

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 2870/2000 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
της 19ης Δεκεμβρίου 2000
για καθορισμό των κοινοτικών μεθόδων αναφοράς που εφαρμόζονται στις αναλύσεις στον τομέα των
αλκοολούχων ποτών

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

Έχοντας υπόψη:

τη συνθήκη για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Κοινότητας,

τον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 του Συμβουλίου, της 29ης Μαΐου 1989, για τη θέσπιση των γενικών κανόνων σχετικά με τον ορισμό, το χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των αλκοολούχων ποτών⁽¹⁾, όπως τροποποιήθηκε με την πράξη προσχώρησης της Αυστρίας, της Φινλανδίας και της Σουηδίας, και ιδίως το άρθρο 4 παράγραφος 8,

Εκτιμώντας τα ακόλουθα:

- (1) Το άρθρο 4 παράγραφος 8 του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 προβλέπει τη θέσπιση μεθόδων που πρέπει να χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των αλκοολούχων ποτών. Οι μέθοδοι αναφοράς πρέπει να χρησιμοποιούνται, για να εξασφαλίζεται η συμμόρφωση με τον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 και τον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1014/90 της Επιτροπής, της 24ης Απριλίου 1990, περί λεπτομερών κανόνων εφαρμογής για τον ορισμό, το χαρακτηρισμό και την παρουσίαση των αλκοολούχων ποτών⁽²⁾, όπως τροποποιήθηκε τελευταία από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2140/98⁽³⁾, όταν διενεργείται επίσημος έλεγχος ή σε περίπτωση διαφοράς.
- (2) Είναι σκόπιμο, στο μέτρο του δυνατού, να υιοθετηθούν και να περιγραφούν ως κοινοτικές αναλυτικές μέθοδοι αναφοράς, οι μέθοδοι που τυγχάνουν γενικής αναγνώρισης.
- (3) Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η επιστημονική πρόοδος και οι διαφορές εξοπλισμού των επίσημων εργαστηρίων, σκόπιμο είναι να επιτραπεί, υπό την ευθύνη των υπευθύνων του εργαστηρίου, η εφαρμογή μεθόδων βασιζόμενων σε άλλες αρχές μέτρησης, εκτός των μεθόδων που περιγράφονται στο παράρτημα του παρόντος κανονισμού, όταν οι μέθοδοι αυτές προσφέρουν επαρκείς εγγυήσεις όσον αφορά το αποτέλεσμα και ανταποκρίνονται, ιδίως, στα κριτήρια που καθορίζονται στο παράρτημα της οδηγίας 85/591/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 20ής Δεκεμβρίου 1985, για την καθιέρωση κοινοτικών τρόπων δειγματοληψίας και μεθόδων ανάλυσης για τον έλεγχο των τροφίμων⁽⁴⁾ και εφόσον μπορεί να αποδειχθεί ότι η διακύμανση στην ακρίβεια, στην επαναληψιμότητα και στην αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με τις μεθόδους αυτές ευρίσκονται εντός των ορίων των αποτελεσμάτων που έχουν ληφθεί με τις μεθόδους αναφοράς, οι οποίες περιγράφονται στον παρόντα κανονισμό. Εφόσον τηρείται ο όρος αυτός, μπορεί να επιτραπεί η εφαρμογή άλλων μεθόδων ανάλυσης. Σημασία έχει ωστόσο, να διευκρινισθεί ότι σε περίπτωση διαφοράς, οι προαναφερθείσες άλλες μέθοδοι δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τις μεθόδους αναφοράς.

- (4) Τα μέτρα που προβλέπονται στον παρόντα κανονισμό είναι σύμφωνα με τη γνώμη της επιτροπής εφαρμογής αλκοολούχων ποτών,

ΕΞΕΔΩΣΕ ΤΟΝ ΠΑΡΟΝΤΑ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟ:

Άρθρο 1

Οι κοινοτικές μέθοδοι αναφοράς που εφαρμόζονται στις αναλύσεις στον τομέα των αλκοολούχων ποτών:

- σε περίπτωση διεξαγωγής επίσημου ελέγχου, ή
- σε περίπτωση διαφοράς,

για να διασφαλίσουν την τήρηση των διατάξεων που προβλέπονται στον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 και στον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1014/90, σε περίπτωση διεξαγωγής επίσημων ελέγχων ή σε περίπτωση διαφοράς, είναι αυτές που περιλαμβάνονται στο παράρτημα του παρόντος κανονισμού.

Άρθρο 2

Κατά παρέκκλιση προς το άρθρο 1 πρώτη περίπτωση, επιτρέπονται άλλες μέθοδοι ανάλυσης, υπό την ευθύνη των υπευθύνων του εργαστηρίου, υπό τον όρο ότι η ακρίβεια και η πιστότητα (επαναληψτικότητα και αναπαραγωγιμότητα) αυτών είναι τουλάχιστον ισοδύναμη με εκείνη των αντιστοίχων αναλυτικών μεθόδων αναφοράς που περιλαμβάνονται στο παράρτημα.

Άρθρο 3

Όταν δεν υπάρχουν κοινοτικές αναλυτικές μέθοδοι αναφοράς, για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχομένων ουσιών σε συγκεκριμένο αλκοολούχο ποτό, τότε εφαρμόζονται οι ακόλουθες μέθοδοι:

- α) μέθοδοι ανάλυσης που έχουν καταστεί έγκυρες βάσει διεθνών αναγνωρισμένων διαδικασιών, και ιδίως ανταποκρίνονται στα κριτήρια που έχουν τεθεί στο παράρτημα της οδηγίας 85/591/ΕΟΚ·
- β) μέθοδοι ανάλυσης σύμφωνες προς τα συνιστώμενα πρότυπα του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης (ISO)·
- γ) μέθοδοι ανάλυσης που έχουν αναγνωρισθεί από τη Γενική Συνέλευση του Διεθνούς Γραφείου Αμπέλου και Οίνου (OIV) και έχουν δημοσιευθεί με επιμέλειά του·
- δ) εν απουσία μιας των μεθόδων όπως αναφέρονται στα στοιχεία α), β) και γ) και με τις προϋποθέσεις της ακρίβειας, της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητάς της:
 - μία μέθοδος ανάλυσης, η οποία έχει εγκριθεί από το ενδιαφερόμενο κράτος μέλος,
 - σε περίπτωση ανάγκης, οποιαδήποτε άλλη κατάλληλη μέθοδος ανάλυσης.

⁽¹⁾ ΕΕ L 160 της 12.6.1989, σ. 1.

⁽²⁾ ΕΕ L 105 της 25.4.1990, σ. 9.

⁽³⁾ ΕΕ L 270 της 7.10.1998, σ. 9.

⁽⁴⁾ ΕΕ L 372 της 31.12.1985, σ. 50.

Άρθρο 4

Για την εφαρμογή του παρόντος κανονισμού:

- α) «όριο επαναληψιμότητας» είναι η τιμή, μικρότερη η ίση της οποίας αναμένεται, σε διάστημα εμπιστοσύνης 95 %, η απόλυτη τιμή της διαφοράς δύο μεμονωμένων αποτελεσμάτων τα οποία έχουν ληφθεί βάσει μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες (ίδιος τεχνικός εργαστηρίου, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ μεσολαβούν χρονικό διάστημα) (ISO 3534-1).
- β) «όριο αναπαραγωγιμότητας» είναι η τιμή, μικρότερη η ίση της οποίας αναμένεται, σε διάστημα εμπιστοσύνης 95 %, η απόλυτη τιμή της διαφοράς δύο μεμονωμένων αποτελεσμάτων που λαμβάνονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες (διαφορετικοί τεχνι-

κοί εργαστηρίου, διαφορετικές συσκευές, ή/και διαφορετικά εργαστήρια, ή/και διαφορετικές χρονικές στιγμές) (ISO 3534-1).

- γ) «πιστότητα» είναι η εγγύτητα του αποτελέσματος της ανάλυσης σε σχέση με την τιμή αναφοράς (ISO 3534-1).

Άρθρο 5

Ο παρών κανονισμός αρχίζει να ισχύει την έβδομη ημέρα από τη δημοσίευσή του στην *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων*.

Εφαρμόζεται από την 1η Ιανουαρίου 20001.

Ο παρών κανονισμός είναι δεσμευτικός ως προς όλα τα μέρη του και ισχύει άμεσα σε κάθε κράτος μέλος.

Βρυξέλλες, 19 Δεκεμβρίου 2000.

Για την Επιτροπή
Franz FISCHLER
Μέλος της Επιτροπής

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΦΟΡΑΣ:

- I. Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου κατ' όγκον
Προσάρτημα I: Παρασκευή του αποστάγματος
Προσάρτημα II: Μέτρηση της μάζας κατ' όγκον του αποστάγματος
— Μέθοδος Α = μέτρηση με λήκυθο
— Μέθοδος Β = ηλεκτρονικό πυκνόμετρο
— Μέθοδος Γ = πυκνομετρική μέτρηση με τη βοήθεια υδροστατικού ζυγού
 - II. Προσδιορισμός ολικού ξηρού εκχυλίσματος με σταθμική μέθοδο
 - III. Προσδιορισμός πτητικών και μεθανόλης
 - III.1. Γενικές παρατηρήσεις
 - III.2. Πτητικά συστατικά: αλδεύδες, ανώτερες αλκοόλες, οξικός αιθυλεστέρας και μεθανόλη (αέρια χρωματογραφία)
 - III.3. Πτητική οξύτητα (p.m.)
 - IV. Υδροκυανικό οξύ (p.m.)
 - V. Ανηθόλη (p.m.)
 - VI. Γλυκυρριζικό οξύ (p.m.)
 - VII. Χαλκόνες (p.m.)
 - VIII. Ολικά ζάχαρα (p.m.)
 - IX. Κρόκος αυγού (p.m.)
-

I. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ ΚΑΤ' ΟΓΚΟ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ

Εισαγωγή

Η μέθοδος αναφοράς περιλαμβάνει δύο προσαρτήματα:

Προσάρτημα I: Παρασκευή αποστάγματος

Προσάρτημα II: Μέτρηση της πυκνότητας αποστάγματος

1. Πεδίο εφαρμογής

Η μέθοδος εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του αληθούς αλκοολικού τίτλου κατ' όγκο των αλκοολούχων ποτών.

2. Παραπομπή σε προδιαγραφές

ISO 3696:1987 Νερό αναλυτικής καθαρότητας — Προδιαγραφές και μέθοδοι δοκιμής

3. Όροι και ορισμοί

3.1. Θερμοκρασία αναφοράς:

Η θερμοκρασία αναφοράς για τον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκον, της πυκνότητας και του ειδικού βάρους των αλκοολούχων ποτών είναι εκείνη των 20 °C.

Σημείωση 1: Ο όρος «σε t °C» επιφυλάσσεται για όλους τους προσδιορισμούς (της πυκνότητας ή του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκον) που γίνονται σε θερμοκρασίες άλλες, πλην της θερμοκρασίας αναφοράς των 20 °C.

3.2. Πυκνότητα:

Πυκνότητα είναι η μάζα ανά μονάδα όγκου των αλκοολούχων ποτών, στο κενό και στη θερμοκρασία των 20 °C. Εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά κυβικό μέτρο και συμβολίζεται με το $\rho_{20\text{ °C}}$ ή ρ_{20} .

