

Titre alcoométrique volumique

1. DEFINITION

Le titre alcoométrique volumique est égal au nombre de litres d'éthanol contenu dans 100 litres de vin, ces volumes étant tous deux mesurés à la température de 20°C. Son symbole est «% vol».

Remarque: Les homologues de l'éthanol, ainsi que l'éthanol et les homologues de l'éthanol engagés dans des esters, sont compris dans le titre alcoométrique, car ils se retrouvent dans le distillat.

2. PRINCIPE DES METHODES

2.1. *Distillation du vin* alcalinisé par une suspension d'hydroxyde de calcium. Détermination du titre alcoométrique sur le distillat.

2.2. *Méthode de Type I:*

- A. Détermination du titre alcoométrique du distillat par pycnométrie.
- B. Mesure du titre alcoométrique volumique des vins par densimétrie électronique utilisant un résonateur de flexion.
- C. Mesure du titre alcoométrique volumique des vins par densimétrie utilisant la balance hydrostatique

3. OBTENTION DU DISTILLAT

3.1. Réactifs et appareillage

3.1.1. Appareil de distillation comportant:

- un ballon d'un litre de capacité, à rodage normalisé,
- une colonne rectificatrice de 20 cm de hauteur environ ou tout dispositif destiné à empêcher le primage,
- une source de chaleur (toute pyrogénéation des matières extractives doit être évitée par un dispositif approprié),
- un réfrigérant terminé par un tube effilé conduisant le distillat dans le fond de la fiole jaugée réceptrice contenant quelques millilitres d'eau.

3.1.2. Appareil à entraînement par la vapeur d'eau comportant:

- un générateur de vapeur d'eau;
- un barboteur;
- une colonne rectificatrice;
- un réfrigérant.

Tout modèle d'appareil à distillation ou tout appareil à entraînement à la vapeur d'eau peut être utilisé à condition de répondre au test suivant:

Distiller 5 fois successives un mélange hydroalcoolique titrant 10 % vol. Le distillat doit présenter un titre alcoométrique d'au moins 9,9 % vol. après la cinquième distillation, c'est-à-dire qu'il ne doit pas se produire de perte d'alcool supérieure à 0,02 % vol. au cours d'une distillation.

3.2. Suspension d'hydroxyde de calcium 2 M

Obtenu en versant avec précaution 1 l d'eau chaude (60-70°C) sur 120 g de chaux vive CaO.

3.3. Préparation de l'échantillon

Les vins jeunes ou mousseux sont préalablement débarrassés de la plus grande quantité de leur dioxyde de carbone par agitation de 250 à 300 ml de vin dans un flacon de 500 ml.

3.4. Mode opératoire

Prélever à l'aide d'une fiole jaugée un volume de vin de 200 ml. Noter la température du vin.

Le verser dans le ballon de l'appareil à distiller ou dans le barboteur de l'appareil à entraînement à la vapeur d'eau. Rincer la fiole jaugée à quatre reprises avec 5 ml d'eau que l'on ajoute dans le ballon ou dans le barboteur.

Ajouter 10 ml d'hydroxyde de calcium 2 M et quelques fragments d'une matière poreuse inerte (pierre ponce, etc./) dans le cas de la distillation.

Recueillir le distillat dans la fiole jaugée de 200 ml qui a servi à mesurer le vin.

Recueillir un volume égal aux trois quarts environ du volume initial dans le cas de la distillation et recueillir 198-199 ml de distillat dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Compléter à 200 ml avec de l'eau distillée, le distillat étant à une température identique à la température initiale à ± 2 °C près.

Mélanger avec précaution, par un mouvement circulaire.

Remarque : Dans le cas de vins particulièrement chargés en ions ammoniacaux, redistiller éventuellement le distillat dans les conditions décrites ci-dessus en remplaçant la suspension d'hydroxyde de calcium par 1 ml d'acide sulfurique à 10 pour 100 (v/v).

Précautions de sécurité

Respecter les consignes de sécurité relatives à l'utilisation des appareils de distillation, à la manipulation des solutions hydroalcooliques et des produits de nettoyage.

4.A. Détermination du titre alcoométrique du distillat par pycnométrie.

(Method A2/1978 – Resolution 377/2009)

1. *Appareillage*

Utiliser le pycnomètre étalonné comme il est indiqué au chapitre «*Masse volumique*».

2. *Mode opératoire*

Procéder à la détermination de la masse volumique apparente à t °C du distillat comme il est indiqué au chapitre 1 «*Masse volumique*» en 4.3.1 et 4.3.2; soit ρ_t , cette masse volumique.

3. *Expression des résultats*

3.1. *Mode de calcul*

Exprimer le titre alcoométrique à 20 °C au moyen de la table I. Sur la table, chercher sur la ligne horizontale correspondant à la température T (exprimée en nombre entier), immédiatement inférieure à t °C, la plus petite masse volumique supérieure à ρ_t . Utiliser la différence tabulaire lue au-dessous de cette masse volumique pour calculer la masse volumique ρ à cette température T .

Sur la ligne de cette température T chercher la masse volumique ρ' immédiatement supérieure à ρ et calculer la différence entre ces deux masses volumiques ρ et ρ' . Cette différence est divisée par la différence tabulaire lue à la droite de la masse volumique ρ' . Le quotient donne la partie décimale du titre alcoométrique, tandis que la partie entière de ce titre est indiquée au sommet de la colonne dans laquelle se trouve la masse volumique ρ' .

Un exemple de calcul du titre alcoométrique est donné dans l'annexe 1 à ce chapitre.

Remarque : Cette correction de température a été mise sur programme et peut être éventuellement effectuée automatiquement.

3.2. *Répétabilité r*

$$r = 0,10 \text{ \% vol.}$$

3.3. *Reproductibilité (R)*

$$R = 0,19 \text{ \% vol.}$$

ANNEXE I

Exemple de calcul du titre alcoométrique d'un vin

I Pycnométrie sur balance à deux plateaux

Les constantes du pycnomètre ont été déterminées et calculées comme il est indiqué au chapitre «*Masse volumique et densité relative*» à l'Annexe I.

Calculs

Exemple numérique

1° *Pesée du pycnomètre plein de distillat :*

$$\text{Tare} = \text{pycnomètre} + \text{distillat à } t^{\circ}\text{C} + p'' \quad \left\{ \begin{array}{l} t^{\circ}\text{C} = 18,90^{\circ}\text{C} \\ t^{\circ}\text{C corrigé} = 18,70^{\circ}\text{C} \\ p'' = 2,8074 \text{ g} \end{array} \right.$$

$$p + m - p'' = \text{masse du distillat à } t^{\circ}\text{C} \quad \{ 105,0698 - 2,8074 = 102,2624 \text{ g}$$

Masse volumique apparente à $t^{\circ}\text{C}$:

$$\rho_t = \frac{p + m - p''}{\text{volume du pycnomètre à } 20^{\circ}\text{C}} \quad \left\{ \rho_{18,7^{\circ}} = \frac{102,2624}{104,0299} = 0,983076 \right.$$

2. *Calcul du titre alcoométrique:*

Se reporter à la table des masses volumiques apparentes des mélanges hydroalcooliques à différentes températures, comme il est Indiqué plus haut

Sur la ligne 18°C de la table des masses volumiques apparente, la plus petite masse supérieure à la masse observée 0,983076 est 0,98398 dans la colonne 11%.

La masse volumique à 18°C est :
(98307,6, + 0,7 x 22) 10⁻⁵ = 0,98323
0,98398 – 0,98323 = 0,00075

La partie décimale du degré alcoolique est 75/114 = 0,65

Le titre alcoométrique est : 11,65% vol

II Pycnométrie sur balance monoplateau

Les constantes du pycnomètre ont été déterminées et calculées comme il est indiqué au chapitre *Masse volumique et densité relative*, à l'Annexe I.

Calculs

1. *Pesée du pycnomètre plein de distillat :*

| | |
|--|---|
| Pesée du flacon tare au moment de la détermination | : $T_1 = 171,9178$ |
| Pycnomètre plein de distillat à 20,50°C | : $P_2 = 167,8438$ |
| Variation de la poussée de l'air | : $dT = 171,9178 - 171,9160$ = + 0,0018 |
| Masse du distillat à 20,50°C: | : $L_t = 167,8438 - (67,6695 + 0,0018)$ = 100,1725 |
| Masse volumique apparente du distillat | : $\rho_{20,50^\circ} = \frac{100,1725}{101,8194} = 0,983825$ |

2 *Calcul du titre alcoométrique :*

Se reporter à la table des masses volumiques apparentes des mélanges hydroalcooliques à différentes températures, comme il est indiqué plus haut :

petite masse supérieure à la masse observée 0,983825 est 0,98471 dans la colonne 10%.

La masse volumique à 20°C est :
 $(98382,5 + 0,5 \times 24) 10^{-5} = 0,983945$
 $0,98471 - 0,983945 = 0,000765$

La partie décimale du titre alcoométrique est: $76,5 / 119 = 0,64$

Le titre alcoométrique est : 10,64% vol.

Sur la ligne 20°C de la table des masses volumiques apparentes, la plus

ANNEXE II

**Formule permettant de calculer les tables alcoométrique
des mélanges d'alcool éthylique et d'eau**

La masse volumique " ρ ", exprimée en kilogrammes par mètre cube (kg/m^3) d'un mélange d'alcool éthylique et d'eau à la température t , exprimée en degrés Celsius, est donnée par la formule suivante en fonction:

- du titre massique p exprimé par un nombre décimal ; *¹
- de la température t exprimée en degrés Celsius (E. I. P. T. 68);
- des coefficients numériques ci-après:

La formule est valable pour les températures comprises entre $-20\text{ }^\circ\text{C}$ et $+40\text{ }^\circ\text{C}$.

