate in appresso.

La tabella che dà il valore del titolo alcolometrico volumico (% vol.) a 20°C in funzione della massa volumica a 20°C delle miscele idroalcoliche è la tabella internazionale adottata dall'Organizzazione Internazionale di Metrologia Legale nella sua raccomandazione n. 22.

C.5. **Precisione del metodo**

C.5.1. Risultati statistici delle prove interlaboratorio

Uno studio sulla precisione del metodo, condotto secondo procedure convenute a livello internazionale, ha prodotto i seguenti risultati [1] [2].

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	12
Numero di campioni	6

Campioni	A	B	C	D	E	F
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	12	10	11	12	11	9
Numero di risultati aberranti (laboratori)	—	2	1	—	1	2
Numero di risultati accettati	24	20	22	24	22	18
Media (\bar{x}) % vol.	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) % vol.	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%) vol.	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Limite di ripetibilità (r) % vol.	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) % vol.	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%) vol.	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Limite di riproducibilità (R) % vol.	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Tipi di campione

A Liquori di frutta; frazione (*).

B Brandy; in doppio cieco.

C Whisky; in doppio cieco.

D Grappa; frazione (*).

E Acquavite; frazione (*).

F Rum; frazione (*).

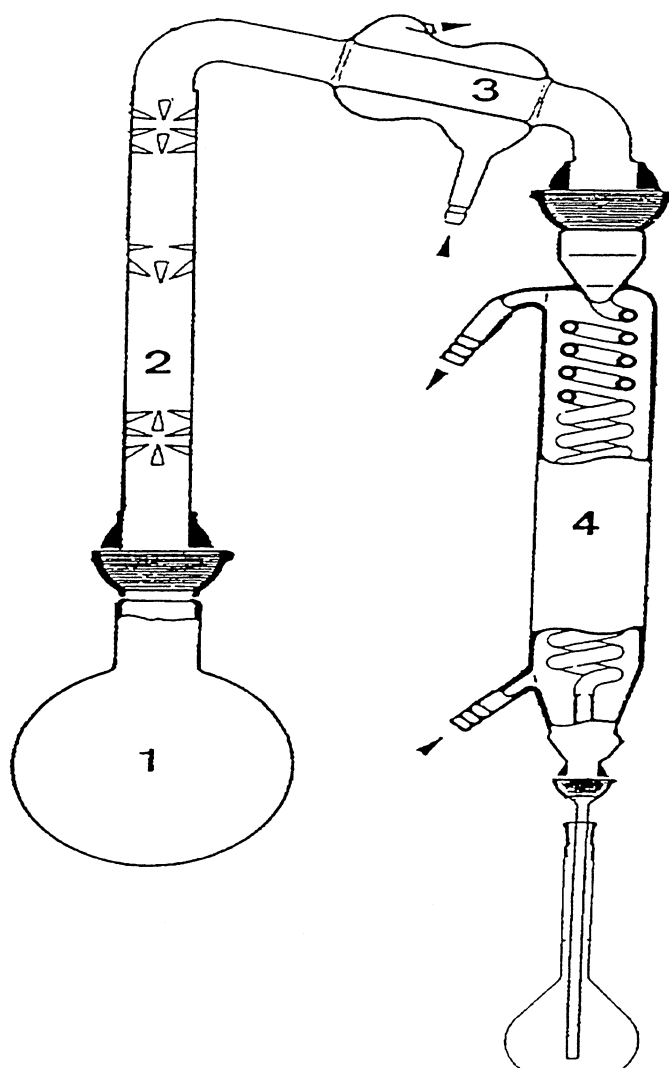


Figura 1. Apparecchio di distillazione per la misurazione del titolo alcolometrico volumico effettivo delle bevande spiritose

1. Pallone della capacità di un litro con raccordo sferico smerigliato standardizzato.
2. Colonna di rettifica di Vigreux della lunghezza di 20 cm.
3. Refrigerante a bordi dritti di West della lunghezza di 10 cm.
4. Refrigerante a serpentina della lunghezza di 40 cm.

II. DETERMINAZIONE DELL'ESTRATTO SECCO TOTALE DELLE BEVANDE — METODO GRAVIMETRICO**1. Campo d'applicazione**

Il regolamento (CEE) n. 1576/89 prevede questa determinazione solo nel caso dell'acquavite, per la quale il limite massimo per l'estratto secco è di 15 g/l.