3.3. Σχετική πυκνότητα:

Σχετική πυκνότητα στους 20 °C είναι ο λόγος, εκφραζόμενος με δεκαδικό αριθμό, της πυκνότητας του αλκοολούχου ποτού στους 20 °C προς την πυκνότητα του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Παριστάνεται με το σύμβολο $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ ή $d_{20/20}$, ή απλώς d όταν δεν υπάρχει πιθανότητα σύγχυσης. Το (χαρακτηριστικό) μέγεθος που εκάστοτε μετράται πρέπει να αναγράφεται στο πιστοποιητικό ανάλυσης με τη χρησιμοποίηση των προαναφερομένων και μόνο συμβόλων.

Σημείωση 2: Είναι δυνατή η εύρεση της σχετικής πυκνότητας από την πυκνότητα ρ_{20} στους 20 °C:

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

όπου 998,203 η πυκνότητα του νερού σε 20 °C.

3.4. Αληθής αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο:

Ο αληθής αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο των αλκοολούχων ποτών είναι ίσος προς τον αριθμό λίτρων αιθυλικής αλκοόλης που περιέχονται σε 100 l μείγματος νερού-αλκοόλης που έχει την ίδια πυκνότητα με αυτήν του αλκοολικού αποστάγματος που προκύπτει μετά από απόσταξη του αλκοολούχου ποτού. Οι τιμές αναφοράς για τον αλκοολικό τίτλο κατ' όγκο (% vol) στους 20 °C συναρτήσει της πυκνότητας στους 20 °C, για διάφορα μείγματα νερού-αλκοόλης, που πρέπει να χρησιμοποιούνται, είναι αυτές που περιλαμβάνονται στον διεθνή πίνακα που έχει αναγνωριστεί από την International Legal Metrology Organisation στη σύστασή της με αριθ. 22.

Η γενική εξίσωση που συνδέει τον αλκοολικό τίτλο κατ' όγκο και την πυκνότητα μειγμάτων νερού-αλκοόλης, σε δεδομένη θερμοκρασία, περιλαμβάνεται στο κεφάλαιο 3 «Αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο» του παραρτήματος του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2676/90 (ΕΕ L 272 της 3.10.1990, σ.1) ή στο εγχειρίδιο αναλυτικών μεθόδων του ΟΙV (1994) (σ. 17).

Σημείωση 3: Προκειμένου για τα λικέρ και τις κρέμες για τα οποία είναι δύσκολο να μετρηθεί ο όγκος με ακρίβεια, το δείγμα πρέπει να ζυγίζεται και προσδιορίζεται, κατ' αρχήν, ο αλκοολικός τίτλος κατά βάρος.

Τύπος μετατροπής:

$$\text{Αλκοολικός τίτλος κατ' όγκον (\% vol)} = \frac{\text{ATM (\% μάζα)} \times \rho_{20} (\text{δείγμα})}{\rho_{20} (\text{αλκοόλη})}$$

όπου

ATM = αλκοολικός τίτλος κατά βάρος.

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

4. Αρχή

Ο αλκοολικός τίτλος κατ' όγκον του αποστάγματος προσδιορίζεται, μετά από απόσταξη, με λήκυθο, ηλεκτρονικό πυκνόμετρο ή με υδροστατικό ζυγό.

ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ Ι: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΟΣ

1. Πεδίο εφαρμογής

Σύμφωνα με τη μέθοδο, παρασκευάζονται αποστάγματα, που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια για τον προσδιορισμό του αληθούς αλκοολικού τίτλου κατ' όγκο των αλκοολούχων ποτών.

2. Αρχή

Τα αλκοολούχα ποτά αποστάζονται, προκειμένου να διαχωρισθεί η αιθυλική αλκοόλη και οι άλλες πτητικές ουσίες από το εκχύλισμα (ουσίες μη αποστάζουσες).

3. Αντιδραστήρια και υλικά

- 3.1. Κόκκοι ομαλού βρασμού.
- 3.2. Πυκνό αντιφριστικό γαλάκτωμα (για λικέρ κρέμας).

4. Συσκευές και εξοπλισμός

Συνήθεις συσκευές εργαστηρίου και ειδικότερα τα εξής:

- 4.1. Υδρόλουτρο ικανό να διατηρείται σε θερμοκρασία από 10 °C έως 15 °C.
Υδρόλουτρο ικανό να διατηρείται σε θερμοκρασία 20 °C ($\pm 0,2$ °C).
- 4.2. Ογκομετρικές φιάλες 100 ml και 200 ml κλάσης Α, διακριβωμένες με ακρίβεια $\pm 0,1$ % και 0,15 % αντίστοιχα.
- 4.3. Συσκευή απόσταξης:
 - 4.3.1. Γενικές απαιτήσεις
Η χρησιμοποιούμενη αποστακτική συσκευή πρέπει να τηρεί τις εξής απαιτήσεις:
 - ο αριθμός των συνδεσμολογιών πρέπει να είναι ο ελάχιστος δυνατός και να εξασφαλίζεται η στεγανότητα του συστήματος,
 - ύπαρξη μηχανισμού για την αποτροπή κοχλιασμού (το ζέον υγρό συμπαρασύρεται από τον ατμό) και για την ομαλή ρύθμιση της ταχύτητας απόσταξης των πλούσιων σε αλκοόλη ατμών,
 - ταχεία και ολοκληρωτική συμπύκνωση των ατμών της αλκοόλης,
 - συλλογή των πρώτων κλασμάτων της απόσταξης σε υδατικό μέσο.
 - Η χρησιμοποιούμενη πηγή θερμότητας πρέπει να περιλαμβάνει και κατάλληλη διάταξη για τη διάχυση της θερμότητας, ώστε να αποφεύγονται οι πυρολύσεις του εκχυλίσματος.
 - 4.3.2. Μία κατάλληλη συσκευή απόσταξης παρουσιάζεται στην εικόνα 1 και περιλαμβάνει τα εξής μέρη:
 - σφαιρική φιάλη του ενός λίτρου, με τυποποιημένο σύνδεσμο από εσμηρισμένο γυαλί,
 - στήλη απόσταξης, ύψους τουλάχιστον 20 cm (για παράδειγμα στήλη Vigreux),
 - κεκαμμένος σύνδεσμος με ευθύγραμμο συμπυκνωτή μήκους 10 cm περίπου (τύπου West), κάθετης προσαρμογής,
 - ψυκτήρας μήκους 40 cm,
 - σωλήνας απαγωγής, μέσω του οποίου απάγεται το απόσταγμα προς τον πυθμένα βαθμονομημένης φιάλης, η οποία περιέχει μικρή ποσότητα νερού.

Σημείωση: Η συσκευή που περιγράφεται παραπάνω έχει προβλεφθεί για δείγμα τουλάχιστον 200 ml. Ωστόσο, η συσκευή μπορεί να δέχεται μικρότερα δείγματα, με τη χρησιμοποίηση μικρότερης σφαιρικής φιάλης, αρκεί να χρησιμοποιηθεί κατάλληλο επίθεμα ή άλλος μηχανισμός, ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή υγρού.

5. Φύλαξη των δειγμάτων

Τα δείγματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου πριν υποστούν ανάλυση.

6. Διαδικασία

Προκαταρκτική παρατήρηση:

Η απόσταξη μπορεί επίσης να γίνει με την διαδικασία που δημοσιεύτηκε από τη IUPAC (1968).

6.1. Έλεγχος της συσκευής απόσταξης

Η χρησιμοποιούμενη συσκευή πρέπει (να είναι σε θέση να):

Κατά την δι' αυτής απόσταξη 200 ml διαλύματος νερού-αλκοόλης, γνωστής συγκέντρωσης, κοντά στο 50 % κατ' όγκο, να μην παρατηρούνται απώλειες αλκοόλης ανώτερες του 0,1 % κατ' όγκο.

- 6.2. Αλκοολούχα ποτά αλκοολικού τίτλου κάτω του 50 % κατ' όγκον.
200 ml του αλκοολούχου ποτού φέρονται σε ογκομετρική φιάλη.
Σημειώνεται η θερμοκρασία του υγρού ή διατηρείται σταθερή στη θερμοκρασία αναφοράς (20 °C).
Το δείγμα εισάγεται στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής συσκευής και η ογκομετρική φιάλη εκπλένεται τρις, με ποσότητα 20 ml περίπου αποσταγμένου νερού, κάθε φορά. Τα υγρά της έκπλυσης προστίθενται κάθε φορά στο περιεχόμενο της φιάλης απόσταξης.
Σημείωση: Η αραίωση αυτή στα 60 ml είναι επαρκής για αλκοολούχα που περιέχουν λιγότερο από 250 g ξηρού εκχυλίσματος ανά λίτρο. Άλλως, για να αποφευχθεί η πυρόλυση, ο όγκος των υγρών της έκπλυσης πρέπει να είναι τουλάχιστον 70 ml, αν η συγκέντρωση του ξηρού αποστάγματος είναι 300 g/l, 85 ml για 400 g/l ξηρού εκχυλίσματος και 100 ml για 500 g/l ξηρού εκχυλίσματος (π.χ. σε ορισμένα λικέρ φρούτων ή κρέμες). Οι όγκοι αυτοί προσαρμόζονται αναλόγως, στην περίπτωση διαφορετικού όγκου του δείγματος.
Προστίθενται μερικοί κόκκοι, για την αποφυγή βιαίου βρασμού (3.1) (και αντιαφριστικό για λικέρ κρέμας).
Εισάγονται 20 ml αποσταγμένο νερό στην αρχική ογκομετρική φιάλη των 200 ml που θα χρησιμοποιηθεί και για τη συλλογή του αποστάγματος. Η φιάλη αυτή πρέπει, κατόπιν, να τοποθετηθεί σε κρύο υδρόλουτρο (4.1) (10 °C έως 15 °C για αλκοολούχα με γλυκάνισο).
Το όλο περιεχόμενο της φιάλης αποστάζεται προσεκτικά, κατά περίπτωση δε και υπο ανάδευση, ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες και η απανθράκωση, μέχρις ότου το επίπεδο του αποστάγματος βρεθεί μερικά χιλιοστά κάτω από τη χαραγή βαθμονόμησης της ογκομετρικής φιάλης συλλογής του.
Όταν η θερμοκρασία του αποστάγματος φθάσει σε $\pm 0,5$ °C σε σχέση με την αρχική θερμοκρασία του υγρού, τούτο συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή βαθμονόμησης με αποσταγμένο νερό και το όλον αναμειγνύεται καλά.
Το απόσταγμα αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκο (παράρτημα II).
- 6.3. Αλκοολούχα ποτά αλκοολικού τίτλου άνω του 50 % κατ' όγκον.
Παραλαμβάνονται 100 ml από το αλκοολούχο ποτό σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, και στη συνέχεια μεταφέρονται στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής συσκευής.
Η ογκομετρική φιάλη ξεπλένεται, μερικές φορές, με αποσταγμένο νερό και τα υγρά της έκπλυσης προστίθενται στο περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης απόσταξης. Χρησιμοποιείται αρκετό νερό, ώστε το περιεχόμενο της φιάλης να φθάσει στα 230 ml περίπου.
Σε ογκομετρική φιάλη των 200 ml φέρονται 20 ml αποσταγμένου νερού. Σ' αυτήν θα συλλεγεί το απόσταγμα. Η φιάλη τοποθετείται κατόπιν σε υδρόλουτρο κρύου νερού (4.1) (10 έως 15 °C για αλκοολούχα ποτά με γλυκάνισο).
Το περιεχόμενο αποστάζεται, υπο συχνή ανάδευση, μέχρις ότου η στάθμη του αποστάγματος βρεθεί μερικά χιλιοστά κάτω από τη χαραγή βαθμονόμησης της ογκομετρικής φιάλης των 200 ml.
Όταν η θερμοκρασία του αποστάγματος φθάσει σε $\pm 0,5$ °C σε σχέση με την αρχική θερμοκρασία του υγρού, συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με αποσταγμένο νερό και το όλον αναμειγνύεται καλά.
Το απόσταγμα αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκο (παράρτημα II).
Σημείωση: Ο αλκοολικός τίτλος κατ' όγκο του αλκοολούχου ποτού είναι ο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος επί δύο.

ΠΡΟΣΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΟΣ

ΜΕΘΟΔΟΣ Α: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΛΗΘΟΥΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ ΚΑΤ' ΟΓΚΟΝ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ — ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΛΗΚΥΘΟ**A.1. Αρχή**

Ο αλκοολικός τίτλος κατ' όγκον ευρίσκεται από την πυκνότητα του αποστάγματος, η οποία προσδιορίζεται με τη λήκυθο.

A.2. Αντιδραστήρια και υλικά

Κατά την ανάλυση, εκτός αν άλλως ορίζεται, χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας και νερό βαθμού τουλάχιστον 3, όπως καθορίζεται στην προδιαγραφή ISO 3696:1987.

A.2.1. Διάλυμα χλωριούχου νατρίου (2 % w/v)

Για την παρασκευή ενός λίτρου του διαλύματος, ζυγίζονται 20 g χλωριούχου νατρίου και διαλύονται σε νερό μέχρι όγκου 1 λίτρου.

A.3. Συσκευές και εξοπλισμός

Συνήθης εξοπλισμός εργαστηρίου, και ειδικότερα τα εξής:

A.3.1. Ζυγός αναλυτικός με δυνατότητα ζύγισης 0,1 mg.**A.3.2. Θερμόμετρο, με σύνδεσμο από εσφυρισμένο γυαλί, βαθμονομημένο σε δέκατα του βαθμού, από 10 έως 30 °C. Το θερμομέτρο αυτό πρέπει να είναι διακριβωμένο ή να έχει ελεγχθεί με διακριβωμένο άλλο.****A.3.3. Γυάλινη λήκυθος, πυρέξ, χωρητικότητας 100 ml περίπου, εξοπλισμένη με κινητό θερμομέτρο από εσφυρισμένο γυαλί (A.3.2). Η λήκυθος φέρει πλευρικό σωλήνα μήκους 25 mm και εσωτερικής διαμέτρου 1 mm (το ανώτερο), που καταλήγει σε κωνικό εσφυρισμένο σύνδεσμο. Άλλες λήκυθοι, όπως περιγράφονται στην ISO 3507, π.χ. 50 ml, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αν χρειάζεται.****A.3.4. Φιάλη-αντίβαρο, του αυτού εξωτερικού όγκου (με ακρίβεια 1 ml) με τη λήκυθο και μάζας ίσης προς τη μάζα αυτής γεμάτης με υγρό πυκνότητας 1.01 (διάλυμα χλωριούχου νατρίου, A.2.1).****A.3.5. Θερμομονωτικό περιβλήμα που προσαρμόζεται ακριβώς στο σώμα της ληκύθου.**

Σημείωση 1: Κατά τη μέθοδο προσδιορισμού των πυκνοτήτων εν κενώ των αλκοολούχων ποτών γίνεται χρήση ζυγού δύο δίσκων, ληκύθου και (μιας) φιάλης-αντίβαρου του ίδιου εξωτερικού όγκου, ώστε να εξουδετερωθούν και η επίδραση της άνωσης του αέρα στο σύστημα ανά πάσα στιγμή. Αυτή η απλή τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί και με τη χρησιμοποίηση ζυγού ενός δίσκου, αρκεί η φιάλη-αντίβαρο να ζυγίζεται και πάλι, ώστε να ελέγχονται οι μεταβολές της άνωσης κατά τη διάρκεια του πειράματος.

A.4. Διαδικασία

Προκαταρκτικές παρατηρήσεις:

Στην ακόλουθη μέθοδο χρησιμοποιείται, για τον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου, λήκυθος των 100-ml· με αυτήν επιτυγχάνεται η καλύτερη ακρίβεια. Ωστόσο, μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί και μικρότερη λήκυθος, π.χ. των 50 ml.

A.4.1. Βαθμονόμηση ληκύθου

Η λήκυθος βαθμονομείται με τον προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

- βάρος κενής ληκύθου,
- όγκος ληκύθου στους 20 °C,
- μάζα ληκύθου γεμάτης με νερό στους 20 °C.

A.4.1.1. Βαθμονόμηση με τη χρήση ζυγού ενός δίσκου:

Προσδιορίζεται:

- η μάζα της καθαρής, στεγνής ληκύθου (P),
- η μάζα της ληκύθου γεμάτης με νερό σε t °C (P1)
- η μάζα της φιάλης-αντίβαρου (T0).

A.4.1.1.1. Ζυγίζεται η καθαρή, στεγνή λήκυθος (P).

A.4.1.1.2. Η λήκυθος πληρούται προσεκτικά με αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου και προσαρμόζεται το θερμόμετρο.

Η λήκυθος στεγνώνεται προσεκτικά και τοποθετείται στο θερμομονωτικό περίβλημα. Το περιεχόμενο αναδεύεται δι' ανακινήσεως της λήκυθου, μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η ένδειξη της θερμοκρασίας, στο θερμόμετρο.

Η λήκυθος φέρεται στο ίδιο επίπεδο με το ανώτερο χείλος του πλευρικού σωλήνα. Διαβάζεται προσεκτικά η θερμοκρασία $t^{\circ}\text{C}$ και διορθώνεται ενδεχομένως κατά το σφάλμα ακριβείας της κλίμακας του θερμομέτρου.

Ζυγίζεται η γεμάτη με νερό λήκυθος (P1).

A.4.1.1.3. Ζυγίζεται η φιάλη-αντίβαρο (T0).

A.4.1.1.4. Υπολογισμός:

— βάρος της κενής ληκύθου = $P + m$
όπου m είναι η μάζα του αέρα που περιέχεται στη λήκυθο
 $m = 0,0012 \times (P1 - P)$

Σημείωση 2: 0,0012 είναι η πυκνότητα του ξηρού αέρα σε 20°C και σε πίεση 760 mm Hg.

— Όγκος της ληκύθου στους 20°C :

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

όπου F_t είναι ο συντελεστής για τη θερμοκρασία $t^{\circ}\text{C}$, ο οποίος λαμβάνεται από τον πίνακα I του κεφαλαίου 1 «Πυκνότητα και ειδικό βάρος» του παραρτήματος του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2676/90 (σ. 10).

Ο όγκος στους 20°C πρέπει να είναι γνωστός με προσέγγιση 0,001 ml.

— μάζα του νερού στο πυκνόμετρο στους 20°C :

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

όπου 0,998203 είναι η πυκνότητα του νερού στους 20°C .

Σημείωση 3: Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή 0,99715 της πυκνότητας στον αέρα και να υπολογιστεί ο αλκοολικός τίτλος συναρτήσει της αντίστοιχης πυκνότητας στον αέρα, από τους τελωνειακούς και δασμολογικούς πίνακες του Ηνωμένου Βασιλείου. Στην περίπτωση αυτή, δεν χρειάζεται διόρθωση για τη μάζα του περιεχομένου στη λήκυθο αέρα.

A.4.1.2. Μέθοδος βαθμονόμησης με ζυγό δύο δίσκων:

A.4.1.2.1. Η φιάλη-αντίβαρο τοποθετείται στον αριστερό δίσκο του ζυγού και η καθαρή και στεγνή λήκυθος με το πάμα-δέκτη στο δεξιό δίσκο. Επιτυγχάνεται ισορροπία των δύο δίσκων τοποθετώντας, δίπλα στη λήκυθο, σταθμά ακριβείας: έστω p γραμμάρια (p).

A.4.1.2.2. Η λήκυθος πληρούται, προσεκτικά, με αποσταγμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετείται το θερμόμετρο στη συνέχεια η λήκυθος σκουπίζεται προσεκτικά, για να στεγνώσει, και τοποθετείται στο θερμομονωτικό περίβλημα. Το περιεχόμενο αναδεύεται, δι' ανακινήσεως της ληκύθου, μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η ένδειξη της θερμοκρασίας, στο θερμόμετρο.

Η λήκυθος φέρεται στο ίδιο επίπεδο με το ανώτερο χείλος του πλευρικού σωλήνα. Ο πλευρικός αυτός σωλήνας σπογγίζεται και τοποθετείται το πάμα-δέκτης. Διαβάζεται προσεκτικά η θερμοκρασία $t^{\circ}\text{C}$ και διορθώνεται ενδεχομένως κατά το σφάλμα ακριβείας της κλίμακας του θερμομέτρου.

Η λήκυθος ζυγίζεται γεμάτη με νερό και έστω p' το βάρος σε γραμμάρια για το οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία των δίσκων.

A.4.1.2.3. Υπολογισμοί:

— βάρος της κενής ληκύθου = $p + m$
όπου m είναι η μάζα του αέρα που περιέχεται στη λήκυθο.
 $m = 0,0012 \times (p - p')$

— Όγκος ληκύθου στους 20°C :

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

όπου F_t είναι ο συντελεστής για τη θερμοκρασία $t^{\circ}\text{C}$, λαμβανόμενος από τον πίνακα I του κεφαλαίου 1 «Πυκνότητα και ειδικό βάρος» του παραρτήματος του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2676/90 (σ. 10).

Ο όγκος στους 20°C πρέπει να είναι γνωστός με προσέγγιση 0,001 ml.

— Μάζα του νερού στη λήκυθο στους 20°C :

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

όπου 0,998203 είναι η πυκνότητα του νερού στους 20°C .