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

$$n = 5$$

$$m_1 = 11$$

$$m_2 = 10$$

$$m_3 = 9$$

$$m_4 = 4$$

$$m_5 = 2$$

¹ Exemple : pour un titre massique de 12%, $p = 0,12$

RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES – OIV
Titre alcoométrique volumique – Méthodes Type I

Coefficients numériques de la formule

| k | A_k kg/m ³ | B_k |
|-----|----------------------------------|---|
| 1 | 9,982 012 300 · 10 ² | -2,061 851 3 · 10 ⁻¹ kg/(m ³ · °C) |
| 2 | -1,929 769 495 · 10 ² | -5,268 254 2 · 10 ⁻³ kg/(m ³ · °C ²) |
| 3 | 3,891 238 958 · 10 ² | 3,613 001 3 · 10 ⁻⁵ kg/(m ³ · °C ³) |
| 4 | -1,668 103 923 · 10 ³ | -3,895 770 2 · 10 ⁻⁷ kg/(m ³ · °C ⁴) |
| 5 | 1,352 215 441 · 10 ⁴ | 7,169 354 0 · 10 ⁻⁹ kg/(m ³ · °C ⁵) |
| 6 | -8,829 278 388 · 10 ⁴ | -9,973 923 1 · 10 ⁻¹¹ kg/(m ³ · °C ⁶) |
| 7 | 3,062 874 042 · 10 ⁵ | |
| 8 | -6,138 381 234 · 10 ⁵ | |
| 9 | 7,470 172 998 · 10 ⁵ | |
| 10 | -5,478 461 354 · 10 ⁵ | |
| 11 | 2,234 460 334 · 10 ⁵ | |
| 12 | -3,903 285 426 · 10 ⁴ | |

| k | $C_{1,k}$ kg/(m ³ · °C) | $C_{2,k}$ kg/(m ³ · °C ²) |
|-----|--|---|
| 1 | 1,693 443 461530 087 · 10 ⁻¹ | -1,193 013 005 057 010 · 10 ⁻ |
| 2 | -1,046 914 743 455 169 · 10 ¹ | 2,517 399 633 803 46 1 · 10 ⁻¹ |
| 3 | 7,196 353 469 546 523 · 10 ¹ | -2,170 575 700 536 993 |
| 4 | -7,047 478 054 272 792 · 10 ² | 1,353 034 988 843 029 · 10 ¹ |
| 5 | 3,924 090 430 035 045 · 10 ³ | -5,029 988 758 547 014 · |
| 6 | -1,210 164 659 068 747 · 10 ⁴ | 1,096 355 666 577 570 · 10 ² |
| 7 | 2,248 646 550 400 788 · 10 ⁴ | -1,422 753 946 421 155 · |
| 8 | -2,605 562 982 188 164 · 10 ⁴ | 1,080 435 942 856 230 · 10 ² |
| 9 | 1,852 373 922 069 467 · 10 ⁴ | -4,414 153 236 817 392 · |
| 10 | -7,420 201433 430 137 · 10 ³ | 7,442 971 530 188 783 |
| 11 | 1,285 617 841 998 974 · 10 ³ | |

| k | $C_{3,k}$ kg/(m ³ · °C ³) | $C_{4,k}$ kg/(m ³ · °C ⁴) | $C_{5,k}$ kg/(m ³ · °C ⁵) |
|-----|---|---|---|
| 1 | -6,802 995 733 503 803 · 10 ⁻⁴ | -4,075 376 675 622 027 · 10 ⁻ | -2,788 074 354 782 409 · 10 ⁻⁸ |
| 2 | -1,876 837 790 289 664 · 10 ⁻² | -8,763 058 573 471 110 · 10 ⁻ | 1,345 612 883493 354 · 10 ⁻ |
| 3 | -2,002 561 813734 156 · 10 ⁻¹ | 6,515 031 360 099 368 · 10 ⁻⁶ | |
| 4 | -1,022 992 966 719 220 | -1,515 784 836 987 210 · 10 ⁻ | |
| 5 | -2,895 696 483 903 638 | | |
| 6 | -4,810 060 584 300 675 | | |
| 7 | -4,672 147 440 794 683 | | |
| 8 | -2,458 043 105 903 461 | | |
| 9 | -5,411 227 621 436 812 · 10 ⁻¹ | | |

4. B. Mesure du titre alcoométrique volumique des vins par densimétrie électronique utilisant un résonateur de flexion

(Résolution Oeno 8/2000 – 377/2009)

1. Méthode de mesure

1.1. Titre et introduction

Le Titre Alcoométrique Volumique (TAV) des vins doit être mesuré avant leur commercialisation notamment pour se conformer aux règles d'étiquetage.

Le Titre Alcoométrique Volumique est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin, ces volumes étant tous deux mesurés à la température de 20 °C. Son symbole est “ % vol. ”.

1.2. Précautions de sécurité

Respecter les consignes de sécurité relatives à l'utilisation des appareils de distillation, à la manipulation des solutions hydroalcooliques et des produits de nettoyage.

1.3. Objet et domaine d'application

La méthode de mesure décrite est la densimétrie électronique utilisant un résonateur de flexion.

En référence aux dispositions réglementaires en vigueur, la température d'essai est arrêtée à 20 °C.

1.4. Principe et définitions

Le principe de la méthode consiste premièrement à distiller le vin de volume à volume. La méthode de distillation est décrite dans le présent Recueil. Cette distillation permet d'éliminer les substances non volatiles. Les homologues de l'éthanol, ainsi que l'éthanol et les homologues de l'éthanol engagés dans les esters, sont compris dans le titre alcoométrique, car ils se retrouvent dans le distillat.

Dans un deuxième temps on mesure la masse volumique du distillat obtenu. La masse volumique d'un liquide à une température donnée est égale au quotient de sa masse sur son volume :

$$p = m / V, \text{ pour un vin, elle s'exprime g/ml}$$

Pour une solution hydroalcoolique telle qu'un distillat, connaissant la température, des tables permettent de faire correspondre à une masse volumique un titre

alcoométrique (OIV, 1990). Ce titre alcoométrique correspond à celui du vin (distillation de volume à volume).

Dans la présente méthode la masse volumique du distillat est mesurée par densimétrie électronique utilisant un résonateur de flexion. Le principe consiste à mesurer la période d'oscillation d'un tube contenant l'échantillon soumis à une excitation électromagnétique. La masse volumique est alors calculée, elle est liée à la période d'oscillation par la formule suivante :

$$p = T^2 \times \left(\frac{C}{4\pi^2 V} \right) - \left(\frac{M}{V} \right) \quad (1)$$

p = masse volumique de l'échantillon
T = période de vibration induite
M = masse du tube vide
C = constante de rappel
V = volume de l'échantillon en vibration

Cette relation est de la forme, $p = A T^2 - B$ (2), il existe donc une relation linéaire entre la masse volumique et la période élevée au carré. Les constantes A et B sont spécifiques de chaque oscillateur et sont estimées en mesurant la période de fluides de masse volumique connue.

1.5. Réactifs et produits

1.5.1 Fluides de référence

Deux fluides de référence servent à ajuster le densimètre. Les masses volumiques des fluides de référence doivent encadrer celles des distillats à mesurer. Un écart de masse volumique entre les fluides de référence supérieur à 0,01000 g/ml est recommandé. Leur masse volumique doit être connue avec une incertitude inférieure à +/- 0,00005 g/ml, pour une température de 20,00 +/- 0,05 °C.

Pour la mesure du TAV des vins par densimètre électronique les fluides de référence sont :

- l'air sec (non pollué),
- l'eau bi-distillée ou de pureté analytique équivalente,
- des solutions hydroalcooliques de masse volumique déterminée par pycnométrie (méthode de référence),
- des solutions raccordées aux étalons nationaux de viscosité inférieure à 2 mm²/s.

1.5.2 Produits de nettoyage et de séchage

- détergents, acides ...,
- solvants organiques : éthanol 96% Vol., acétone pure ...

1.6. Appareillage

1.6.1 Densimètre électronique à résonateur de flexion

Le densimètre électronique comporte les éléments suivants :

- une cellule de mesure comportant le tube de mesure et une enceinte thermostatée,

- un système de mise en oscillation du tube et de mesure de la période d'oscillation,
- une horloge,
 - un afficheur numérique et éventuellement un calculateur.
 -

Le densimètre est placé sur un support parfaitement stable et est isolé de toutes vibrations.

1.6.2 Contrôle de la température de la cellule de mesure

Le tube de mesure est situé dans une enceinte thermostatée. La stabilité de la température doit être meilleure que +/- 0,02 °C.

Lorsque le densimètre le permet, il est nécessaire de contrôler la température de la cellule de mesure car celle-ci influence fortement les résultats des déterminations. La masse volumique d'une solution hydroalcoolique de TAV 10 % Vol., est de 0,98471 g/ml à 20°C et de 0,98447 g/ml à 21°C soit un écart de 0,00024 g/ml.

La température d'essai est arrêtée à 20°C. La mesure de température au niveau de la cellule est réalisée avec un thermomètre de résolution de moins de 0,01°C et raccordé aux étalons nationaux. Il doit garantir une mesure de température d'incertitude inférieure à +/- 0,07°C.