2. Riferimenti normativi

ISO 3696:1987: Acqua di qualità analitica — Specifiche e metodi di prova.

3. Definizione

L'estratto secco totale (o sostanze secche totali) è costituito dall'insieme di tutte le sostanze che, in condizioni fisiche determinate, non volatilizzano.

4. Principio

Pesatura del residuo lasciato per evaporazione delle bevande spiritose in bagno criotermostatico bollente ed essiccazione in un forno.

5. Apparecchiatura e materiale

- 5.1. Capsula d'evaporazione cilindrica a fondo piatto del diametro di 55 mm.
- 5.2. Bagno criotermostatico bollente.
- 5.3. Pipetta da 25 ml di classe A.
- 5.4. Forno per l'essiccazione.
- 5.5. Essiccatore.
- 5.6. Bilancia analitica con precisione di 0,1 mg.

6. Campionatura e campioni

Prima dell'analisi, conservare i campioni a temperatura ambiente.

7. Modo di operare

- 7.1. Pipettare 25 ml di bevanda spiritosa, contenente meno di 15 g di sostanza secca/l, in una capsula d'evaporazione cilindrica a fondo piatto del diametro di 55 mm, preventivamente tarata. Durante la prima ora di evaporazione, la capsula viene posta sul coperchio di un bagno criotermostatico bollente in modo che il liquido non venga portato all'ebollizione, perché ciò potrebbe provocare qualche perdita per la formazione di spruzzi. Lasciare un'altra ora direttamente in contatto con il vapore del bagno criotermostatico bollente.
- 7.2. Terminare l'essiccazione ponendo la capsula in un forno a $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ per altre due ore. Lasciare quindi raffreddare la capsula in un essiccatore e pesare la capsula e il suo contenuto.

8. Calcolo

La massa del residuo moltiplicata per 40 corrisponde all'estratto secco della bevanda spiritosa, che dev'essere espresso in g/l alla prima cifra decimale.

9. Precisione del metodo

- 9.1. Risultati statistici delle prove interlaboratorio

Uno studio sulla precisione del metodo, condotto secondo procedure convenute a livello internazionale, ha prodotto i seguenti risultati [1] [2].

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	10
Numero di campioni	4

Campioni	A	B	C	D
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	9	9	8	9
Numero di risultati aberranti (laboratori)	1	1	2	—
Numero di risultati accettati	18	18	16	18
Media (\bar{x}) g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Limite di ripetibilità (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Limite di riproducibilità (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.

B Rum; frazione.

C Grappa; frazione.

D Acquavite; frazione.

III. DETERMINAZIONE DI SOSTANZE VOLATILI E METANOLO NELLE BEVANDE SPIRITOSE**III.1. OSSERVAZIONI GENERALI****1. Definizioni**

Il regolamento (CEE) n. 1576/89 stabilisce per un certo numero di acquaviti (rum, acquaviti di origine viticola, acquaviti di frutta ecc.) un tenore minimo di sostanze volatili diverse dall'etanolo e dal metanolo. Convenzionalmente, ed esclusivamente per i prodotti di questo tipo, il tenore è costituito da una somma comprendente i tenori di:

- 1) acidi volatili (acidità volatile), espressi in acido acetico;
- 2) aldeidi, espresse in acetaldeide in base alla somma dell'acetaldeide e della frazione di acetaldeide contenuta in 1,1-dietossi-etano (acetale);
- 3) alcoli superiori propan-1-olo, butan-1-olo, butan-2-olo e 2-metilpropan-1-olo, espressi in ciascuno degli alcoli individualmente dosati, e 2-metilbutan-1-olo e 3-metilbutan-1-olo, espressi in ciascuno degli alcoli individualmente dosati o nella somma dei due;
- 4) acetato di etile.

I metodi convenzionali che permettono di misurare le sostanze volatili sono i seguenti:

- gli acidi volatili vengono determinati mediante misura dell'acidità volatile;
- le aldeidi (acetaldeide e acetale), l'acetato di etile e gli alcoli vengono dosati per gascromatografia.

2. Determinazione per gascromatografia delle sostanze volatili

La determinazione per gascromatografia di sostanze volatili differenti da quelle indicate più sopra può dimostrarsi particolarmente interessante per scoprire l'origine della materia prima utilizzata per la distillazione, nonché per determinare le condizioni stesse della distillazione.