- A.4.2. Προσδιορισμός αλκοολικού τίτλου του δείγματος
- A.4.2.1. Χρησιμοποίηση ζυγού ενός δίσκου.
- A.4.2.1.1. Ζυγίζεται η φιάλη-αντίβαρο, έστω βάρος T1.
- A.4.2.1.2. Η λήκυθος γεμάτη με το παρασκευασθέν απόσταγμα ζυγίζεται (βλέπε παράρτημα I), έστω δε P2 το βάρος της στους t °C.
- A.4.2.1.3. Υπολογισμοί
- $dT = T1 - T0$
 - Μάζα της κενής λήκυθου κατά τη στιγμή της μέτρησης = $P - m + dT$
 - Μάζα του υγρού στη λήκυθο στους t °C = $P2 - (P - m + dT)$
 - Πυκνότητα στους t °C, σε g/ml
 - $\rho_{t^{\circ}C} = [P2 - (P - m + dT)]/V_{20^{\circ}C}$
- Η πυκνότητα στους t °C εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά m³, πολλαπλασιάζοντας το $\rho_{t^{\circ}C}$ επί 1 000, η δε ούτω λαμβανόμενη τιμή ορίζεται ως ρ_t .
- Από την πυκνότητα ρ_t προσδιορίζεται δι' αναγωγής η πυκνότητα ρ_{20} με χρησιμοποίηση του πίνακα πυκνοτήτων ρ-T για μείγματα νερού-αλκοόλης [πίνακας II του παραρτήματος II του εγχειριδίου αναλυτικών μεθόδων του ΟΙV (1994), σ. 17-29].
- Στον εν λόγω πίνακα αναζητείται στην οριζόντια γραμμή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία T, εκφραζόμενη σε ακέραιο αριθμό, που είναι αμέσως μικρότερη από την t °C, η μικρότερη τιμή πυκνότητας που είναι μεγαλύτερη από την ρ_t . Για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρ του αλκοολούχου ποτού στη θερμοκρασία T, χρησιμοποιείται η διαφορά που αναγράφεται στον πίνακα κάτω από την πυκνότητα αυτή.
- Στη γραμμή της θερμοκρασίας T, αναζητείται η πυκνότητα ρ' που είναι αμέσως μεγαλύτερη από την ρ και υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ τους. Η διαφορά αυτή διαιρείται με τον αριθμό που αναγράφεται δεξιά της πυκνότητας ρ' στον πίνακα. Το πηλίκο δίνει το δεκαδικό μέρος του αλκοολικού τίτλου, ενώ το ακέραιο μέρος του αλκοολικού τίτλου αναγράφεται στην κορυφή της στήλης στην οποία ευρίσκεται η πυκνότητα ρ' (Dt, ο αλκοολικός τίτλος).
- Σημείωση 4: Εναλλακτικά, η λήκυθος, κατά τη συμπλήρωσή της μέχρι τη χαραγή, τηρείται σε υδρόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 20 °C ± 0,2 °C.
- A.4.2.1.4. Αποτελέσματα
- Ο αληθής αλκοολικός τίτλος υπολογίζεται από την πυκνότητα ρ_{20} , με χρήση των πινάκων του αλκοολικού τίτλου που περιλαμβάνονται παρακάτω:
- Ο πίνακας που παρέχει την τιμή του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκον (% vol) στους 20 °C συναρτήσει της πυκνότητας στους 20 °C μειγμάτων νερού-αλκοόλης, είναι ο διεθνής πίνακας που θεσπίστηκε από την International Legal Metrology Organisation στη σύστασή της με αριθ. 22.
- A.4.2.2. Χρησιμοποίηση ζυγού ενός δίσκου.
- A.4.2.2.1. Ζυγίζεται η λήκυθος γεμάτη με το παρασκευασθέν απόσταγμα (βλέπε μέρος I), έστω p" η μάζα στους t °C.
- A.4.2.2.2. Υπολογισμός
- Μάζα του περιεχομένου στη λήκυθο υγρού σε t °C
 - = $p + m - p$
 - Πυκνότητα t °C σε g/ml
 - $\rho_{t^{\circ}C} = (p + m - p'')/V_{20^{\circ}C}$
- Η πυκνότητα στους t °C εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά m³ και διορθώνεται ως προς τη θερμοκρασία, προκειμένου να υπολογισθεί ο αλκοολικός τίτλος στους 20 °C, όπως αναφέρεται παραπάνω για τη χρησιμοποίηση ζυγού ενός δίσκου.
- A.5. **Χαρακτηριστικά επιδόσεων της μεθόδου (πιστότητα)**
- A.5.1. Στατιστικά αποτελέσματα διεργαστηριακών δοκιμών.

Τα παρακάτω στοιχεία ελήφθησαν από μια διεθνή μελέτη των επιδόσεων της μεθόδου με βάση διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες [1] [2].

Έτος των διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	20
Αριθμός δειγμάτων	6

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E	Z
Αριθμός προεκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	19	20	17	19	19	17
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	1	—	2	1	1	3
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	38	40	34	38	38	34
Μέση τιμή (\bar{x}) % vol	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s_r) % vol	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _r) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Όριο επαναληψιμότητας (r) % vol	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s_R) % vol	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Όριο αναπαραγωγικότητας (R) % vol	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Τύποι δειγμάτων:

A Λικέρ φρούτου· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

B Μπράντυ· διπλά τυφλά.

Γ Ούισκυ· διπλά τυφλά.

Δ Γκράπα· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ακουαβίτ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Z Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

ΜΕΘΟΔΟΣ Β: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΛΗΘΟΥΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ ΚΑΤ' ΟΓΚΟ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ — ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟ (ΒΑΣΙΣΜΕΝΟ ΣΤΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ ΕΝΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΤΑΛΑΝΤΩΣΗΣ

B.1. Αρχή

Η πυκνότητα του υγρού προσδιορίζεται με μέτρηση ηλεκτρονικά των ταλαντώσεων ενός ταλαντούμενου υοειδούς σωλήνα. Κατά τη μέτρηση αυτή, το δείγμα εισάγεται στο ταλαντούμενο σύστημα, του οποίου έτσι η ιδιαίτερη συχνότητα (ιδιοσυχνότητα) ταλάντωσης μεταβάλλεται από την προστεθείσα μάζα.

B.2. Αντιδραστήρια και υλικά

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, εκτός εάν άλλως ορίζεται, χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας και νερό βαθμού τουλάχιστον 3, όπως καθορίζεται στην προδιαγραφή ISO 3696:1987.

B.2.1. Ακετόνη (CAS 666-52-4) ή απόλυτη αλκοόλη.

B.2.2. Ξηρός αέρας.

B.3. Συσκευές και εξοπλισμός

Συνήθεις εργαστηριακές συσκευές και ειδικότερα τα εξής:

B.3.1. Ψηφιακό πυκνόμετρο

Για την εκτέλεση τέτοιων μετρήσεων, το ηλεκτρονικό πυκνόμετρο θα πρέπει να μπορεί να παρέχει την πυκνότητα σε g/ml, με ακρίβεια μέχρι 5ου δεκαδικού ψηφίου.

Σημείωση 1: Το πυκνόμετρο τοποθετείται σε απόλυτα σταθερή βάση, ώστε να είναι μονωμένο από κάθε είδους κραδασμούς.

B.3.2. Ρύθμιση θερμοκρασίας

Η λειτουργία του πυκνομέτρου θεωρείται αποδεκτή μόνο εάν η κυψελίδα μέτρησης συνδέεται σε ειδικό ρυθμιστή θερμοκρασίας που μπορεί να επιτύχει σταθερότητα θερμοκρασίας μέσα στο όριο των $\pm 0,02$ °C ή καλύτερη.

Σημείωση 2: Η ακριβής ρύθμιση και παρακολούθηση της θερμοκρασίας στην κυψελίδα μέτρησης είναι απαραίτητη, καθ' όσον σφάλμα κατά 0,1 °C μπορεί να οδηγήσει σε διαφορά στην πυκνότητα της τάξης του 0,1 kg/m³.

B.3.3. Σύριγγες έγχυσης του δείγματος ή αυτόματη συσκευή/αυτόματος δειγματολήπτης.

B.4. Διαδικασία**B.4.1. Βαθμονόμηση του πυκνομέτρου**

Η συσκευή πρέπει να βαθμονομείται, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, όταν τίθεται για πρώτη φορά σε λειτουργία. Πρέπει να επαναβαθμονομείται τακτικά και να ελέγχεται με βάση κάποιο επίσημο πρότυπο αναφοράς ή κάποιο διάλυμα εσωτερικού προτύπου του εργαστηρίου ρυθμιζόμενου με επίσημο πρότυπο αναφοράς.

B.4.2. Προσδιορισμός της πυκνότητας του δείγματος**B.4.2.1. Αν απαιτείται, η κυψελίδα καθαρίζεται και στεγνώνεται με ακετόνη ή απόλυτη αλκοόλη και ξηρό αέρα και εκπλένεται με το δείγμα.****B.4.2.2. Το δείγμα εισάγεται στην κυψελίδα (με χρησιμοποίηση σύριγγας ή της αυτόματης συσκευής) η οποία και πληρούται. Κατά τη διάρκεια της πλήρωσης βεβαιωθείτε ότι δεν έχουν εγκλωβιστεί στο υγρό φυσαλίδες αέρα. Το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές και απαλλαγμένο τελείως αιωρημάτων. Κάθε υλικό εν αιωρήσει πρέπει να απομακρύνεται με διήθηση πριν από την ανάλυση.****B.4.2.3. Η πυκνότητα ρ_{20} ή ο αλκοολικός τίτλος που παρέχεται από το πυκνόμετρο καταγράφεται, μόλις σταθεροποιηθεί η σχετική ένδειξη.****B.4.3. Αποτελέσματα**

Εφόσον χρησιμοποιείται η πυκνότητα ρ_{20} ο αληθής αλκοολικός τίτλος υπολογίζεται με χρήση των πινάκων του αλκοολικού τίτλου που παρουσιάζονται παρακάτω:

Ο πίνακας που παρέχει την τιμή του αλκοολικού τίτλου (% vol) στους 20 °C συναρτήσει της πυκνότητας στους 20 °C μειγμάτων νερού-αλκοόλης είναι ο διεθνής πίνακας που θεσπίστηκε από την International Legal Metrology Organisation, στη σύσταση με αριθ. 22.

B.5. Χαρακτηριστικά επιδόσεων της μεθόδου (πιστότητα)**B.5.1. Στατιστικά αποτελέσματα διεργαστηριακών δοκιμών**

Τα παρακάτω στοιχεία ελήφθησαν από μια διεθνή μελέτη επιδόσεων της μεθόδου με βάση διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες [1] [2].

Έτος των διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	16
Αριθμός δειγμάτων	6

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E	Z
Αριθμός προκρινθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	11	13	15	16	14	13
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	2	3	1	—	1	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	22	26	30	32	28	26
Μέση τιμή (\bar{x}) % vol	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s_p) % vol	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας(RSD _p) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Όριο επαναληψιμότητας (r) % vol	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s_R) % vol	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) % vol	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Τύποι δειγμάτων:

A Λικέρ φρούτου· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

B Μπράντυ· διπλά τυφλά.

Γ Ουίσκυ· διπλά τυφλά.

Δ Γκράπα· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ακουαβίτ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Z Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

**ΜΕΘΟΔΟΣ Γ: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΛΚΟΟΛΟΥΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ ΚΑΤ' ΟΓΚΟΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ
— ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΟΥ ΖΥΓΟΥ****Γ.1. Αρχή**

Ο αλκοολικός τίτλος αλκοολούχων ποτών μπορεί να μετρηθεί με πυκνομετρία και υδροστατικό ζυγό, με βάση την αρχή του Αρχιμήδη, σύμφωνα με την οποία κάθε σώμα βυθιζόμενο σε υγρό δέχεται (κάθετη) άνοση από το υγρό ίση προς το βάρος του εκτοπιζόμενου υγρού.