1.6.3 Calibration de l'appareil

L'appareil doit être calibré avant sa première utilisation, puis tous les six mois ou si la vérification ne donne pas satisfaction. L'objectif est d'utiliser deux fluides de référence pour calculer les constantes A et B (cf. (2)). Pour la réalisation pratique de la calibration se référer au mode d'emploi de l'appareil. En principe cette calibration est effectuée avec de l'air sec (tenir compte de la pression atmosphérique) et de l'eau très pure (bi-distillée et/ou microfiltrée de résistivité très élevée, par exemple > 18 M Ω

1.6.4 Vérification de la calibration

Pour vérifier la calibration on mesure la masse volumique de fluides de référence.

- Chaque jour, une vérification de la masse volumique de l'air est réalisée. Un écart entre la masse volumique théorique et celle observée supérieur à 0,00008 g/ml peut indiquer que le tube est encrassé. Il faut alors le nettoyer. Après nettoyage on vérifie à nouveau la masse volumique de l'air, si cette vérification n'est pas concluante il faut ajuster l'appareil.
- On vérifie également la masse volumique de l'eau, si l'écart entre la masse volumique théorique et celle observée est supérieur à 0,00008 g/ml, on ajuste l'appareil.
 - Si la vérification de la température de la cellule est difficile il est possible de vérifier directement la masse volumique d'une solution hydroalcoolique de TAV comparable à ceux des distillats analysés.
-

1.6.5 Contrôle

Lorsque la différence entre la masse volumique théorique d'une solution de référence (connue avec une incertitude de +/- 0,00005 g/ml) et la mesure est supérieure à 0,00008 g/ml il faut vérifier la température de la cellule.

1.7. Echantillonnage et préparation des échantillons

(cf. Recueil des méthodes internationales des vins et des moûts, AS312-01-TAVPYC, Obtention du distillat)

1.8. Mode opératoire

Après obtention du distillat, (OIV, 1990) on mesure sa masse volumique ou son TAV par densimétrie.

L'opérateur s'assure de la stabilité de la température de la cellule de mesure. Le distillat dans la cellule du densimètre ne doit pas contenir de bulles d'air et doit être homogène. Si l'on dispose d'un système d'éclairage qui permet de vérifier l'absence de bulles, l'éteindre rapidement après la vérification car la chaleur générée par la lampe influe sur la température de mesure.

Si l'appareil ne donne que la période on calcule la masse volumique grâce aux constantes A et B (cf. A.4 c). Si l'appareil ne donne pas directement le TAV, connaissant la masse volumique on obtient ce TAV à l'aide des tables (OIV, 1990).

1.9. Expression des résultats

Le titre alcoométrique volumique du vin est celui obtenu pour le distillat. Il est exprimé en “ % vol. ”.

Si les conditions de température ne sont pas respectées, il est nécessaire de réaliser une correction pour l'exprimer à 20°C. Le résultat est donné avec deux décimales.

1.10. Remarques

Le volume introduit dans la cellule doit être suffisamment important afin d'éviter une éventuelle contamination provoquée par l'échantillon précédent. Il est donc nécessaire de réaliser au moins deux déterminations. Si celles-ci ne donnent pas des résultats inclus dans la limite de répétabilité, une troisième détermination est nécessaire. Généralement les résultats des deux dernières déterminations sont homogènes et on élimine la première valeur.

1.11 Fidélité

Pour des échantillons de TAV compris entre 4 et 18 % Vol.

Répétabilité (r) = 0,067 (% vol.),

Reproductibilité (R) = 0,0454 + 0,0105 x TAV.

2 Essai interlaboratoires. Fidélité et exactitude sur ajout

2.1. Echantillons

Les échantillons utilisés lors de l'étude collaborative sont décrits dans le tableau 1.

Tableau 1 : Echantillons de l'étude collaborative

| Num | Nature | TAV approximatif (% vol.) |
|-----|--|---------------------------|
| C0 | Cidre (filtré sur membrane pour enlever le CO ₂) | 5 |
| V0 | Vin filtré | 10 |
| V1 | Vin filtré puis dopé | 11 |
| V2 | Vin filtré puis dopé | 12 |
| V3 | Vin filtré puis dopé | 13 |
| P0 | Vin de liqueur | 16 |

Tous les échantillons sont homogénéisés avant de remplir les bouteilles envoyées aux participants. Pour le vin, 40 litres sont homogénéisés avant envoi et réalisation des ajouts.

Pour les ajouts, dans une fiole jaugée de 5 litres on verse l'éthanol absolu puis on complète au trait de jauge avec le vin filtré. Cette opération est répétée deux fois. Les volumes d'éthanol sont respectivement de 50, 100 et 150 ml pour les échantillons V1, V2 et V3.

RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES – OIV
Titre alcoométrique volumique – Méthodes Type I

2.2. Laboratoires participants

Les laboratoires participants à l'étude collaborative sont décrits dans le tableau 2.

| Laboratoire | C.P. | Ville | Personne à contacter |
|----------------------|-----------|-----------------------|----------------------|
| ALKO Group LTD | FIN-00101 | Helsinki | Monsieur Lehtonen |
| Bénédictine | 76400 | Fécamp | Madame Pillon |
| Casanis | 18881 | Gemenos | Madame Cozon |
| CIVC | 51200 | Epernay | Monsieur Tusseau |
| Cointreau | 49181 | St Barthélémy d'Anjou | Madame Guerin |
| Courvoisier | 16200 | Jarnac | Monsieur Lavergne |
| Hennessy | 16100 | Cognac | Monsieur Calvo |
| IDAC | 44120 | Vertou | Madame Mars |
| Laboratoire Gendrot | 33000 | Bordeaux | Madame Gubbiotti |
| Martell | 16100 | Cognac | Monsieur Barboteau |
| Ricard | 94320 | Thiais | Monsieur Boulanger |
| SOEC Martin Vialatte | 51319 | Epernay | Madame Bertemes |

Afin de ne pas introduire de biais méthodologique, les résultats de la Station Viticole du Bureau National Interprofessionnel du Cognac (organisatrice de l'étude collaborative) ne sont pas pris en compte.

2.3. Analyses

Les produits C0 et P0 sont distillés deux fois, les produits V0, V1, V2 et V3 trois fois. Pour chaque distillat trois déterminations du TAV, reportées dans le tableau de résultats, sont réalisées.

2.4. Résultats

La deuxième détermination des trois réalisées est retenue pour l'étude de la fidélité (tableau 3).

Tableau 3 : Résultats (deuxième détermination par distillat) (% vol.)

| Laboratoire | C0 | V0 | V1 | V2 | V3 | P0 |
|-------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 6,020 | 9,500 | 10,390 | 11,290 | 12,100 | 17,080 |
| | 5,970 | 9,470 | 10,380 | 11,260 | 12,150 | 17,080 |
| | | 9,450 | 10,340 | 11,260 | 12,150 | |
| 2 | 6,040 | 9,500 | 10,990 | 11,270 | 12,210 | 17,050 |
| | 6,040 | 9,500 | 10,390 | 11,280 | 12,210 | 17,050 |
| | | 9,510 | 10,400 | 11,290 | 12,200 | |

RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES – OIV
Titre alcoométrique volumique – Méthodes Type I

| | | | | | | |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 3 | 5,960 | 9,460 | 10,350 | 11,280 | 12,170 | 17,190 |
| | 5,910 | 9,460 | 10,360 | 11,280 | 12,150 | 17,200 |
| | | 9,450 | 10,340 | 11,260 | 12,170 | |
| 4 | 6,020 | 9,470 | 10,310 | 11,250 | 12,160 | 16,940 |
| | 6,020 | 9,450 | 10,350 | 11,250 | 12,120 | 17,070 |
| | | 9,450 | 10,330 | 11,210 | 12,130 | |
| 5 | 5,950 | 9,350 | 10,250 | 11,300 | 12,050 | 17,000 |
| | 5,950 | 9,430 | 10,250 | 11,300 | 12,050 | 17,000 |
| | | 9,430 | 10,250 | 11,300 | 12,050 | |
| 6 | 6,016 | 9,513 | 10,370 | 11,275 | 12,222 | 17,120 |
| | 6,031 | 9,513 | 10,336 | 11,266 | 12,222 | 17,194 |
| | | 9,505 | 10,386 | 11,275 | 12,220 | |
| 7 | 5,730 | 9,350 | 10,230 | 11,440 | 12,080 | 17,010 |
| | 5,730 | 9,430 | 10,220 | 11,090 | 12,030 | 16,920 |
| | | 9,460 | 10,220 | 11,080 | 11,930 | |
| 8 | 5,990 | 9,400 | 10,340 | 11,160 | 12,110 | 17,080 |
| | 6,000 | 9,440 | 10,320 | 11,150 | 12,090 | 17,110 |
| | | 9,440 | 10,360 | 11,210 | 12,090 | |
| 9 | 6,031 | 9,508 | 10,428 | 11,289 | 12,180 | 17,089 |
| | 6,019 | 9,478 | 10,406 | 11,293 | 12,215 | 17,084 |
| | | 9,509 | 10,411 | 11,297 | 12,215 | |
| 10 | 6,030 | 9,500 | 10,380 | 11,250 | 12,150 | 17,130 |
| | 6,020 | 9,510 | 10,380 | 11,250 | 12,150 | 17,100 |
| | | 9,510 | 10,380 | 11,250 | 12,160 | |
| 11 | 6,020 | 9,480 | 10,400 | 11,260 | 12,150 | 17,040 |
| | 6,000 | 9,470 | 10,390 | 11,260 | 12,140 | 17,000 |
| | | 9,490 | 10,370 | 11,240 | 12,160 | |

2.5. Calcul de répétabilité et de reproductibilité

Les calculs de répétabilité et de reproductibilité sont réalisés conformément à la norme NF X 06-041, septembre 1983, ISO 5725. Le tableau 4 présente les écarts-types par cellule (laboratoire x échantillon).