Certe bevande spiritose contengono altri costituenti volatili, segnatamente sostanze aromatiche, caratteristici della natura delle materie prime utilizzate per l'ottenimento dell'alcole, dell'aroma delle bevande spiritose stesse e delle specificità della preparazione. Queste sostanze sono importanti per la valutazione dei requisiti fissati dal regolamento (CEE) n. 1576/89.

III.2. DETERMINAZIONE PER GASCROMATOLOGRAFIA DEI COMPOSTI VOLATILI: ALDEIDI, ALCOLI SUPERIORI, ACETATO D'ETILE E METANOLO**1. Campo d'applicazione**

Il metodo è adatto per la determinazione di 1,1-dietossietano (acetale), 2-metilbutan-1-olo (alcole amilico), 3-metilbutan-1-olo (alcole isoamilico), metanolo (alcole metilico), etanoato di etile (acetato di etile), butan-1-olo (n-butanolo), butan-2-olo (sec-butanolo), 2-metilpropan-1-olo (alcole isobutilico), propan-1-olo (n-propanolo) e acetaldeide. Si utilizza uno standard interno, ad esempio pentan-3-olo. Le concentrazioni degli analiti sono espresse in grammi per 100 litri di alcole assoluto; il titolo alcolometrico del prodotto dev'essere determinato prima dell'analisi. Tra le bevande spiritose che possono essere analizzate con questo metodo figurano il whisky, il brandy, il rum, le acquaviti di vino, di frutta e di vinaccia.

2. Riferimenti normativi

ISO 3696:1987: Acqua di qualità analitica — Specifiche e metodi di prova.

3. Definizione

I composti sono sostanze volatili che si formano insieme all'etanolo durante la fermentazione, la distillazione e la maturazione delle bevande spiritose.

4. Principio

I composti nelle bevande spiritose si individuano iniettando direttamente la bevanda spiritosa, pura od opportunamente diluita, in un gascromatografo. Prima dell'iniezione si aggiunge alla bevanda spiritosa uno standard interno adeguato. I composti sono separati con programmazione della temperatura su una colonna adeguata e sono individuati per mezzo di un rivelatore a ionizzazione di fiamma. La concentrazione di ogni composto è determinata in rapporto allo standard interno tramite i coefficienti di risposta, che sono ottenuti durante la taratura ricorrendo a condizioni di cromatografia identiche a quelle dell'analisi della bevanda spiritosa.

5. **Reagenti e materiali**

Salvo indicazione contraria, utilizzare esclusivamente reagenti di purezza superiore al 97 % acquistati da un fornitore accreditato presso l'ISO e dotati di un certificato di purezza, esenti da altri composti al momento della diluizione di prova (ciò si può confermare iniettando singoli standard di composti nella diluizione nelle condizioni di gascromatografiche di cui al punto 6.4) e soltanto acqua almeno di classe 3, quale definita in ISO 3696. L'acetale e l'acetaldeide devono essere conservati al buio ad una temperatura inferiore a 5 °C; tutti gli altri reagenti devono essere conservati a temperatura ambiente.

- 5.1. Etanolo assoluto (CAS 64-17-5).
- 5.2. Metanolo (CAS 67-56-1).
- 5.3. Propan-1-olo (CAS 71-23-8).
- 5.4. 2-metilpropan-1-olo (CAS 78-33-1).
- 5.5. Standard interni accettabili: pentan-3-olo (CAS 584-02-1), pentan-1-olo (CAS 71-41-0), 4-metilpentan-1-olo (CAS 626-89-1) e nonanoato di metile (CAS 1731-84-6).
- 5.6. 2-metilbutan-1-olo (CAS 137-32-6).
- 5.7. 3-metilbutan-1-olo (CAS 123-51-3).
- 5.8. Acetato di etile (CAS 141-78-6).
- 5.9. Butan-1-olo (CAS 71-36-3).
- 5.10. Butan-2-olo (CAS 78-92-2).
- 5.11. Acetaldeide (CAS 75-07-0).
- 5.12. Acetale (CAS 105-57-7).
- 5.13. Soluzione etanolica 40 % v/v.

Per preparare una soluzione etanolica a 400 ml/l, porre 400 ml di etanolo (5.1) in un matraccio tarato da 1 l e portare a volume con acqua distillata miscelando accuratamente.

- 5.14. Preparazione e conservazione delle soluzioni di taratura (procedura utilizzata per il metodo convalidato).