Γ.2. Εργαστήρια και υλικά

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, εκτός εάν άλλως ορίζεται, χρησιμοποιούνται μόνον αντιδραστήρια αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας και νερό βαθμού τουλάχιστον 3, όπως ορίζεται στην προδιαγραφή ISO 3696:1987.

Γ.2.1. Διάλυμα καθαρισμού πλωτήρα (υδροξειδίο του νατρίου, 30 % w/v)

Για την παρασκευή 100 ml διαλύματος, ζυγίζονται 30 g υδροξειδίου του νατρίου και συμπληρώνεται ο όγκος με τη χρησιμοποίηση αιθανόλης 96 % κατ' όγκον.

Γ.3. Συσκευές και εξοπλισμός

Συνήθεις εργαστηριακές συσκευές και ειδικότερα τα εξής:

Γ.3.1. Υδροστατικός ζυγός ενός δίσκου με ευαισθησία 1 mg.**Γ.3.2. Πλωτήρας όγκου τουλάχιστον 20 ml, ειδικά προσαρμοσμένος στη ζυγαριά, ανηρτημένος με κλωστή διαμέτρου όχι ανώτερης του 0,1 mm.****Γ.3.3. Ογκομετρικός κύλινδρος με χαραγή. Ο πλωτήρας πρέπει να μπορεί να βυθίζεται τελείως μέσα στον κύλινδρο και κάτω από τη χαραγή ενώ η επιφάνειά του (προς μέτρηση) υγρού πρέπει να διαπεράται μόνο από το νήμα ανάρτησης. Ο ογκομετρικός κύλινδρος πρέπει να έχει εσωτερική διάμετρο μεγαλύτερη από αυτήν του πλωτήρα κατά 6 mm τουλάχιστον.****Γ.3.4. Θερμόμετρο (ή αισθητήρας θερμοκρασίας) βαθμονομημένο σε βαθμούς και δέκατα βαθμού από τους 10 έως τους 40 °C, βαθμονομημένο έως 0,05 °C.****Γ.3.5. Βάρη, βαθμονομημένα από αναγνωρισμένο επίσημο φορέα.**

Σημείωση 1: Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ζυγός δύο δίσκων· η αρχή περιγράφεται στο κεφάλαιο 1 «Πυκνότητα και ειδικό βάρος» του παραρτήματος του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2676/90 (σ. 7).

Γ.4. Διαδικασία

Ο πλωτήρας και ο ογκομετρικός κύλινδρος πρέπει να καθαρίζονται μετά από κάθε μέτρηση με αποσταγμένο νερό, να σπογγίζονται με μαλακό εργαστηριακό χαρτί το οποίο δεν ξεφτίζει και να εκπλένονται με το διάλυμα του οποίου επιδιώκεται η μέτρηση της πυκνότητας. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται αμέσως μόλις σταθεροποιηθεί η συσκευή, έτσι ώστε να περιορίζονται οι απώλειες της αλκοόλης λόγω εξάτμισης.

Γ.4.1. Βαθμονόμηση του ζυγού

Αν και οι ζυγοί συνήθως έχουν ένα εσωτερικό σύστημα βαθμονόμησης, ο υδροστατικός ζυγός πρέπει να μπορεί να βαθμονομηθεί με βάρη που έχουν ελεγχθεί από επίσημο φορέα πιστοποίησης.

Γ.4.2. Βαθμονόμηση του πλωτήρα**Γ.4.2.1. Ο ογκομετρικός κύλινδρος πληρούται, μέχρι τη χαραγή, με νερό διπλής απόσταξης (ή νερό ισοδύναμης καθαρότητας, π.χ. νερό διηθημένο σε μικρο-φίλτρα, αγωγιμότητας 18,2 MΩ/cm) και σε θερμοκρασία μεταξύ 15 και 25 °C, αλλά κατά προτίμηση στους 20 °C.****Γ.4.2.2. Βυθίζεται ο πλωτήρας και το θερμόμετρο, το όλο αναδεύεται, διαβάζεται η ένδειξη της πυκνότητας του υγρού και αν χρειασθεί διορθώνεται η τιμή έτσι ώστε να ισούται προς αυτήν της πυκνότητας του νερού στη θερμοκρασία της μέτρησης.****Γ.4.3. Έλεγχος με χρήση μείγματος νερού-αλκοόλης.****Γ.4.3.1. Ο ογκομετρικός κύλινδρος πληρούται μέχρι τη χαραγή με μείγμα νερού-αλκοόλης γνωστού τίτλου, σε θερμοκρασία μεταξύ 15 και 25 °C, αλλά κατά προτίμηση στους 20 °C.****Γ.4.3.2. Βυθίζεται ο πλωτήρας και το θερμόμετρο, το όλο αναδεύεται, διαβάζεται η ένδειξη της πυκνότητας του υγρού (ή του αλκοολικού τίτλου αναλόγως της συσκευής). Ο αλκοολικός τίτλος που προσδιορίζεται έτσι πρέπει να είναι ίσος προς τον ευρεθέντα προηγούμενως αλκοολικό τίτλο.**

Σημείωση 2: Το διάλυμα αυτό με γνωστό τον αλκοολικό τίτλο, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση του πλωτήρα, αντί του δις αποσταγμένου νερού.

- Γ.4.4. Μέτρηση της πυκνότητας του αποστάγματος (ή του αλκοολικού του τίτλου, εφόσον το επιτρέπει η συσκευή).
- Γ.4.4.1. Το υπό εξέταση δείγμα μεταφέρεται στον ογκομετρικό κύλινδρο, μέχρι τη χαραγή.
- Γ.4.4.2. Βυθίζεται ο πλωτήρας και το θερμομέτρο, το όλο αναδεύεται, διαβάζεται η ένδειξη της πυκνότητας του υγρού (ή του αλκοολικού τίτλου αναλόγως της συσκευής). Σημειώνεται η τιμή της θερμοκρασίας, αν η πυκνότητα μετράται σε t °C (ρ).
- Γ.4.4.3. Από την πυκνότητα ρ_t προσδιορίζεται δι' αναγωγής η πυκνότητα ρ₂₀ με χρησιμοποίηση του πίνακα πυκνοτήτων ρT για μείγματα νερού-αλκοόλης [πίνακας II του παραρτήματος II του εγχειριδίου αναλυτικών μεθόδων ΟΙV (1994), σ. 17-29].
- Γ.4.5. Ξεπλένεται ο πλωτήρας και ο ογκομετρικός κύλινδρος.
- Γ.4.5.1. Ο ογκομετρικός κύλινδρος πληρούται με το διάλυμα καθαρισμού και βυθίζεται σ' αυτόν ο πλωτήρας.
- Γ.4.5.2. Ο πλωτήρας αφήνεται να ξεπλυθεί για μια ώρα, ενώ περιστρέφεται κατά καιρούς.
- Γ.4.5.3. Ξεπλένονται με άφθονο νερό βρύσης και μετά με αποσταγμένο νερό.
- Γ.4.5.4. Στεγνώνονται με μαλακό εργαστηριακό χαρτί που δεν ξεφτίζει.
- Η διαδικασία αυτή ακολουθείται όταν ο πλωτήρας χρησιμοποιείται για πρώτη φορά και κατόπιν τακτικά, όπως προβλέπεται.

Γ.4.6. Αποτελέσματα

Ο αληθής αλκοολικός τίτλος υπολογίζεται από την πυκνότητα ρ₂₀ με χρήση των πινάκων που παρουσιάζονται παρακάτω:

Ο πίνακας που παρέχει την τιμή του αλκοολικού τίτλου κατ' όγκο (% vol) στους 20 °C, συναρτήσει της πυκνότητας στους 20 °C μειγμάτων νερού-αλκοόλης, είναι ο διεθνής πίνακας που θεσπίστηκε από την International Legal Metrology Organisation, στη σύστασή της με αριθ. 22.

Γ.5. Χαρακτηριστικά επιδόσεων της μεθόδου (πιστότητα)

Γ.5.1. Στατιστικά αποτελέσματα διεργασιών δοκιμών

Τα παρακάτω στοιχεία ελήφθησαν από μια διεθνή μελέτη επιδόσεων της μεθόδου με βάση διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες [1] [2].

Έτος των διεργασιών δοκιμών	1997
Αριθμός εργασιών	12
Αριθμός δειγμάτων	6

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E	Z
Αριθμός προκριθέντων εργασιών (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	12	10	11	12	11	9
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	—	2	1	—	1	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	24	20	22	24	22	18
Μέση τιμή (\bar{x}) % vol	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s _r) % vol	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _r) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Όριο επαναληψιμότητας (r) % vol	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s _R) % vol	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) % vol	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Τύποι δειγμάτων:

A Λικέρ φρούτων· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

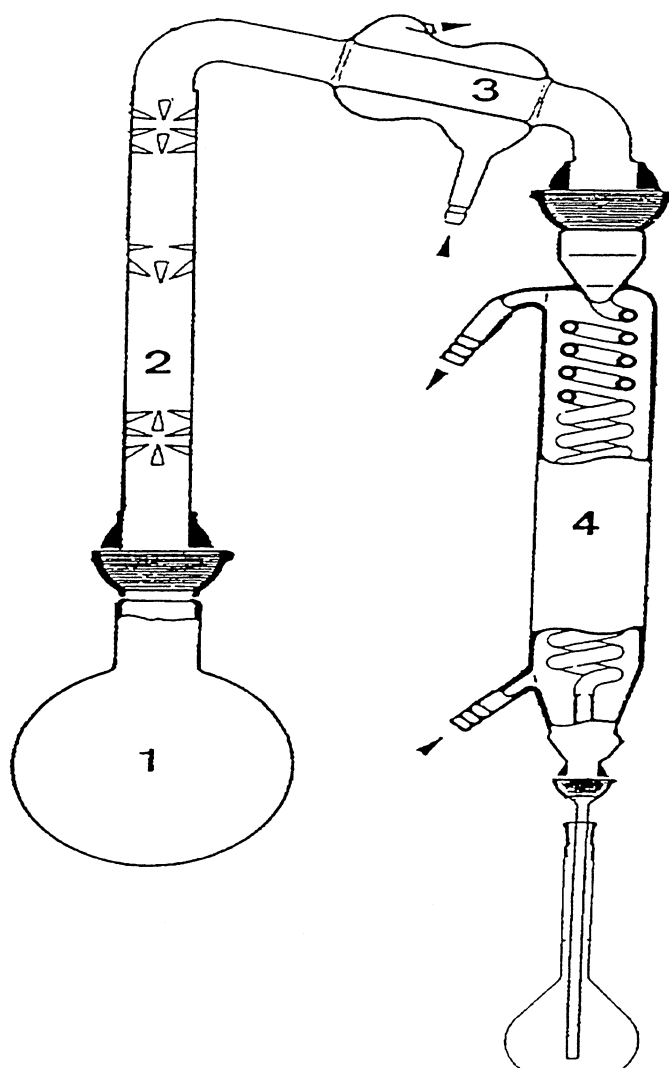
B Μπράντυ· διπλά τυφλά.

Γ Ουίσκυ· διπλά τυφλά.

Δ Γκράπα· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ακουαβίτ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Z Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).