Tableau 4 : Table des dispersions (écart-types en % vol.)

| Laboratoire | C0 | V0 | V1 | V2 | V3 | P0 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0,0354 | 0,0252 | 0,0265 | 0,0173 | 0,0289 | 0,0000 |
| 2 | 0,0000 | 0,0058 | 0,3436 | 0,0100 | 0,0058 | 0,0000 |
| 3 | 0,0354 | 0,0058 | 0,0100 | 0,0115 | 0,0115 | 0,0071 |
| 4 | 0,0000 | 0,0115 | 0,0200 | 0,0231 | 0,0208 | 0,0919 |
| 5 | 0,0000 | 0,0462 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 6 | 0,0106 | 0,0046 | 0,0255 | 0,0052 | 0,0012 | 0,0523 |
| 7 | 0,0000 | 0,0569 | 0,0058 | 0,2050 | 0,0764 | 0,0636 |
| 8 | 0,0071 | 0,0231 | 0,0200 | 0,0321 | 0,0115 | 0,0212 |
| 9 | 0,0085 | 0,0176 | 0,0115 | 0,0040 | 0,0202 | 0,0035 |
| 10 | 0,0071 | 0,0058 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0058 | 0,0212 |
| 11 | 0,0141 | 0,0100 | 0,0153 | 0,0115 | 0,0100 | 0,0283 |

Trois cellules présentent des dispersions fortes (Probabilité associée au test de Cochran inférieure à 1 %). Ces cellules sont représentées en grisé (tableau 4).

Pour le laboratoire 7 et le produit V3, l'écart-type de 0,0764 est conservé malgré le résultat du test de Cochran car il est du même ordre de grandeur que celui observé pour le même laboratoire sur le produit V0.

L'examen des valeurs par distillat (tableau 3) conduit à éliminer :

- laboratoire 2, produit V1, la valeur 10,990,
- laboratoire 7, produit V2, la valeur 11,440.

Après avoir éliminé ces deux valeurs les moyennes par cellule (laboratoire x échantillon) sont calculées (tableau 5).

RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES – OIV
Titre alcoométrique volumique – Méthodes Type I

Tableau 5 : Table des moyennes (moyennes en % vol.)

| Laboratoire | C0 | V0 | V1 | V2 | V3 | P0 |
|-------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 5,9950 | 9,4733 | 10,3700 | 11,2700 | 12,1333 | 17,0800 |
| 2 | 6,0400 | 9,5033 | 10,3950 | 11,2800 | 12,2067 | 17,0500 |
| 3 | 5,9350 | 9,4567 | 10,3500 | 11,2733 | 12,1633 | 17,1950 |
| 4 | 6,0200 | 9,4567 | 10,3300 | 11,2367 | 12,1367 | 17,0050 |
| 5 | 5,9500 | 9,4033 | 10,2500 | 11,3000 | 12,0500 | 17,0000 |
| 6 | 6,0235 | 9,5103 | 10,3640 | 11,2720 | 12,2213 | 17,1570 |
| 7 | 5,7300 | 9,4133 | 10,2233 | 11,0850 | 12,0133 | 16,9650 |
| 8 | 5,9950 | 9,4267 | 10,3400 | 11,1733 | 12,0967 | 17,0950 |
| 9 | 6,0250 | 9,4983 | 10,4150 | 11,2930 | 12,2033 | 17,0865 |
| 10 | 6,0250 | 9,5067 | 10,3800 | 11,2500 | 12,1533 | 17,1150 |
| 11 | 6,0100 | 9,4800 | 10,3867 | 11,2533 | 12,1500 | 17,0200 |

Les valeurs données par le laboratoire 7 sont généralement basses (tableau 5). Dans le cas du cidre, la moyenne pour ce laboratoire est fortement éloignée de celles des autres laboratoires (Probabilité associée au test de Dixon inférieure à 1 %). Les résultats de ce laboratoire pour ce produit sont éliminés.

Le tableau 6 présente les répétabilités et reproductibilités calculées.

Tableau 6 : Calcul des répétabilités et des reproductibilités

| Echantil | P | n | TAV | S2r | S2L | r | R |
|----------|----|----|--------|----------|----------|-------|-------|
| C0 | 10 | 20 | 6,002 | 0,000298 | 0,001033 | 0,049 | 0,103 |
| V0 | 11 | 33 | 9,466 | 0,000654 | 0,001255 | 0,072 | 0,124 |
| V1 | 11 | 32 | 10,344 | 0,000255 | 0,003485 | 0,045 | 0,173 |
| V2 | 11 | 32 | 11,249 | 0,000219 | 0,003113 | 0,042 | 0,163 |
| V3 | 11 | 33 | 12,139 | 0,000722 | 0,003955 | 0,076 | 0,194 |
| P0 | 11 | 22 | 17,070 | 0,001545 | 0,004154 | 0,111 | 0,214 |

Légende :

- p* : nombre de laboratoires retenus
- n* : nombre de valeurs retenues
- TAV* : TAV moyen (% vol.)
- S2r* : variance de répétabilité (% vol.)²
- S2L* : variance interlaboratoire (% vol.)²
- r* : répétabilité (% vol.)
- R* : reproductibilité (% vol.)

La reproductibilité augmente avec le TAV des échantillons (figure 1). L'augmentation de la répétabilité en fonction du TAV est moins marquée, ainsi une répétabilité globale est calculée en fonction de la variance de répétabilité moyenne. Ainsi, pour des échantillons de TAV compris entre 4 et 18 % vol.,

Répétabilité (r) = 0,067 (% vol.),

Reproductibilité (R) = $0,0454 + 0,0105 \times \text{TAV}$.

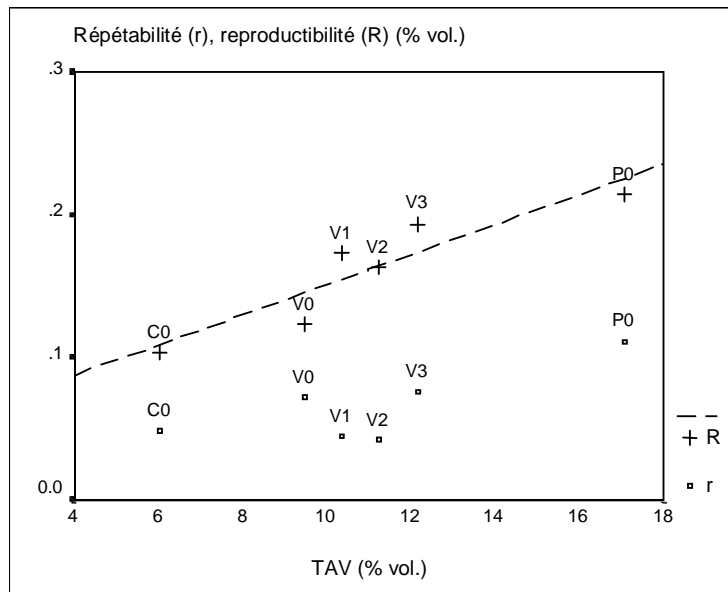


Figure 1 : Répétabilité et reproductibilité en fonction du titre alcoométrique volumique

2.6. Exactitude sur les ajouts réalisés sur le vin

La droite de régression du titre alcoométrique après ajout en fonction du volume d'éthanol ajouté fournit, pour un volume de 0 ml, une estimation du titre alcoométrique initial du produit (figure 2). Cette régression est réalisée avec les valeurs moyennes par laboratoire (tableau 5).

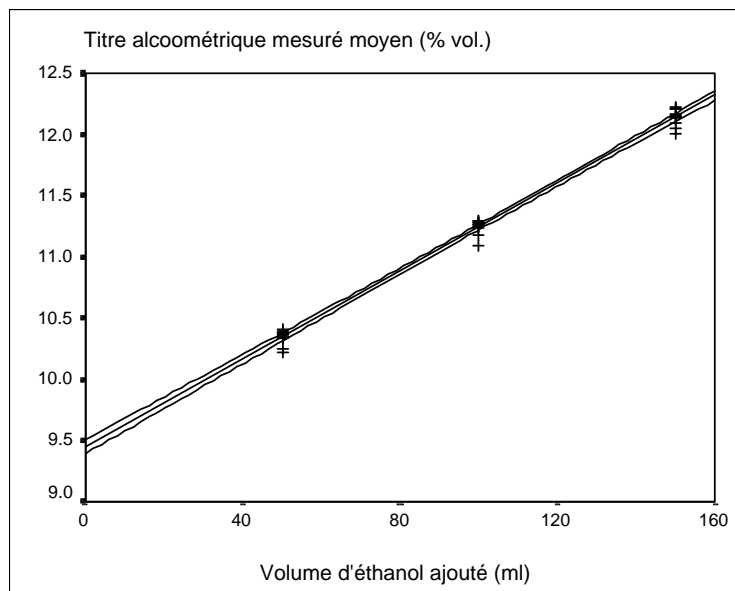


Figure 2 : Régression du TAV mesuré sur le volume d'éthanol ajouté

La mesure réalisée sur le produit initial n'intervient pas dans cette estimation. Cette estimation est comparée à la moyenne des mesures réalisées sur ce produit avant ajout, les intervalles de confiance relatifs à ces deux estimations sont calculés (tableau 7).

Tableau 7 : Ajouts sur produits

| BI | moyenne des mesures | BS | BI | estimation avec mesures sur produits + ajouts | BS |
|-------|---------------------|-------|-------|---|-------|
| 9,440 | 9,466 | 9,492 | 9,392 | 9,450 | 9,508 |

*Légende : BI : borne inférieure de l'intervalle de confiance à 95%
 BS : borne supérieure de l'intervalle de confiance à 95%*

Les deux intervalles de confiance possèdent une zone de recouvrement importante. Grâce aux mesures sur les échantillons « dopés » on retrouve donc le titre alcoométrique volumique du produit initial.

RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES – OIV
Titre alcoométrique volumique – Méthodes Type I

2.7. Conclusion de l'essai interlaboratoires

Les déterminations de la répétabilité et de la reproductibilité par les essais interlaboratoires donnent les équations suivantes, pour des produits de TAV situé entre 4 et 18 % vol. :

Répétabilité (r) = 0,067 (% vol.),

Reproductibilité (R) = 0,0454 + 0,0105 x TAV (% vol.).

Les indicateurs de Horwitz, Hor et HoR sont faibles (tableau 8). Ils indiquent donc une bonne précision de la méthode par rapport au niveau d'analyte mesuré.

Tableau 8 : Tableau résumé sur la fidélité de la méthode

| Echantillon | C0 | V0 | V1 | V2 | V3 | P0 |
|-------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| n | 20 | 33 | 32 | 32 | 33 | 22 |
| p | 10 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| TAV | 6,0019 | 9,4662 | 10,3443 | 11,2492 | 12,1389 | 17,0699 |
| r | 0,0489 | 0,0724 | 0,0452 | 0,0419 | 0,0760 | 0,1113 |
| sr | 0,0173 | 0,0256 | 0,0160 | 0,0148 | 0,0269 | 0,0393 |
| RSDr | 0,2878 | 0,2702 | 0,1543 | 0,1316 | 0,2214 | 0,2303 |
| RSDrH | 2,0159 | 1,8822 | 1,8573 | 1,8340 | 1,8131 | 1,7224 |
| Hor | 0,1428 | 0,1436 | 0,0831 | 0,0718 | 0,1221 | 0,1337 |
| R | 0,1033 | 0,1237 | 0,1731 | 0,1634 | 0,1935 | 0,2136 |
| sR | 0,0365 | 0,0437 | 0,0612 | 0,0577 | 0,0684 | 0,0755 |
| RSDR | 0,6080 | 0,4616 | 0,5912 | 0,5131 | 0,5634 | 0,4423 |
| RSDRH | 3,0543 | 2,8519 | 2,8141 | 2,7788 | 2,7471 | 2,6097 |
| HoR | 0,1991 | 0,1619 | 0,2101 | 0,1847 | 0,2051 | 0,1695 |

Légende :

n : nombre de valeurs retenues

p : nombre de laboratoires retenus

TAV : TAV moyen (% vol.)

r : répétabilité (% vol.)

sr : Ecart-type de répétabilité (% vol.)

RSDr : Coefficient de variation de répétabilité ($sr \times 100 / TAV$) (%)

RSDrH : Coefficient de variation de répétabilité d'Horwitz ($0,66 \times RSDRH$) (%)

Hor : Valeur de répétabilité d'Horrat ($RSDr/RSDrH$)

R : reproductibilité (% vol.)

sR : Ecart-type de reproductibilité (% vol.)

RSDR : Coefficient de variation de reproductibilité ($sR \times 100 / TAV$) (%)

RSDRH : Coefficient de variation de reproductibilité d'Horwitz
 $(2^{(1-0,5\log(TAV))})$ (%)

HoR : Valeur de reproductibilité d'Horrat ($RSDR/RSDRH$)

Lors des essais interlaboratoires, les mesures réalisées sur un vin avec ajouts permettent de retrouver la valeur obtenue avant ajout, on obtient respectivement les valeurs 9,45 et 9,47 % vol..

Bibliographie

OIV, 1990. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts, Office International de la Vigne et du Vin ; Paris.

4. C. Mesure du titre alcoométrique volumique des vins par densimétrie utilisant la balance hydrostatique

(Résolution Oeno 24/2003 – 377/2009)

1. MÉTHODE DE MESURE

1.1 Titre et introduction

Le titre alcoométrique volumique (TAV) des vins doit être mesuré avant leur commercialisation notamment pour la conformité aux règles d'étiquetage.

Le titre alcoométrique volumique est égal au nombre de litres d'éthanol contenus dans 100 litres de vin, ces volumes étant tous deux mesurés à la température de 20 °C. Son symbole est “% vol.”.

1.2 Précaution de sécurité

Respecter les consignes de sécurité relatives à l'utilisation des appareils de distillation, à la manipulation des solutions hydroalcooliques et des produits de nettoyage.

1.3 Objet et domaine d'application

La méthode de mesure décrite est la densimétrie utilisant une balance hydrostatique.

En référence aux dispositions réglementaires en vigueur, la température d'essai est arrêtée à 20°C.

1.4 Principe et définitions

Le principe de la méthode consiste premièrement à distiller le vin de volume à volume. La méthode de distillation est décrite dans le présent Recueil. Cette distillation permet d'éliminer les substances non volatiles. Les homologues de l'éthanol, ainsi que l'éthanol engagés dans des liaisons esters, sont compris dans le titre alcoométrique, car ils se retrouvent dans le distillat.

Dans un deuxième temps on mesure la masse volumique du distillat obtenu. La masse volumique d'un liquide à une température donnée est égale au quotient de sa masse sur son volume: $\rho = m/V$, pour un vin, elle s'exprime en g/ml .

Le titre alcoométrique des vins peut être mesuré par densimétrie sur balance hydrostatique suivant le principe d'Archimède selon lequel tout corps plongé dans un fluide subit une poussée verticale, dirigée de bas en haut, égale au poids du fluide déplacé.

1.5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de classe 3 au minimum, répondant à la définition de la norme ISO 3696:1987.

1.5.1 Solution de lavage du flotteur (hydroxyde de sodium, 30 % m/v).

Pour préparer une solution de 100 ml, peser 30 g d'hydroxyde de sodium et porter au volume à l'aide d'éthanol à 96 % vol.

1.6 Appareillage et matériel

appareillage courant de laboratoire et notamment :

- 1.6.1 Balance hydrostatique monoplateau d'une sensibilité de 1 mg.
- 1.6.2 Flotteur d'un volume d'au moins 20 ml, spécialement adapté à la balance, suspendu par un fil d'un diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.
- 1.6.3 Éprouvette cylindrique comportant un repère de niveau. Le flotteur doit pouvoir rentrer entièrement dans le volume de l'éprouvette situé au-dessous du repère; la surface du liquide n'étant traversée que par le fil de suspension. L'éprouvette cylindrique doit avoir un diamètre intérieur supérieur d'au moins 6 mm à celui du flotteur.
- 1.6.4 Thermomètre (ou sonde de mesure de la température) gradué en degrés et dixièmes de degré, de 10 à 40 °C, étalonné à $\pm 0,05$ °C près.
- 1.6.5 Poids étalonnés par un organisme de certification reconnu.

1.7 Mode opératoire

Entre chaque mesure, le flotteur et l'éprouvette doivent être nettoyés à l'eau distillée, essuyés avec un papier de laboratoire doux ne perdant pas ses fibres et rincés avec la solution dont la masse volumique est à déterminer. Les mesures doivent être effectuées dès que l'appareil a atteint sa stabilité afin de limiter les pertes d'alcool par évaporation.

1.7.1 Étalonnage de la balance

Bien que les balances soient généralement pourvues d'un système d'étalonnage interne, la balance hydrostatique doit pouvoir être étalonnée avec des poids contrôlés par un organisme de certification officiel.

1.7.2 Étalonnage du flotteur

1.7.2.1 Remplir l'éprouvette cylindrique jusqu'au repère avec de l'eau bidistillée (ou d'une pureté équivalente, par exemple de l'eau microfiltrée d'une conductivité de 18,2 M Ω /cm), dont la température sera comprise entre 15 et 25 °C, mais se situera de préférence à 20 °C.

1.7.2.2 Plonger le flotteur et le thermomètre dans le liquide, agiter, lire la masse volumique du liquide sur l'appareil et, si nécessaire, corriger cette lecture pour qu'elle soit égale à celle de l'eau à la température de la mesure.

1.7.3 Contrôle à l'aide d'une solution hydroalcoolique

1.7.3.1 Remplir l'éprouvette cylindrique jusqu'au repère avec un mélange hydroalcoolique de titre connu, dont la température sera comprise entre 15 et 25 °C, mais se situera de préférence à 20 °C.

1.7.3.2 Plonger le flotteur et le thermomètre dans le liquide, agiter, lire la masse volumique du liquide sur l'appareil (ou le titre alcoométrique si ce dernier le permet). Le titre alcoométrique ainsi établi doit être égal au titre alcoométrique précédemment déterminé.

Remarque 2: Cette solution de titre alcoométrique connu peut également remplacer l'eau bidistillée pour l'étalonnage du flotteur.

1.7.4 Mesure de la masse volumique d'un distillat (ou de son titre alcoométrique si l'appareillage le permet)

1.7.4.1 Verser l'échantillon pour essai dans l'éprouvette cylindrique jusqu'au repère de niveau.

1.7.4.2 Plonger le flotteur et le thermomètre dans le liquide, agiter, lire la masse volumique du liquide sur l'appareil (ou le titre alcoométrique si ce dernier le permet). Noter la température si la masse volumique est mesurée à t °C (ρ_t).

1.7.4.3 Corriger ρ_t à l'aide de la table des masses ρ_t des mélanges hydroalcooliques [table II de l'annexe II du recueil des méthodes d'analyse de l'OIV].