Tutte le soluzioni di taratura devono essere conservate a temperatura inferiore a 5 °C e rinnovate una volta al mese. Le masse dei componenti e delle soluzioni vanno registrate con la precisione di 0,1 mg.

- 5.14.1. Soluzione di taratura — A

Pipettare i seguenti reagenti in un matraccio tarato da 100 ml, contenente circa 60 ml di soluzione etanolica (5.13) in modo da limitare le perdite di componenti per evaporazione; portare a volume con la soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente. Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.

Componenti	Volume (ml)
Metanolo (5.2)	3,0
Propan-1-olo (5.3)	3,0
2-metilpropan-1-olo (5.4)	3,0
2-metilbutan-1-olo (5.6)	3,0
3-metilbutan-1-olo (5.7)	3,0
Acetato di etile (5.8)	3,0
Butan-1-olo (5.9)	3,0
Butan-2-olo (5.10)	3,0
Acetaldeide (5.11)	3,0
Acetale (5.12)	3,0

Nota 1: È preferibile aggiungere acetale ed acetaldeide per ultimi, per limitare le perdite dovute a evaporazione.

- 5.14.2. Soluzione di taratura — B
- Pipettare 3 ml di pentan-3-olo o di un altro standard interno adeguato (5.5) in un matraccio da 100 ml contenente circa 80 ml di soluzione etanolica (5.13), portare a volume con soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, quello del pentan-3-olo o dell'altro standard interno aggiunto e il peso totale finale del contenuto.
- 5.14.3. Soluzione di taratura — C
- Pipettare 1 ml di soluzione A (5.14.1) e 1 ml di soluzione B (5.14.2) in un matraccio da 100 ml contenente circa 80 ml di soluzione etanolica (5.13), portare a volume con soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.
- 5.14.4. Soluzione di taratura — D
- Al fine di mantenere la continuità dell'analisi, preparare uno standard per il controllo della qualità utilizzando lo standard A precedentemente preparato (5.14.1). Pipettare 1 ml di soluzione A (5.14.1) in un matraccio da 100 ml contenente circa 80 ml di soluzione etanolica (5.13), portare a volume con soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.
- 5.14.5. Soluzione di taratura — E
- Pipettare 10 ml di soluzione B (5.14.2) in un matraccio da 100 ml contenente circa 80 ml di soluzione etanolica (5.13), portare a volume con soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.
- 5.14.6. Soluzioni di taratura utilizzate per controllare la linearità di risposta del rivelatore a ionizzazione di fiamma
- Pipettare 0, 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0 ml di soluzione A (5.14.1) e 1 ml di soluzione B (5.14.2) in matracci da 100 ml contenenti circa 80 ml di soluzione etanolica (5.13), portare a volume con soluzione etanolica (5.13) e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.
- 5.14.7. Soluzione di taratura per il controllo della qualità
- Pipettare 9 ml di soluzione di taratura D (5.14.4) e 1 ml di soluzione di taratura E (5.14.5) in un recipiente di pesatura e miscelare accuratamente.
- Registrare il peso del matraccio, di ogni componente aggiunto e il peso totale finale del contenuto.

6. **Apparecchiatura e materiale**

- 6.1. Apparecchiatura per la misurazione della massa volumica e del titolo alcolometrico.
- 6.2. Bilancia analitica, in grado di misurare 4 decimali.
- 6.3. Gascromatografo a programmazione della temperatura, dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma e di un integratore (o di altro sistema di trattamento dati) in grado di misurare le superfici o le altezze dei picchi.
- 6.4. Una o più colonne gascromatografiche, in grado di separare gli analiti in modo che la risoluzione minima tra i singoli componenti (diversi dal 2-metilbutan-1-olo e dal 3-metilbutan-1-olo) sia almeno di 1,3.

Nota 2: Sono ritenute adeguate le seguenti colonne e le seguenti condizioni gascromatografiche:

- 1) Percolonna di ritenzione di 1 m × 0,32 mm di diametro interno associata a una colonna di CP-WAX 57 CB di 50 m × 0,32 mm di diametro interno, con spessore della fase stazionaria di 0,2 µm (polietilenglicolo stabilizzato) seguita da una colonna Carbowax 400 di 50 m × 0,32 mm di diametro interno, con spessore della fase stazionaria di 0,2 µm (le colonne sono collegate mediante raccordi a contatto diretto).