Εικόνα 1. Συσκευή απόσταξης για τη μέτρηση του αληθούς αλκοολικού τίτλου των αλκοολούχων ποτών

1. Σφαιρική φιάλη ενός λίτρου και (τυποποιημένο σφαιρικό) επίθεμα από εσμηρισμένο γυαλί.
2. Στήλη απόσταξης Vigreux των 20 cm.
3. Συμπυκνωτής West με ευθύγραμμο τμήμα μήκους 10 cm.
4. Ψυκτήρας με ελικοειδή σωλήνα των 40 cm.

**II. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΟΛΙΚΟΥ ΞΗΡΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ ΜΕ ΣΤΑΘ-
ΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟ****1. Πεδίο εφαρμογής**

Ο Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 παρέχει τη νομική βάση για τη μέθοδο αυτή μόνο για το Ακουαβίτ, στο οποίο το ξηρό εκχύλισμα περιορίζεται σε 15 g/l.

2. Παραπομπή σε προδιαγραφές

ISO 3696:1987 Νερό αναλυτικής καθαρότητας — Προδιαγραφές και μέθοδοι ανάλυσης

3. Ορισμός

Το ολικό ξηρό εκχύλισμα ή ολικό ξηρό υλικό περιλαμβάνει κάθε υλικό που δεν είναι πτητικό κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

4. Αρχή

Ζύγιση του υπολείμματος που απομένει μετά από εξάτμιση του αλκοολούχου ποτού, σε ζέον υδρόλουτρο και ξήρανση σε κλίβανο ξήρανσης.

5. Συσκευές και εξοπλισμός

5.1. Κυλινδρική κάψα επίπεδου πυθμένα διαμέτρου 55 mm.

5.2. Ζέον υδρόλουτρο.

5.3. Σιφόνιο 25 ml, κλάση Α.

5.4. Κλίβανος ξήρανσης.

5.5. Ξηραντήρας.

5.6. Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0,1 mg.

6. Δειγματοληψία και δείγματα

Τα δείγματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου πριν από την ανάλυση.

7. Διαδικασία

7.1. Μεταφέρονται με σιφόνιο 25 ml αλκοολούχου που περιέχει λιγότερο από 15 g/l ξηράς ουσίας σε μια προζυγισμένη, επίπεδου πυθμένα, κάψα εξάτμισης διαμέτρου 5 mm. Κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας της εξάτμισης η κάψα τοποθετείται στο σκέπασμα ενός ζέοντος υδρόλουτρου, ώστε το υγρό να μην φτάσει σε βρασμό, πράγμα που θα μπορούσε να προκαλέσει απώλειες υγρού. Αφήνεται μια ακόμη ώρα σε κατευθείαν επαφή με τον ατμό του ζέοντος υδρόλουτρου.

7.2. Η διαδικασία ξήρανσης συμπληρώνεται με την εισαγωγή της κάψας σε κλίβανο ξήρανσης στους 105 °C για δύο ώρες. Η κάψα αφήνεται να κρυώσει σε ξηραντήρα και ζυγίζεται με το περιεχόμενό της.

8. Υπολογισμοί

Η μάζα του υπολείμματος πολλαπλασιάζεται επί 40 ισούται με το ξηρό εκχύλισμα που περιέχεται στο αλκοολούχο ποτό και εκφράζεται σε g/l με ένα δεκαδικό ψηφίο.

9. Χαρακτηριστικά επιδόσεων των μεθόδων (πιστότητα)

9.1. Στατιστικά αποτελέσματα των διεργαστηριακών δοκιμών

Τα παρακάτω στοιχεία ελήφθησαν από μια διεθνή μελέτη επιδόσεων της μεθόδου με διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες [1] [2].

Έτος των διεργασηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	10
Αριθμός δειγμάτων	4

Δείγματα	A	B	Γ	Δ
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	9	9	8	9
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	1	1	2	—
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	18	18	16	18
Μέση τιμή (\bar{x}) g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Όριο επαναληψιμότητας (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Τύποι δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Γ Γκράπα· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Δ Ακουαβίτ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων.

III. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ

III.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Ορισμοί

Στον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89 δίδονται τα ελάχιστα όρια των πτητικών ουσιών, πλην της αιθανόλης και της μεθανόλης, για μια σειρά αλκοολούχων ποτών (ρούμι, αλκοολούχα οινικής προέλευσης, αλκοολούχα προερχόμενα από φρούτα κ.λπ.). Για αυτή μόνον τη σειρά των ποτών, τα όρια αυτά λαμβάνονται συνήθως ίσα με το άθροισμα των συγκεντρώσεων των:

1. πτητικών οξέων εκφραζομένων ως οξικό οξύ·
2. αλδεϊδών εκφραζομένων ως αιθανάλη, από το άθροισμα αιθανάλης (ακεταλδεΐδης) και του κλάσματος αιθανάλης που περιέχεται στο 1,1 - διεθόξυ αιθάνιο (ακετάλη)·
3. εξής ανωτέρων αλκοολών: προπαν-1-όλη, βουταν-1-όλη, βουταν-2-όλη, 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη, υπολογιζόμενες ξεχωριστά και 2-μεθυλοβουταν-1-όλη και 3-μεθυλοβουταν-1-όλη, υπολογιζόμενες ξεχωριστά ή σαν άθροισμα·
4. οξικού αιθυλεστέρα.

Συνήθεις μέθοδοι για τη μέτρηση πτητικών ουσιών είναι οι παρακάτω:

- για τα πτητικά οξέα, η μέτρηση της πτητικής οξύτητας,
- για τις αλδεύδες (αιθανάλη και ακετάλη), τον οξικό αιθυλεστέρα και τις αλκοόλες, η αέρια χρωματογραφία (CPG)

2. Αέριο χρωματογραφική ανάλυση πτητικών ουσιών

Η ανάλυση με αέριο χρωματογραφία πτητικών ουσιών άλλων πλην εκείνων που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για τον προσδιορισμό, τόσο της προέλευσης της χρησιμοποιηθείσης πρώτης ύλης κατά την απόσταξη, όσο και για τις εκάστοτε συνθήκες απόσταξης.

Ορισμένα αλκοολούχα περιέχουν άλλα πτητικά συστατικά, όπως αρωματικές ενώσεις, που είναι χαρακτηριστικά της χρησιμοποιηθείσης πρώτης ύλης για την παρασκευή της αλκοόλης, αλλά και χαρακτηριστικά του αρώματος του αλκοολούχου ποτού και των ειδικών συνθηκών της παρασκευής του. Οι ουσίες αυτές είναι σημαντικές για την αξιολόγηση (όσον αφορά στην τήρηση) των απαιτήσεων που τίθενται στον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 1576/89.

III.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΩΝ ΠΗΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ: ΑΛΔΕΪΔΕΣ ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ, ΟΛΙΚΟΣ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑΣ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΛΗ

1. Πεδίο εφαρμογής

Η μέθοδος με τη χρησιμοποίηση της αέριας χρωματογραφίας είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό του 1,1-διαιθοξυαιθανίου (ακετάλης), 2-μεθυλοβουταν-1-όλης (αμυλική αλκοόλης), 3-μεθυλοβουταν-1-όλης (ισοαμυλική αλκοόλης), μεθανόλης (μεθυλική αλκοόλης), αιθανικού αιθυλεστέρα (οξικού αιθυλεστέρα), βουταν-1-όλης (n-βουτανόλης), βουταν-2-όλης (sec-βουτανόλης), 2-μεθυλοπροπαν-1-όλης (ισοβουτυλική αλκοόλης), προπαν-1-όλης (n-προπανόλης) και αιθανάλης (ακεταλδεΐδης), σε αλκοολούχα ποτά. Στη μέθοδο χρησιμοποιείται (ένα) εσωτερικό πρότυπο, π.χ. η πενταν-3-όλη. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών εκφράζονται σε γραμμάρια ανά 100 λίτρα απόλυτης αλκοόλης. Ο αλκοολικός τίτλος του προϊόντος πρέπει να προσδιοριστεί πριν από την ανάλυση. Τα αλκοολούχα ποτά που μπορούν να αναλυθούν με τη μέθοδο αυτή είναι το ούισκυ, το μπράντυ, το ρούμι, το απόσταγμα σταφυλιού, τα αποστάγματα φρούτων και το απόσταγμα από στέμφυλα σταφυλιού.

2. Παραπομπές

ISO 3696:1987 Νερό εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας, — Προδιαγραφές και αναλυτική μέθοδος.

3. Ορισμός

Τα πτητικά συστατικά είναι οι πτητικές ουσίες που δημιουργούνται μαζί με την αιθανόλη κατά τη ζύμωση, την απόσταξη και την ωρίμανση των αλκοολούχων ποτών.

4. Αρχή

Τα πτητικά συστατικά στα αλκοολούχα ποτά προσδιορίζονται με άμεση έγχυση του αλκοολούχου ποτού ή του κατάλληλου αραιωμένου αλκοολούχου ποτού, σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας (CPG). Πριν από την έγχυση του αλκοολούχου προστίθεται σ' αυτό το κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο. Τα πτητικά συστατικά διαχωρίζονται με τον κατάλληλο προγραμματισμό θερμοκρασίας στην ενδεδειγμένη στήλη και ανιχνεύονται με χρήση ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Η συγκέντρωση κάθε πτητικού συστατικού προσδιορίζεται σε σχέση προς το εσωτερικό πρότυπο από τους συντελεστές απόκρισης, οι οποίοι λαμβάνονται κατά τη βαθμονόμηση της μεθόδου σύμφωνα με (χρωματογραφικές) συνθήκες παρόμοιες προς αυτές της ανάλυσης του αλκοολούχου ποτού.

5. Αντιδραστήρια και υλικά

Εκτός αν άλλως ορίζεται, χρησιμοποιούνται μόνο αντιδραστήρια καθαρότητας ανώτερης του 97 %, διατιθέμενα από προμηθευτή πιστοποιημένο κατά ISO και με πιστοποιητικό καθαρότητας, ελεύθερα από άλλα πτητικά σε συγκεντρώσεις ανάλογες προς τις προσδιοριζόμενες στη μέθοδο (αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί με την έγχυση προτύπων διαλυμάτων των πτητικών συστατικών, συγκεντρώσεων αναλόγων προς τις προσδιοριζόμενες στη μέθοδο και στις κατάλληλες συνθήκες αέριας χρωματογραφίας, όπως στο σημείο 6.4) και μόνο νερό καθαρότητας βαθμού τουλάχιστον 3, όπως ορίζεται στο πρότυπο ISO 3696. Η ακετάλη και η ακεταλδεύδη φυλάσσονται στο σκοτάδι σε θερμοκρασία μικρότερη των 5 °C, ενώ όλα τα άλλα αντιδραστήρια φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου.