1.7.5 Nettoyage du flotteur et de l'éprouvette cylindrique.

1.7.5.1 Plonger le flotteur dans la solution de lavage versée dans l'éprouvette.

1.7.5.2 Laisser tremper une heure en tournant le flotteur régulièrement.

1.7.5.3 Rincer abondamment à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée.

1.7.5.4 Essuyer avec un papier de laboratoire doux ne perdant pas ses fibres. Réaliser ces opérations lors de la première utilisation du flotteur, puis régulièrement dès que nécessaire.

1.7.6 Résultat

À l'aide de la masse volumique ρ_{20} , calculer le titre alcoométrique volumique réel en utilisant la table indiquant la valeur du titre alcoométrique volumique (% vol.) à 20 °C en fonction de la masse volumique à 20 °C des mélanges hydroalcooliques. Il s'agit de la table internationale adoptée par

l'Organisation internationale de métrologie légale dans sa recommandation no 22.

2. **Comparaison des mesures effectuées** à l'aide de la balance hydrostatique avec celles obtenues par densimétrie électronique (Méthode de référence OIV, Annexe A du Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse)
A partir d'échantillons dont le titre alcoométrique est compris entre 4 % vol. et 18 % vol., il a été procédé à la mesure de la répétabilité et de la reproductibilité après un essai inter-laboratoire. Il s'agit d'une comparaison des mesures du titre alcoométrique de différents échantillons par la balance hydrostatique et par le densimètre électronique, incluant les valeurs de répétabilité et de reproductibilité dérivées des essais d'intercomparaison pluri-annuels effectués sur une grande échelle.
 - 2.1 **Echantillons:** Il s'agit de vins de différentes densités et titres alcoométriques préparés mensuellement à une échelle industrielle, tirés d'un stock de bouteilles conservées dans des conditions normales, et fournis de manière anonyme aux laboratoires.
 - 2.2 **Laboratoires:** laboratoires participant aux essais mensuels organisés par Unione Italiana Vini Verona, Italy) d'après la réglementation ISO 5725 (UNI 9225) et le 'International Protocol of Proficiency test for chemical analysis laboratories' établi par l' AOAC, l'ISO et l'IUPAC (J. AOAC Intern., 1993, 74/4) et d'après les lignes directrices ISO 43 and ILAC G13. Un rapport annuel est fourni par la société citée à tous les participants.
 - 2.3 **Appareils:**
 - 2.3.1 Une balance hydrostatique électronique (dont la précision permet de donner la 5ème décimale de la densité) et éventuellement équipée d'un appareil de traitement de données.
 - 2.3.2 Un densimètre électronique éventuellement équipé d'un passeur automatique d'échantillon.
 - 2.4 **Analyses**
D'après les règles de validation des méthodes (résolution OENO 6/99), chaque échantillon est analysés deux fois consécutives pour la détermination du titre alcoométrique.
 - 2.5 **Résultats**

Le Tableau 1 montre les résultats de mesure obtenus par les laboratoires utilisant une balance hydrostatique.

Le Tableau 2 montre les résultats obtenus par les laboratoires utilisant un densimètre électronique.

2.6 *Evaluations des résultats*

2.6.1 Les résultats des essais ont été examinés pour mettre en évidence l'erreur systématique individuelle ($p < 0,025$) en utilisant successivement les tests de Cochran et de Grubbs, selon les procédures décrites dans le « Protocol international for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies » *Ed W Horwitz, Pure and Applied Chemistry, 1995, 67, (2), 331-343.*].

2.6.2 Répétabilité (r) et reproductibilité (R)

Les calculs de répétabilité (r) et reproductibilité (R) définies par le protocole ont été effectués sur les résultats restant après élimination des valeurs aberrantes. Lors de l'évaluation d'une nouvelle méthode, il est fréquent qu'il n'existe pas de méthode de référence validée ou de méthode statutaire pour comparer les critères de précision, donc pour comparer les données de précision obtenues lors des essais collaboratifs on se réfère à des niveaux de précision « estimés ». Ces niveaux « estimés » sont calculés d'après la formule d'Horwitz. La comparaison des résultats d'essais et les niveaux prévus indique si la méthode est suffisamment précise pour le niveau d'analyte mesuré.

La valeur prédite d'Horwitz est calculée par la formule d'Horwitz

$$RSD_R = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

ou C = concentration mesurée d'analyte exprimée en décimales (e.g. 1 g/100 g = 0,01) [*Horwitz, W., Analytical Chemistry, 1982, 54, 67A-76A.*].

La valeur Horrat donne une comparaison de la précision actuelle déterminée avec la précision prédite par la formule d'Horwitz pour la méthode et au niveau particulier de concentration de l'analyte ; elle est calculée comme suit:

$$H_{OR} = RSD_R(\text{mesuré})/RSD_R(\text{Horwitz})$$

2.6.3 Précision interlaboratoire

Une valeur Horrat de 1 indique normalement une précision interlaboratoire satisfaisante, alors qu'une valeur supérieure à 2 indique normalement une précision non satisfaisante, i.e. une précision trop variable pour des raisons analytiques ou quand la variation obtenue est plus élevée que celle estimée pour la méthode employée. H_o_r est aussi calculé et utilisé pour déterminer la précision intra-laboratoire en utilisant l'approximation suivante:

$RSD_r(\text{Horwitz}) = 0,66 RSD_R(\text{Horwitz})$ (ce qui suppose l'approximation suivante : $r = 0,66 R$).

Le Tableau 3 montre les différences entre les mesures obtenues par les laboratoires utilisant le densimètre électronique et ceux utilisant la balance hydrostatique. En dehors de l'échantillon 2000/3 qui a un titre alcoométrique très faible et pour lequel les deux techniques montrent une faible reproductibilité, une bonne concordance est observée pour les autres échantillons.

2.6.4 Paramètres de fidélité

Le Tableau 4 montre la moyenne générale des paramètres de fidélité calculée à partir de tous les essais mensuels qui se sont déroulés entre janvier 1999 et mai 2001.

En particulier:

Répétabilité (r)= 0,074 (% vol.) pour la balance hydrostatique et 0,061 (% vol.) pour la densimétrie électronique;

Reproductibilité (R)= 0,229 (% vol.) pour la balance hydrostatique et 0,174 (% vol.) pour la densimétrie électronique, cette dernière valeur est concordante avec la valeur estimée pour la densimétrie électronique figurant au Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse de l'OIV.

2.7 Conclusion

Les résultats concernant la détermination du titre alcoométrique d'une large gamme de vins montrent que les mesures effectuées avec la balance hydrostatique sont concordantes avec celles effectuées par densimétrie électronique utilisant un résonateur de flexion et que les valeurs des paramètres de validation sont proches pour les deux méthodes.

Bibliographie

- F.V. n. 1096; Cabanis Marie-Thérèse., Cassanas Geneviève, Raffy Joëlle, Cabanis J.C., 1999: Validation de la mesure du titre alcoométrique volumique;
- Cabanis Marie-Thérèse., Cassanas Geneviève, Raffy Joëlle, Cabanis J.C., 1999: Intérêt de la balance hydrostatique “nouvelle génération” pour la détermination du titre alcoométrique des vins et des boissons spiritueuses. Rev. Franç. Œnol., 177/juillet-août, 28-31;
- Versini G., Larcher R., 2002: Comparison of wine density and alcoholic strength measurement by hydrostatic balance and electronic density-meter. Communication at the OIV Sub-commission of analytical methods, Paris, 13-15 March 2002
- OIV, Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts, Office International de la Vigne et du Vin; Paris;
- 'International Protocol of Proficiency test for chemical analysis laboratories'. J. AOAC Intern., 1993, 74/4
- normes ISO 5725 et guides ISO 43;
- OIV Resolution OENO 6/1999;
- Horwitz W., 1995. Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies, Pure and Applied Chemistry, 67/2, 331-343.

Tableau 1: Balance Hydrostatique (HB)