- Gas di trasporto e pressione: elio (135 kPa)
- Temperatura della colonna: isoterma a 35 °C per 17 min., programata da 35 °C a 70 °C a 12 °C/min, isoterma a 70 °C per 25 min
- Temperatura dell'iniettore: 150 °C
- Temperatura del rivelatore: 250 °C
- Volume di iniezione: 1 µl, split 1:20-100
- 2) Precolonna di 1 m × 0,32 mm di diametro interno collegata a una colonna CP-WAX 57 CB di 5 m × 0,32 mm di diametro interno, con spessore della fase stazionaria (polietilenglicolo stabilizzato) di 0,2 µm la precolonna è collegata alla colonna con un raccordo a contatto diretto.
- Gas di trasporto e pressione: elio (65 kPa)
- Temperatura della colonna: isoterma 35 °C per 10 min, programmata da 35 °C a 110 °C a 5 °C/min, programmata da 110 °C a 190 °C a 30 °C/min, isoterma a 190 °C per 2 min
- Temperatura dell'iniettore: 260 °C
- Temperatura del rivelatore: 300 °C
- Volume di iniezione: 1 µl, split 1:55-100
- 3) Colonna impaccata (5 % CW 20M, Caropak B) di 2 m × 2 mm di diametro interno.
- Temperatura della colonna: 65 °C per 4 min, da 65 °C a 140 °C a 10 °C/min, mantenuta a 140 °C per 5 min, da 140 °C a 150 °C a 5 °C/min, mantenuta a 150 °C per 3 min
- Temperatura dell'iniettore: 65 °C
- Temperatura del rivelatore: 200 °C
- Volume di iniezione: 1 µl

7. Campionatura e campioni

7.1. Campione di laboratorio.

Si misura il titolo alcolometrico (6.1) di ogni campione appena giunto in laboratorio.

8. Modo di operare (procedura utilizzata per il metodo convalidato)

8.1. Aliquota da analizzare

8.1.1. Pesare un adeguato recipiente da pesatura chiuso e registrare il peso.

8.1.2. Pipettare 9 ml di campione da laboratorio nel recipiente e registrare il peso (M_{CAMPIONE}).

8.1.3. Aggiungere 1 ml di soluzione di taratura E (5.14.5) e registrare il peso (M_{IS}).

8.1.4. Agitare vigorosamente il campione, capovolgendolo almeno 20 volte. Prima dell'analisi i campioni devono essere conservati a temperatura inferiore a 5 °C, in modo da limitare le perdite di sostanze volatili.

8.2. Prova in bianco

8.2.1. Con una bilancia in grado di misurare 4 cifre decimali (6.2) pesare un adeguato recipiente da pesatura chiuso e registrare il peso.

8.2.2. Pipettare 9 ml di soluzione etanolica da 400 ml/l (5.13) nel recipiente e registrare il peso.

8.2.3. Aggiungere 1 ml di soluzione di taratura E (5.14.5) e registrare il peso.

8.2.4. Agitare vigorosamente il materiale, capovolgendolo almeno 20 volte. Prima dell'analisi i campioni devono essere conservati a temperatura inferiore a 5 °C, in modo da limitare le perdite di sostanze volatili.

8.3. Prova preliminare

Iniettare la soluzione di taratura C (5.14.3) affinché tutti gli analiti siano separati con una risoluzione minima di 1,3 (tranne il 2-metilbutan-1-olo e il 3-metilbutan-1-olo).

8.4. Taratura

Occorre controllare la taratura con la seguente procedura. Assicurarsi che la risposta sia lineare analizzando successivamente per tre volte ognuna delle soluzioni di taratura di controllo della linearità (5.14.6) contenenti lo standard interno. Sulla base delle superfici o delle altezze dei picchi fornite dall'integratore calcolare, per ogni iniezione, il rapporto R per ogni composto e disegnare un grafico di R in funzione del rapporto C tra la concentrazione del composto e quella dello standard interno. Ne dovrebbe risultare un grafico lineare con un coefficiente di correlazione di almeno 0,99.

$$R = \frac{\text{Superficie o altezza del picco del composto}}{\text{Superficie o altezza del picco dello standard interno}}$$

$$C = \frac{\text{Concentraz. composto } (\mu\text{g} / \text{g})}{\text{Concentraz. standard interno } (\mu\text{g} / \text{g})}$$

8.5. Determinazione

Iniettare la soluzione di taratura C (5.14.3) e due soluzioni di taratura per il controllo della qualità (5.14.7). Proseguire con campioni non noti (preparati secondo quanto prescritto ai punti 8.1 e 8.2) inserendo una soluzione di taratura per il controllo della qualità ogni 10 campioni per garantire la stabilità dell'analisi. Iniettare una soluzione di taratura C (5.14.3) ogni 5 campioni.