- 5.1. Απόλυτη αιθανόλη (CAS 64-17-5).
- 5.2. Μεθανόλη (CAS 67-56-1).
- 5.3. Προπαν-1-όλη (CAS 71-23-8)
- 5.4. 2-μεθυλοπροπαν-1-όλη (CAS 78-33-1).
- 5.5. Παραδεκτά εσωτερικά πρότυπα: πενταν-3-όλη (CAS 584-02-1), πενταν-1-όλη (CAS 71-41-0), 4-μεθυλοπενταν-1-όλη (CAS 626-89-1) και νονανοϊκό μεθύλιο (CAS 1731-84-6).
- 5.6. 2-μεθυλοβουταν-1-όλη (CAS 137-32-6).
- 5.7. 3-μεθυλοβουταν-1-όλη (CAS 123-51-3).
- 5.8. Οξικός αιθυλεστέρας (CAS 141-78-6).
- 5.9. Βουταν-1-όλη (CAS 71-36-3).
- 5.10. Βουταν-2-όλη (CAS 78-92-2).
- 5.11. Ακεταλδεύδη (CAS 75-07-0).
- 5.12. Ακετάλη (CAS 105-57-7).
- 5.13. 40 % v/v διάλυμα αιθανόλης.

Για την παρασκευή 400 ml/l διαλύματος αιθανόλης, φέρονται 400 ml αιθανόλης (5.1) σε ογκομετρική φιάλη του 1l, συμπληρώνεται ο όγκος με αποσταγμένο νερό και αναμειγνύονται προσεκτικά.

- 5.14. Παρασκευή και φύλαξη προτύπων διαλυμάτων (χρησιμοποιούμενη διαδικασία για την αναγνωρισμένη μέθοδο).

Όλα τα πρότυπα διαλύματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 5 °C και παρασκευάζονται σε μηνιαία βάση, εξαρχής κάθε φορά. Οι μάζες των συστατικών και των διαλυμάτων καταγράφονται με προσέγγιση 0,1 mg.

- 5.14.1. Πρότυπο διάλυμα- A

Εισάγονται με σιφόνιο τα ακόλουθα αντιδραστήρια σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει ήδη 60 ml διαλύματος αιθανόλης (5.13) ώστε να αποφεύγεται κατά το δυνατόν η εξάτμιση, συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά. Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου υλικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

Συστατικό	Όγκος (ml)
Μεθανόλη (5.2)	3,0
Προπαν-1-όλη (5.3)	3,0
2-μεθυλοπροπαν-1-όλη (5.4)	3,0
2-μεθυλοβουταν-1-όλη (5.6)	3,0
3-μεθυλοβουταν-1-όλη (5.7)	3,0
Οξικός αιθυλεστέρας (5.8)	3,0
Βουταν-1-όλη (5.9)	3,0
Βουταν-2-όλη (5.10)	3,0
Ακεταλδεύδη (5.11)	3,0
Ακετάλη (5.12)	3,0

Σημείωση 1: Η ακετάλη και η ακεταλδεύδη θα πρέπει να προστίθενται στο τέλος, προκειμένου να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες από εξάτμιση.

5.14.2. Πρότυπο διάλυμα — Β

Με σιφόνιο εισάγονται 3 ml πενταν-3-όλης, ή άλλου κατάλληλου εσωτερικού προτύπου (5.5) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει ήδη περίπου 80 ml διαλύματος αιθανόλης (5.13), συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος της πενταν-3-όλης ή του άλλου προστεθέντος εσωτερικού προτύπου, καθώς και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

5.14.3. Πρότυπο διάλυμα — Γ

Εισάγονται με σιφόνιο 1 ml διαλύματος Α (5.14.1) και 1 ml διαλύματος Β (5.14.2) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει ήδη περίπου 80 ml διαλύματος αιθανόλης (5.13), συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου συστατικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

5.14.4. Πρότυπο διάλυμα — Δ

Προκειμένου να διατηρείται η αναλυτική συνέχεια, παρασκευάζεται πρότυπο ελέγχου ποιότητας με την χρησιμοποίηση του προηγούμενης παρασκευασθέντος προτύπου Α (5.14.1). Εισάγονται με σιφόνιο, 1 ml διαλύματος Α (5.14.1) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει ήδη 80 ml περίπου διαλύματος αιθανόλης (5.13), συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου συστατικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

5.14.5. Πρότυπο διάλυμα — Ε

Εισάγονται με σιφόνιο 10 ml διαλύματος Β (5.14.2) σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml που περιέχει ήδη 80 ml περίπου διαλύματος αιθανόλης (5.13), συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου συστατικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

5.14.6. Πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιούμενα για τον έλεγχο της γραμμικότητας της απόκρισης του ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας.

Σε χωριστές ογκομετρικές φιάλες των 100 ml που περιέχουν 80 ml περίπου αιθανόλης (5.13), εισάγονται με σιφόνιο 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ml διαλύματος Α (5.14.1) και 1 ml διαλύματος Β (5.14.2), συμπληρώνεται ο όγκος με διάλυμα αιθανόλης (5.13) και το όλο αναμειγνύεται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου συστατικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

5.14.7. Πρότυπο διάλυμα ελέγχου ποιότητας

Εισάγονται με σιφόνιο 9 ml πρότυπου διαλύματος Δ (5.14.4) και 1 ml πρότυπου διαλύματος Ε (5.14.5) σε ένα μικρό ποτηράκι και αναμειγνύονται προσεκτικά.

Καταγράφεται το βάρος της φιάλης, το βάρος κάθε προστιθέμενου συστατικού και το τελικό συνολικό βάρος του όλου.

6. Συσσκευές και εξοπλισμός

6.1. Συσσκευή κατάλληλη για τη μέτρηση της πυκνότητας και του αλκοολικού τίτλου.

6.2. Αναλυτικός ζυγός, ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

6.3. Αέριος χρωματογράφος με πρόγραμμα θερμοκρασίας εξοπλισμένος με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας και ολοκληρωτή ή άλλο σύστημα λήψεως δεδομένων για μετρήσεις εμβαδού και ύψους κορυφών.

6.4. Στήλες αέριας χρωματογραφίας, κατάλληλες για το διαχωρισμό ουσιών, ώστε η ελάχιστη διαχωριστική ικανότητα μεταξύ μεμονωμένων συστατικών, (άλλων πλην των 2-μεθυλοβουταν-1-όλης και 3-μεθυλοβουταν-1-όλης) να είναι τουλάχιστον 1.3.

Σημείωση 2: Οι ακόλουθες στήλες και συνθήκες αέριας χρωματογραφίας βρέθηκαν κατάλληλες:

1. Στήλη κατακράτησης (προστήλη) του 1 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, συνδεδεμένη με μια στήλη CP-WAX 57 CB των 50 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm που περιέχει σταθεροποιημένη πολυαιθυλενογλυκόλη πάχους 0,2 μm και στη συνέχεια με μια στήλη Carbowax 400 των 50 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, με υλικό πάχους 0,2 μm. (Οι στήλες συνδέονται μεταξύ τους με συνδέσμους κατάλληλους για τη σύνδεση στηλών, όπως π.χ. τύπου «press-fit»).

Φέρον αέριο και πίεση:	Ήλιον (135 kPa)
Θερμοκρασία στήλης:	35 °C για 17 λεπτά, 35 °C έως 70 °C σε 12 °C/min., σταθερή θερμοκρασία στους 70 °C για 25 λεπτά.
Θερμοκρασία εισαγωγής:	150 °C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	250 °C
Όγκος ενιέμενου δείγματος:	1 µl, split από 20 έως 100:1

2. Στήλη κατακράτησης (προστήλη) του 1 m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, συνδεδεμένη με στήλη CP-WAX 57 CB των 50 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, που περιέχει σταθεροποιημένη πολυαιθυλενογλυκόλη πάχους 0,2 µm. (Οι στήλες συνδέονται μεταξύ τους με συνδέσµους κατάλληλους για τη σύνδεση στηλών, όπως π.χ. τύπου «press-fit»).

Φέρον αέριο και πίεση:	Ήλιον (65 kPa)
Θερμοκρασία στήλης:	35 °C για 10 min., 35 °C έως 110 °C σε 5 °C/min., 110 °C έως 190 °C σε 30 °C/min., διατηρείται στους 190 °C για 2 min.
Θερμοκρασία εισαγωγής:	260 °C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	300 °C
Όγκος ενιέμενου δείγματος:	1 µl, split 55:1

3. Στήλη πληρωμένη («Packed») (5 % CW 20M, Carborak B), 2 m και εσωτερικής διαμέτρου 2 mm

Θερμοκρασία στήλης:	65 °C για 4 min., 65 °C έως 140 °C σε 10 °C/min., διατηρείται στους 140 °C για 5 min., 140 °C ως 150 °C σε 5 °C/min., διατηρείται σε 150 °C για 3 min.
Θερμοκρασία εισαγωγής:	65 °C
Θερμοκρασία ανιχνευτή:	200 °C
Όγκος ενιέμενου δείγματος:	1 µl

7. Δειγματοληψία και δείγματα.

7.1. Εργαστηριακό δείγμα

Κατά την παραλαβή, μετράται ο αλκοολικός τίτλος κάθε δείγματος (6.1).

8. Διαδικασία (χρησιμοποιούμενη για την αναγνωρισμένη μέθοδο)

8.1. Εργαστηριακό δείγμα

8.1.1. Ζυγίζεται ένα κατάλληλο σφραγιζόμενο δοχείο και καταγράφεται το βάρος.

8.1.2. Εισάγονται με σιφόνιο 9 ml εργαστηριακού δείγματος στο δοχείο και καταγράφεται το βάρος του όλου ($M_{\text{ΔΕΙΓΜΑ}}$).

8.1.3. Προστίθεται 1 ml προτύπου διαλύματος E (5.14.5) και καταγράφεται το νέο βάρος ($M_{\text{EΠ}}$).

8.1.4. Το δείγμα αναδεύεται ζωηρά (τουλάχιστον 20 αναστροφές). Τα δείγματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 5 °C πριν αναλυθούν, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης.

8.2. Τυφλό δείγμα

8.2.1. Με τη χρησιμοποίηση ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (6.2), ζυγίζεται ένα κατάλληλο σφραγιζόμενο δοχείο και καταγράφεται το βάρος του.

8.2.2. Εισάγονται, με σιφόνιο, σ' αυτό 9 ml από το διάλυμα αιθανόλης των 400 ml/l (5.13) και καταγράφεται το βάρος του όλου.

8.2.3. Προστίθεται 1 ml προτύπου διαλύματος E (5.14.5) και καταγράφεται το νέο βάρος.

8.2.4. Το όλον αναδεύεται ζωηρά (τουλάχιστον 20 αναστροφές). Τα δείγματα πρέπει να φυλάσσονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 5 °C πριν αναλυθούν, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες λόγω εξάτμισης.

8.3. Προκαταρκτική δοκιμή

Το πρότυπο διάλυμα Γ (5.14.3) ενιέται, προκειμένου να εξασφαλισθεί ότι όλα τα συστατικά διαχωρίζονται με ελάχιστη διαχωριστική ικανότητα 1.3 (εξαιρουμένης της 2- μεθυλοβουταν-1-όλης και της 3-μεθυλοβουταν-1-όλης).