| | moyenne | n | aberrants | n1 | r | sr | RSDr | Hor | R | sR | RSDR | HoR | no. de | différence |
|---------|---------|----|-----------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|------|--------|------------|
| 1999/1 | 11,043 | 17 | 1 | 16 | 0,0571 | 0,0204 | 0,1846 | 0,1004 | 0,1579 | 0,0564 | 0,5107 | 0,18 | 2 | 0,1080 |
| 1999/2 | 11,247 | 14 | 1 | 13 | 0,0584 | 0,0208 | 0,1854 | 0,1011 | 0,1803 | 0,0644 | 0,5727 | 0,21 | 2 | 0,1241 |
| 1999/3 | 11,946 | 16 | 0 | 16 | 0,0405 | 0,0145 | 0,1211 | 0,0666 | 0,1593 | 0,0569 | 0,4764 | 0,17 | 2 | 0,1108 |
| 1999/4 | 7,653 | 17 | 1 | 16 | 0,0502 | 0,0179 | 0,2344 | 0,1206 | 0,1537 | 0,0549 | 0,7172 | 0,24 | 2 | 0,1057 |
| 1999/5 | 11,188 | 17 | 0 | 17 | 0,0871 | 0,0311 | 0,2780 | 0,1515 | 0,2701 | 0,0965 | 0,8622 | 0,31 | 2 | 0,1860 |
| 1999/6 | 11,276 | 19 | 0 | 19 | 0,0846 | 0,0302 | 0,2680 | 0,1462 | 0,2957 | 0,1056 | 0,9365 | 0,34 | 2 | 0,2047 |
| 1999/7 | 8,018 | 17 | 0 | 17 | 0,0890 | 0,0318 | 0,3964 | 0,2054 | 0,2573 | 0,0919 | 1,1462 | 0,39 | 2 | 0,1764 |
| 1999/9 | 11,226 | 17 | 0 | 17 | 0,0580 | 0,0207 | 0,1846 | 0,1423 | 0,2796 | 0,0999 | 0,8896 | 0,45 | 2 | 0,1956 |
| 1999/10 | 11,026 | 17 | 0 | 17 | 0,0606 | 0,0216 | 0,1961 | 0,1066 | 0,2651 | 0,0947 | 0,8588 | 0,31 | 2 | 0,1850 |
| 1999/11 | 7,701 | 16 | 1 | 15 | 0,0643 | 0,0229 | 0,2980 | 0,1535 | 0,2330 | 0,0832 | 1,0805 | 0,37 | 2 | 0,1616 |
| 1999/12 | 10,987 | 17 | 2 | 15 | 0,0655 | 0,0234 | 0,2128 | 0,1156 | 0,1258 | 0,0449 | 0,4089 | 0,15 | 2 | 0,0827 |
| 2000/1 | 11,313 | 16 | 0 | 16 | 0,0986 | 0,0352 | 0,3113 | 0,1699 | 0,2577 | 0,0920 | 0,8135 | 0,29 | 2 | 0,1754 |
| 2000/2 | 11,232 | 17 | 0 | 17 | 0,0859 | 0,0307 | 0,2731 | 0,1489 | 0,2535 | 0,0905 | 0,8060 | 0,29 | 2 | 0,1740 |
| 2000/3 | 0,679 | 10 | 0 | 10 | 0,0680 | 0,0243 | 3,5773 | 1,2783 | 0,6529 | 0,2332 | 34,3395 | 8,10 | 2 | 0,4604 |
| 2000/4 | 11,223 | 18 | 0 | 18 | 0,0709 | 0,0253 | 0,2257 | 0,1230 | 0,2184 | 0,0780 | 0,6951 | 0,25 | 2 | 0,1503 |
| 2000/5 | 7,439 | 19 | 1 | 18 | 0,0630 | 0,0225 | 0,3023 | 0,1549 | 0,1522 | 0,0544 | 0,7307 | 0,25 | 2 | 0,1029 |
| 2000/6 | 11,181 | 19 | 0 | 19 | 0,0536 | 0,0191 | 0,1710 | 0,0932 | 0,2783 | 0,0994 | 0,8890 | 0,32 | 2 | 0,1950 |
| 2000/7 | 10,858 | 16 | 0 | 16 | 0,0526 | 0,0188 | 0,1731 | 0,0939 | 0,1827 | 0,0653 | 0,6011 | 0,22 | 2 | 0,1265 |
| 2000/9 | 12,031 | 17 | 1 | 16 | 0,0602 | 0,0215 | 0,1787 | 0,0985 | 0,2447 | 0,0874 | 0,7263 | 0,26 | 2 | 0,1704 |
| 2000/10 | 11,374 | 18 | 0 | 18 | 0,0814 | 0,0291 | 0,2555 | 0,1395 | 0,2701 | 0,0965 | 0,8482 | 0,31 | 2 | 0,1866 |
| 2000/11 | 7,644 | 18 | 0 | 18 | 0,0827 | 0,0295 | 0,3863 | 0,1988 | 0,2289 | 0,0817 | 1,0694 | 0,36 | 2 | 0,1565 |
| 2000/12 | 11,314 | 19 | 1 | 18 | 0,0775 | 0,0277 | 0,2447 | 0,1336 | 0,2421 | 0,0864 | 0,7641 | 0,28 | 2 | 0,1667 |
| 2001/1 | 11,415 | 19 | 0 | 19 | 0,0950 | 0,0339 | 0,2971 | 0,1623 | 0,2410 | 0,0861 | 0,7539 | 0,27 | 2 | 0,1636 |
| 2001/2 | 11,347 | 19 | 0 | 19 | 0,0792 | 0,0283 | 0,2493 | 0,1361 | 0,1944 | 0,0694 | 0,6119 | 0,22 | 2 | 0,1316 |
| 2001/3 | 11,818 | 16 | 0 | 16 | 0,0659 | 0,0235 | 0,1990 | 0,1093 | 0,2636 | 0,0941 | 0,7965 | 0,29 | 2 | 0,1834 |
| 2001/4 | 11,331 | 17 | 0 | 17 | 0,1067 | 0,0381 | 0,3364 | 0,1836 | 0,1895 | 0,0677 | 0,5971 | 0,22 | 2 | 0,1229 |
| 2001/5 | 8,063 | 19 | 1 | 18 | 0,0782 | 0,0279 | 0,3465 | 0,1797 | 0,1906 | 0,0681 | 0,8442 | 0,29 | 2 | 0,1290 |

Tableau 2: Densimétrie électronique (ED)

| | AVG n1 | n | aberrants | n1 | r | sr | RSDr | Hor | R | sR | RSDR | HoR | no. de | différence |
|----------|--------|----|-----------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|--------|------------|
| D1999/1 | 11,019 | 18 | 1 | 17 | 0,0677 | 0,0242 | 0,2196 | 0,1193 | 0,1996 | 0,0713 | 0,6470 | 0,23 | 2 | 0,1370 |
| D1999/2 | 11,245 | 19 | 2 | 17 | 0,0448 | 0,0160 | 0,1423 | 0,0776 | 0,1311 | 0,0468 | 0,4165 | 0,15 | 2 | 0,0900 |
| D1999/3 | 11,967 | 21 | 0 | 21 | 0,0701 | 0,0250 | 0,2091 | 0,1151 | 0,1552 | 0,0554 | 0,4631 | 0,17 | 2 | 0,1040 |
| D1999/4 | 7,643 | 19 | 1 | 18 | 0,0610 | 0,0218 | 0,2852 | 0,1467 | 0,1340 | 0,0479 | 0,6262 | 0,21 | 2 | 0,0897 |
| D1999/5 | 11,188 | 21 | 3 | 18 | 0,0260 | 0,0093 | 0,0829 | 0,0452 | 0,2047 | 0,0731 | 0,6536 | 0,24 | 2 | 0,1442 |
| D1999/6 | 11,303 | 21 | 0 | 21 | 0,0652 | 0,0233 | 0,2061 | 0,1125 | 0,1466 | 0,0523 | 0,4631 | 0,17 | 2 | 0,0984 |
| D1999/7 | 8,026 | 21 | 0 | 21 | 0,0884 | 0,0316 | 0,3935 | 0,2039 | 0,1708 | 0,0610 | 0,7600 | 0,26 | 2 | 0,1124 |
| D1999/9 | 11,225 | 17 | 0 | 17 | 0,0372 | 0,0133 | 0,1183 | 0,0645 | 0,1686 | 0,0602 | 0,5366 | 0,19 | 2 | 0,1178 |
| D1999/10 | 11,011 | 19 | 0 | 19 | 0,0915 | 0,0327 | 0,2969 | 0,1613 | 0,1723 | 0,0615 | 0,5588 | 0,20 | 2 | 0,1129 |
| D1999/11 | 7,648 | 21 | 1 | 20 | 0,0615 | 0,0220 | 0,2872 | 0,1478 | 0,1538 | 0,0549 | 0,7183 | 0,24 | 2 | 0,1043 |
| D1999/12 | 10,999 | 16 | 1 | 15 | 0,0428 | 0,0153 | 0,1389 | 0,0755 | 0,2015 | 0,0720 | 0,6541 | 0,23 | 2 | 0,1408 |
| D2000/1 | 11,248 | 22 | 1 | 21 | 0,0697 | 0,0249 | 0,2212 | 0,1206 | 0,1422 | 0,0508 | 0,4516 | 0,16 | 2 | 0,0944 |
| D2000/2 | 11,240 | 19 | 3 | 16 | 0,0448 | 0,0160 | 0,1424 | 0,0776 | 0,1619 | 0,0578 | 0,5145 | 0,19 | 2 | 0,1123 |
| D2000/3 | 0,526 | 12 | 1 | 11 | 0,0327 | 0,0117 | 2,2185 | 0,7630 | 0,9344 | 0,3337 | 63,4009 | 14,39 | 2 | 0,6605 |
| D2000/4 | 11,225 | 19 | 1 | 18 | 0,0476 | 0,0170 | 0,1514 | 0,0825 | 0,1350 | 0,0482 | 0,4295 | 0,15 | 2 | 0,0924 |
| D2000/5 | 7,423 | 21 | 0 | 21 | 0,0628 | 0,0224 | 0,3019 | 0,1547 | 0,2635 | 0,0941 | 1,2677 | 0,43 | 2 | 0,1836 |
| D2000/6 | 11,175 | 23 | 2 | 21 | 0,0606 | 0,0217 | 0,1938 | 0,1056 | 0,1697 | 0,0606 | 0,5424 | 0,20 | 2 | 0,1161 |
| D2000/7 | 10,845 | 21 | 5 | 16 | 0,0440 | 0,0157 | 0,1449 | 0,0786 | 0,1447 | 0,0517 | 0,4766 | 0,17 | 2 | 0,0999 |
| D2000/9 | 11,983 | 22 | 1 | 21 | 0,0841 | 0,0300 | 0,2507 | 0,1380 | 0,2410 | 0,0861 | 0,7183 | 0,26 | 2 | 0,1651 |
| D2000/10 | 11,356 | 22 | 1 | 21 | 0,0635 | 0,0227 | 0,1997 | 0,1090 | 0,1865 | 0,0666 | 0,5866 | 0,21 | 2 | 0,1280 |
| D2000/11 | 7,601 | 27 | 0 | 27 | 0,0521 | 0,0186 | 0,2448 | 0,1258 | 0,1685 | 0,0602 | 0,7916 | 0,27 | 2 | 0,1162 |
| D2000/12 | 11,322 | 25 | 1 | 24 | 0,0476 | 0,0170 | 0,1503 | 0,0820 | 0,1594 | 0,0569 | 0,5028 | 0,18 | 2 | 0,1102 |
| D2001/1 | 11,427 | 29 | 0 | 29 | 0,0706 | 0,0252 | 0,2207 | 0,1206 | 0,1526 | 0,0545 | 0,4771 | 0,17 | 2 | 0,1020 |
| D2001/2 | 11,320 | 29 | 1 | 28 | 0,0675 | 0,0241 | 0,2128 | 0,1161 | 0,1570 | 0,0561 | 0,4952 | 0,18 | 2 | 0,1057 |
| D2001/3 | 11,826 | 34 | 1 | 33 | 0,0489 | 0,0175 | 0,1476 | 0,0811 | 0,1762 | 0,0629 | 0,5322 | 0,19 | 2 | 0,1222 |
| D2001/4 | 11,339 | 31 | 2 | 29 | 0,0639 | 0,0228 | 0,2012 | 0,1099 | 0,1520 | 0,0543 | 0,4788 | 0,17 | 2 | 0,1026 |
| D2001/5 | 8,058 | 28 | 0 | 28 | 0,0473 | 0,0169 | 0,2098 | 0,1088 | 0,2025 | 0,0723 | 0,8976 | 0,31 | 2 | 0,1412 |