9. **Calcolo**

Si può utilizzare un sistema automatico di trattamento dati, a condizione che questi possano essere controllati secondo i principi descritti nel metodo di cui sopra.

Misurare le superfici o le altezze dei picchi dei composti e dello standard interno.

9.1. Calcolo del coefficiente di risposta

In base al cromatogramma dell'iniezione della soluzione di taratura C (5.14.3), calcolare i coefficienti di risposta di ogni composto utilizzando la formula (1).

$$(1) \text{ Coefficiente di risposta} = \frac{\text{Superficie o altezza del picco dello standard interno}}{\text{Superficie o altezza del picco del composto}} \times \frac{\text{Conc. composto } (\mu\text{g} / \text{g})}{\text{Conc. IS } (\mu\text{g} / \text{g})}$$

dove:

IS = standard interno

Conc. composto = concentrazione del composto nella soluzione C (5.14.3)

Conc. IS = concentrazione dello standard interno nella soluzione C (5.14.3)

9.1.2. Analisi del campione

Utilizzando la formula (2), calcolare la concentrazione di ogni composto nei campioni.

(2) Concentrazione del composto ($\mu\text{g/g}$) =

$$\frac{\text{Superficie o altezza del picco del composto}}{\text{Superficie o altezza del picco dell'IS}} \times \frac{M_{\text{IS}} (\text{g})}{M_{\text{CAMPIONE}} (\text{g})} \times \text{Conc. IS } (\mu\text{g} / \text{g}) \times \text{RF}$$

dove:

M_{CAMPIONE} = peso del campione (8.1.2)

M_{IS} = peso dello standard interno (8.1.3)

Conc. IS = concentrazione dello standard interno nella soluzione E (5.14.5)

RF = coefficiente di risposta calcolato con la formula (1)

9.1.3. Analisi della soluzione di taratura per il controllo della qualità

Utilizzando la formula (3), calcolare la percentuale di recupero del valore-bersaglio per ogni composto negli standard per il controllo di qualità (5.14.7):

(3) % recupero del campione per il controllo della qualità =

$$\frac{\text{concentraz. analita nello standard per il controllo della qualità}}{\text{concentraz. analita nella soluzione D}} \times 100$$

La concentrazione dell'analita nello standard per il controllo della qualità si calcola utilizzando le precedenti formule (1) e (2).

9.2. Presentazione finale dei risultati

I risultati sono convertiti da µg/g in g per 100 litri di alcole assoluto per i campioni utilizzando la formula (4):

(4) Concentrazione in g per 100 litri di alcole assoluto =

$$\text{Conc } (\mu\text{g} / \text{g}) \times \rho \times 10 / [\text{titolo } (\% \text{ vol}) \times 1\,000]$$

dove

p = massa volumica in kg/m³.

I risultati sono espressi fino a 3 cifre significative, con al massimo una cifra decimale (ad esempio: 11,4 g/100 l di alcole assoluto).

10. **Garanzia e controllo della qualità (utilizzati per il metodo convalidato)**

Utilizzando la precedente formula (2), calcolare la concentrazione di ogni composto nelle soluzioni di calibrazione per il controllo della qualità preparate seguendo le procedure di cui ai punti da 8.1.1 a 8.1.4. Utilizzando la formula (3), calcolare la percentuale di recupero del valore-bersaglio. Se i risultati sono compresi entro il ± 10 % dei loro valori teorici per ogni composto, l'analisi può procedere. Diversamente occorre ricercare la causa dell'imprecisione e prendere le opportune misure correttive.

11. **Precisione del metodo**

Risultati statistici delle prove interlaboratorio. Nelle seguenti tabelle figurano i valori relativi ai seguenti composti: acetaldeide, acetato d'etile, acetale, acetaldeide totale, metanolo, butan-2-olo, propan-1-olo, butan-1-olo, metanol-1-olo, 2 metil-butan-1-olo, 3 metil-butan-1-olo.

Uno studio sulla precisione del metodo, condotto secondo procedure convenute a livello internazionale, ha prodotto i seguenti risultati [1] [2].