8.4. Βαθμονόμηση

Ελέγχεται η βαθμονόμηση με την εξής διαδικασία: Εξασφαλίζεται το ότι η απόκριση της συσκευής είναι γραμμική, με την ανάλυση, διαδοχικά και εις τριπλούν, των προτύπων διαλυμάτων (5.14.6) που περιέχουν εσωτερικό πρότυπο (ΕΠ). Από τα εμβαδά των κορυφών ή τα ύψη των κορυφών για κάθε (ενιέμενο) διάλυμα υπολογίζεται ο λόγος R για το κάθε πηθικό συστατικό και γίνεται η γραφική παράσταση του R ως προς το λόγο της συγκέντρωσης του κάθε πηθικού συστατικού προς τη συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου (ΕΠ), Γ. Θα πρέπει τότε να λαμβάνεται ευθεία γραμμή, με συντελεστή συσχέτισης τουλάχιστον 0,99.

$$R = \frac{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής πηθικού συστατικού}}{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής ΕΠ}}$$

$$\Gamma = \frac{\text{Συγκέντρωση πηθικού συστατικού (}\mu\text{g / g)}}{\text{Συγκέντρωση ΕΠ (}\mu\text{g / g)}}$$

8.5. Προσδιορισμός

Ενίενται το πρότυπο διάλυμα Γ (5.14.3) και 2 πρότυπα διαλύματα ποιοτικού ελέγχου (5.14.7). Στη συνέχεια ενίενται τα άγνωστα δείγματα (που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το 8.1 και 8.2), καθώς και ένα πρότυπο ποιοτικού ελέγχου για κάθε 10 δείγματα, ώστε να εξασφαλίζεται η αναλυτική σταθερότητα. Επίσης, ενίεται και ένα πρότυπο διάλυμα Γ (5.14.3) για κάθε 5 δείγματα.

9. Υπολογισμός

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόματο σύστημα καταγραφής των δεδομένων, αρκεί να είναι εφικτός ο έλεγχος τούτων με βάση τις αρχές που περιγράφονται παρακάτω, στη μέθοδο.

Μετρώνται, είτε τα εμβαδά, είτε τα ύψη των κορυφών των πηθικών, ως και των κορυφών του εσωτερικού προτύπου.

9.1. Υπολογισμός του συντελεστή απόκρισης.

Από το χρωματογράφημα του προτύπου διαλύματος Γ (5.14.3), υπολογίζονται οι συντελεστές απόκρισης της συσκευής για κάθε πηθικό συστατικό, με χρήση της εξίσωσης (1).

$$(1) \text{ Συντελεστής απόκρισης} = \frac{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής ΕΠ}}{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής πηθικού συστατικού}} \times \frac{\text{Συγκέντρωση πηθικού συστατικού (}\mu\text{g / g)}}{\text{Συγκέντρωση ΕΠ (}\mu\text{g / g)}}$$

όπου:

ΕΠ = Εσωτερικό πρότυπο

Συγκέντρωση πηθικού συστατικού = η συγκέντρωση πηθικού συστατικού στο διάλυμα Γ (5.14.3)

Συγκέντρωση ΕΠ = η συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα Γ (5.14.3).

9.1.2. Ανάλυση δείγματος

Με χρήση της παρακάτω εξίσωσης (2), υπολογίζεται η συγκέντρωση του κάθε πηθικού συστατικού στα δείγματα.

$$(2) \text{ Συγκέντρωση πηθικού συστατικού, (}\mu\text{g/g)} = \frac{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής πηθικού συστατικού}}{\text{Εμβαδόν ή ύψος κορυφής ΕΠ}} \times \frac{M_{\text{ΕΠ}} \text{ (g)}}{M_{\text{ΔΕΙΓΜΑ}} \text{ (g)}} \times \text{Συγκέντρωση ΕΠ (}\mu\text{g / g)} \times \text{RF}$$

όπου:

$M_{\text{ΔΕΙΓΜΑ}}$ = βάρος δείγματος (8.1.2).

$M_{\text{ΕΠ}}$ = βάρος εσωτερικού προτύπου (8.1.3).

Συγκέντρωση_{ΕΠ} = συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα Ε (5.14.5).

RF = συντελεστής απόκρισης, υπολογιζόμενος, από την εξίσωση 1.

9.1.3. Ανάλυση του προτύπου ποιοτικού ελέγχου

Με χρήση της παρακάτω εξίσωσης (3), υπολογίζεται η ανάκτηση τοις % επί της τιμής στόχου (επιθυμητής τιμής), για κάθε πηθικό συστατικό στα πρότυπα διαλύματα ποιοτικού ελέγχου (ΠΕ) (5.14.7):

$$(3) \% \text{ ανάκτηση του δείγματος ΠΕ} = \frac{\text{συγκέντρωση της ουσίας στο πρότυπο ΠΕ}}{\text{συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα Δ}} \times 100$$

Η συγκέντρωση της ουσίας στο πρότυπο ΠΕ υπολογίζεται με χρήση των παραπάνω εξισώσεων (1) και (2).

9.2. Τελική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα, προκειμένου για τα δείγματα, εκφράζονται σε g ανά 100 λίτρα απόλυτης αλκοόλης, εκ μετατροπής από mg/g, μέσω της εξίσωσης (4):

(4) Συγκέντρωση σε g ανά 100 λίτρα απόλυτης αλκοόλης =

$$\text{Συγκέντρωση (mg / g)} \times \rho \times 10 / [\text{αλκοολικός τίτλος (\% vol)} \times 1\,000]$$

όπου ρ = πυκνότητα σε kg/m³.

Τα αποτελέσματα θα παρουσιάζονται με τρία, το πολύ, σημαντικά ψηφία εκ των οποίων ένα δεκαδικό το ανώτερο, π.χ. 11,4 g ανά 100 l απόλυτης αλκοόλης.

10. Διασφάλιση και έλεγχος ποιότητας (χρησιμοποιούνται για την αναγνωρισμένη μέθοδο)

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση (2), υπολογίζεται η συγκέντρωση κάθε πτητικού συστατικού στα πρότυπα διαλύματα ελέγχου ποιότητας που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες 8.1.1 έως 8.1.4. Με χρήση της εξίσωσης (3), υπολογίζεται η τοις % ανάκτηση επί της τιμής στόχου. Αν, για κάθε πτητικό συστατικό, τα ευρισκόμενα αποτελέσματα κυμαίνονται εντός του $\pm 10\%$ των θεωρητικών τους τιμών, η ανάλυση μπορεί να συνεχιστεί. Αν όχι, θα πρέπει να γίνει έρευνα για να ευρεθεί η αιτία των σφαλμάτων και να ακολουθήσει η ενδεδειγμένη διορθωτική ενέργεια.

11. Χαρακτηριστικά επιδόσεων της μεθόδου (πιστότητα)

Στατιστικά αποτελέσματα των διεργαστηριακών δοκιμών. Οι παρακάτω πίνακες καταγράφουν τις τιμές των εξής ουσιών: αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, ακετάλη, ολική αιθανόλη, μεθανόλη, βουταν-2-όλη, προπάν-1-όλη, βουτάν-1-όλη, 2-μεθανολ-1-όλη, 2 μεθυλοβουτάν-1-όλη, 3 μεθυλοβουτάν-1-όλη.

Τα παρακάτω στοιχεία ελήφθησαν από μια διεθνή μελέτη επιδόσεων της μεθόδου με διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες.

Έτος των διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	αιθανάλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	28	26	27	27	28
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	2	4	3	3	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	56	52	54	54	56
Μέση τιμή (\bar{x}) mg/g	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s_p) mg/g	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _p) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Όριο επαναληψιμότητας (τ) mg/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s_R) mg/g	12	14	22	6,8	8,9
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) mg/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος των διεργασηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία	οξικός αιθυλεστέρας

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	24	24	25	24	24
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	2	2	1	2	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	48	48	50	48	48
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	96,8	1 046	120,3	112,5 91,8 (*)	99,1 117,0 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (s_r) μg/g	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (s_R) μg/g	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Όριο αναπαραγωγικότητας (R) μg/g	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρις· διπλά τυφλά.

Γ Γκραμπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργασηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	ακετάλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	20	21	22	17	21
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	4	3	2	4	3
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	40	42	44	34	42
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60 (*)	15,1 28,3 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_r) μg/g	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Όριο αναπαραγωγικότητας (R) μg/g	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρις· διπλά τυφλά.

Γ Γκραπά· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος των διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	ολική αιθανάλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	23	19	22	21	22
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων	1	5	2	3	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	46	38	44	42	44
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_r) μg/g	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	13	15	24,1	7,3	9,0
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	μεθανόλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	26	27	27	28	25
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	4	3	3	1	4
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	52	54	54	56	50
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_r) μg/g	4,4	27	22	1,5	1,3
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	13	99	60	4,5	2,8
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	4
Ουσία:	βουταν-2-όλη

Δείγματα	A	B	Γ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	21	27	29	22
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	4	3	1	3
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	42	54	58	44
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_p) μg/g	0,40	2,2	0,87	0,64
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_p) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	1,1	6,1	2,5	1,8
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	0,89	13	3,2	0,87
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	2,5	35,5	8,9	2,4

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	προπαν-1-όλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	29	27	27	29	29
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	2	4	3	2	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	58	54	54	58	58
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_p) μg/g	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_p) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ούισκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	βουταν-1-όλη

Δείγματα	A	B	Γ
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	20	22	22
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	4	4	6
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	40	44	44
Μέση τιμή (\bar{x}) µg/g	3,79	5,57	7,54
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_r) µg/g	0,43	0,20	0,43
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Όριο επαναληψιμότητας (t) µg/g	1,1	0,6	1,2
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) µg/g	0,59	0,55	0,82
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) µg/g	1,7	1,5	2,3

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	2-μεθυλοπροπαν-1-όλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	28	31	30	26	25
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	3	0	1	5	6
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	56	62	60	52	50
Μέση τιμή (\bar{x}) µg/g	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_r) µg/g	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Όριο επαναληψιμότητας (t) µg/g	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) µg/g	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) µg/g	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	2-μεθυλοβουταν-1-όλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	25	26	25	27	25
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	3	2	3	1	2
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	50	52	50	54	50
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_p) μg/g	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _p) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

Έτος διεργαστηριακών δοκιμών	1997
Αριθμός εργαστηρίων	32
Αριθμός δειγμάτων	5
Ουσία:	3-μεθυλοβουταν-1-όλη

Δείγματα	A	B	Γ	Δ	E
Αριθμός προκριθέντων εργαστηρίων (παραλείπονται εσφαλμένα αποτελέσματα)	23	23	24	27	21
Αριθμός εσφαλμένων αποτελεσμάτων (εργαστήρια)	5	5	4	1	6
Αριθμός αποδεκτών αποτελεσμάτων	46	46	48	54	42
Μέση τιμή (\bar{x}) μg/g	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (S_p) μg/g	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Σχετική τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας (RSD _p) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Όριο επαναληψιμότητας (r) μg/g	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (S_R) μg/g	29,8	13	21	8,5	6,7
Σχετική τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας (RSD _R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Όριο αναπαραγωγιμότητας (R) μg/g	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Τύπος δειγμάτων:

A Μπράντυ· διπλά τυφλά.

B Κίρς· διπλά τυφλά.

Γ Γκράπα· διπλά τυφλά.

Δ Ουίσκυ· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).

E Ρούμι· διπλά διαφορετικών συγκεντρώσεων (*).