Tableau 3 : Comparaison des résultats entre la balance hydrostatique (BH) et la densimétrie électronique (DE)

| | Moyenne (BH) | n | Valeurs | n1 | | Moyenne (DE) | n | Valeurs | n1 | $\Delta TAV(BH-DE)$ | |
|---------|--------------|----|---------|----|----------|--------------|----|---------|----|--|-------|
| 1999/1 | 11,043 | 17 | 1 | 16 | D1999/1 | 11,019 | 18 | 1 | 17 | 0,024 | |
| 1999/2 | 11,247 | 14 | 1 | 13 | D1999/2 | 11,245 | 19 | 2 | 17 | 0,002 | |
| 1999/3 | 11,946 | 16 | 0 | 16 | D1999/3 | 11,967 | 21 | 0 | 21 | -0,021 | |
| 1999/4 | 7,653 | 17 | 1 | 16 | D1999/4 | 7,643 | 19 | 1 | 18 | 0,010 | |
| 1999/5 | 11,188 | 17 | 0 | 17 | D1999/5 | 11,188 | 21 | 3 | 18 | 0,000 | |
| 1999/6 | 11,276 | 19 | 0 | 19 | D1999/6 | 11,303 | 21 | 0 | 21 | -0,028 | |
| 1999/7 | 8,018 | 17 | 0 | 17 | D1999/7 | 8,026 | 21 | 0 | 21 | -0,008 | |
| 1999/9 | 11,226 | 17 | 0 | 17 | D1999/9 | 11,225 | 17 | 0 | 17 | 0,002 | |
| 1999/10 | 11,026 | 17 | 0 | 17 | D1999/10 | 11,011 | 19 | 0 | 19 | 0,015 | |
| 1999/11 | 7,701 | 16 | 1 | 15 | D1999/11 | 7,648 | 21 | 1 | 20 | 0,052 | |
| 1999/12 | 10,987 | 17 | 2 | 15 | D1999/12 | 10,999 | 16 | 1 | 15 | -0,013 | |
| 2000/1 | 11,313 | 16 | 0 | 16 | D2000/1 | 11,248 | 22 | 1 | 21 | 0,065 | |
| 2000/2 | 11,232 | 17 | 0 | 17 | D2000/2 | 11,240 | 19 | 3 | 16 | -0,008 | |
| 2000/3 | 0,679 | 10 | 0 | 10 | D2000/3 | 0,526 | 12 | 1 | 11 | 0,153 | |
| 2000/4 | 11,223 | 18 | 0 | 18 | D2000/4 | 11,225 | 19 | 1 | 18 | -0,002 | |
| 2000/5 | 7,439 | 19 | 1 | 18 | D2000/5 | 7,423 | 21 | 0 | 21 | 0,016 | |
| 2000/6 | 11,181 | 19 | 0 | 19 | D2000/6 | 11,175 | 23 | 2 | 21 | 0,006 | |
| 2000/7 | 10,858 | 16 | 0 | 16 | D2000/7 | 10,845 | 21 | 5 | 16 | 0,013 | |
| 2000/9 | 12,031 | 17 | 1 | 16 | D2000/9 | 11,983 | 22 | 1 | 21 | 0,049 | |
| 2000/10 | 11,374 | 18 | 0 | 18 | D2000/10 | 11,356 | 22 | 1 | 21 | 0,018 | |
| 2000/11 | 7,644 | 18 | 0 | 18 | D2000/11 | 7,601 | 27 | 0 | 27 | 0,043 | |
| 2000/12 | 11,314 | 19 | 1 | 18 | D2000/12 | 11,322 | 25 | 1 | 24 | -0,008 | |
| 2001/1 | 11,415 | 19 | 0 | 19 | D2001/1 | 11,427 | 29 | 0 | 29 | -0,012 | |
| 2001/2 | 11,347 | 19 | 0 | 19 | D2001/2 | 11,320 | 29 | 1 | 28 | 0,027 | |
| 2001/3 | 11,818 | 16 | 0 | 16 | D2001/3 | 11,826 | 34 | 1 | 33 | -0,008 | |
| 2001/4 | 11,331 | 17 | 0 | 17 | D2001/4 | 11,339 | 31 | 2 | 29 | -0,008 | |
| 2001/5 | 8,063 | 19 | 1 | 18 | D2001/5 | 8,058 | 28 | 0 | 28 | 0,004 | |
| | | | | | | | | | | Différence générale / ΔTAV (BH-DE) | 0,014 |
| | | | | | | | | | | Ecart type/différence | 0,036 |
| | | | | | | | | | | * Essai 2000/3 n'est pas pris en compte | |

Tableau 4: Paramètres de fidélité

| MOYENNE | Balance hydrostatique | Densimétrie électronique |
|--|-----------------------|--------------------------|
| n1 | 441 | 557 |
| variance relative de répétabilité | 0,309 | 0,267 |
| r | 0,074 | 0,061 |
| sr | 0,026 | 0,022 |
| variance relative de reproductibilité | 2,948 | 2,150 |
| R | 0,229 | 0,174 |
| sR | 0,082 | 0,062 |

BIBLIOGRAPHIE

– *Distillation:*

- HANAK A.. *Chem. Zgt.*, 1932. **56**. 984.
COLOMBIER L.. CLAIR E.. *Ann. Fals. Fraudes*, 1936. **29**. 411.
POZZI-ESCOT E.. *Ind. Agr. Aliment.*, 1949. **66**. 119.
JAULMES P.. *Analyse des vins*, 1951. 49.
SCHNEYDER J.. *Mitt. Klosterneuburg. Rebe und Wein*, 1960. **10**. 228.
SCHNEYDER J.. KASCHNITZ L.. *Mitt. Klosterneuburg. Rebe und Wein*, 1965. **15**. 132.

– *Pycnométrie:*

- JAULMES P.. *Analyse des vins*, 1951. 67.
JAULMES P.. *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 1952. **12**. 154.
JAULMES P.. *Ann. Fals. Fraudes*, 1953. **46**. 84; 1954. **47**. 191.
JAULMES P.. CORDIER Mlle S.. *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 1956. **16**. 115; 1960. **20**. 137.
JAULMES P.. BRUN Mme S.. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1963. **56**. 129.

– *Tables alcoométriques:*

- TABLES ALCOOMETRIQUES FRANCAISES. *J.O. Républ. française*, 30 déc. 1884. 6895.
WINDISCH K., d'après LUNGE G., BERL E.. *Chem. techn. Untersuchungs Methoden*.
Berlin 1924. 7e éd., 1893. **4**. 274.
OSBORNE N.S., MCKELVY E.C., BEARCE H.W.. *Bull. Bur. of Standards*, Washington.
1913. **9**. 328.
FROST A.V.. *Recherches dans le domaine du poids spécifique des mélanges d'alcool
éthylrique et d'eau*. Institut des réactifs chimiques purs. U.R.S.S., 1930. No. 9. d'après
J. SPAEPEN.
HEIDE C. von der. MANDLEN H.. *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1933. **66**. 338.
KOYALOVICS B.. 8e Conférence générale des Poids et Mesures. Moscou 1933.
FERTMANN G.I.. *Tables de renseignements pour le contrôle de la fabrication de l'alcool*.
Pischerpoomizdat. Moscou 1940.
REICHARD O.. *Neue Alkohol u. Extract. Tafel 20°/20°*. Verlag Hans Carl. Nürnberg 1951.
JAULMES P.. MARIGNAN R.. *Ann. Fals. Fraudes*, 1953. **46**. 208 et 336.
SPAEPEN J.. *Rev. de Métrologie*, 1955. 411; *Bull. belge de Métrologie*, 1955. numéro d'avril.
JAULMES P.. BRUN Mme S.. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1963. **46**. 143; 1965. **48**. 58;
1966. **49**. 35; 1967. **50**. 101-147; *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, 1966. **26**. 37 et 111.
JAULMES P.. MARIGNAN R.. *Bull. O.I.V.*, 1953. **274**. 28. 32.
JAULMES P.. BRUN Mme S.. TEP Y.. *Trav. Soc. Pharm.*, 1968. **28**. 111.
KAWASAKI T.. MINOVA Z.. INAMATSU T.. *A new alcohometric specific gravity table*.
National Research of Metrology. Tokio 1967.
TEP Y.. *Etude d'une table alcoométrique internationale*. Thèse Doc. Pharm. Montpellier.
1968.