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Acetaldeide

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	28	26	27	27	28
Numero di risultati aberranti (laboratori)	2	4	3	3	2
Numero di risultati accettati	56	52	54	54	56
Media (\bar{x}) µg/g	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) µg/g	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Limite di ripetibilità (r) µg/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) µg/g	12	14	22	6,8	8,9
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Limite di riproducibilità (R) µg/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.

B Kirsch; in doppio cieco.

C Grappa; in doppio cieco.

D Whisky; frazione (*).

E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Acetato di etile

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	24	24	25	24	24
Numero di risultati aberranti (laboratori)	2	2	1	2	2
Numero di risultati accettati	48	48	50	48	48
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	96,8	1 046	120,3	112,5 91,8 (*)	99,1 117,0 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Tipi di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Acetale

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	20	21	22	17	21
Numero di risultati aberranti (laboratori)	4	3	2	4	3
Numero di risultati accettati	40	42	44	34	42
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60 (*)	15,1 28,3 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD _r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD _R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Tipi di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Acetaldeide totale

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	23	19	22	21	22
Numero di risultati aberranti (laboratori)	1	5	2	3	2
Numero di risultati accettati	46	38	44	42	44
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Limite di ripetibilità (t) $\mu\text{g/g}$	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	13	15	24,1	7,3	9,0
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Tipi di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Metanolo

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	26	27	27	28	25
Numero di risultati aberranti (laboratori)	4	3	3	1	4
Numero di risultati accettati	52	54	54	56	50
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	4,4	27	22	1,5	1,3
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Limite di ripetibilità (t) $\mu\text{g/g}$	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	13	99	60	4,5	2,8
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Tipo di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	4
Analita	Butan-2-olo

Campioni	A	B	C	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	21	27	29	22
Numero di risultati aberranti (laboratori)	4	3	1	3
Numero di risultati accettati	42	54	58	44
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$.	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	0,40	2,2	0,87	0,64
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	6,1	2,5	1,8
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	0,89	13	3,2	0,87
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	2,5	35,5	8,9	2,4

Tipi di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	Propan-1-olo

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	29	27	27	29	29
Numero di risultati aberranti (laboratori)	2	4	3	2	2
Numero di risultati accettati	58	54	54	58	58
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Tipi di campione

- A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	3
Analita	Butan-1-olo

Campioni	A	B	C
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	20	22	22
Numero di risultati aberranti (laboratori)	4	4	6
Numero di risultati accettati	40	44	44
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	3,79	5,57	7,54
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	0,43	0,20	0,43
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	0,6	1,2
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	0,59	0,55	0,82
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	1,7	1,5	2,3

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.

B Kirsch; in doppio cieco.

C Grappa; in doppio cieco.

Anno della prova interlaboratorio	1997
Numero di laboratori	32
Numero di campioni	5
Analita	2-metilpropan-1-olo

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	28	31	30	26	25
Numero di risultati aberranti (laboratori)	3	0	1	5	6
Numero di risultati accettati	56	62	60	52	50
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.

B Kirsch; in doppio cieco.

C Grappa; in doppio cieco.

D Whisky; frazione (*).

E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio 1997
 Numero di laboratori 32
 Numero di campioni 5
 Analita 2-metilbutan-1-olo

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	25	26	25	27	25
Numero di risultati aberranti (laboratori)	3	2	3	1	2
Numero di risultati accettati	50	52	50	54	50
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$.	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).

Anno della prova interlaboratorio 1997
 Numero di laboratori 32
 Numero di campioni 5
 Analita 3-metilbutan-1-olo

Campioni	A	B	C	D	E
Numero di laboratori considerati dopo l'eliminazione degli aberranti	23	23	24	27	21
Numero di risultati aberranti (laboratori)	5	5	4	1	6
Numero di risultati accettati	46	46	48	54	42
Media (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Deviazione standard della ripetibilità (s_r) $\mu\text{g/g}$	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Deviazione standard relativa della ripetibilità (RSD_r) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Limite di ripetibilità (r) $\mu\text{g/g}$	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Deviazione standard della riproducibilità (s_R) $\mu\text{g/g}$	29,8	13	21	8,5	6,7
Deviazione standard relativa della riproducibilità (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Limite di riproducibilità (R) $\mu\text{g/g}$	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Tipi di campione

A Brandy; in doppio cieco.
 B Kirsch; in doppio cieco.
 C Grappa; in doppio cieco.
 D Whisky; frazione (*).
 E Rum; frazione (*).