

RÉSOLUTION OIV/OENO 379/2009

ACTUALISATION DU RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSE DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITIVINICOLE DE L'OIV - Partie 1

L'ASSEMBLEE GENERALE

VU l'article 2 paragraphe 2b iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'organisation internationale de la vigne et du vin,

VU les actions du plan stratégique de l'OIV 2009-2012 en particulier celle qui vise à réorganiser les publications relatives aux méthodes d'analyse vitivinicoles

CONSIDERANT les travaux de la sous-commission des méthodes d'analyse

VU l'édition de 1994 du Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons

COMPTE TENU de l'évolution des méthodes et de la disponibilité des paramètres de validation inter-laboratoire depuis 1994, qui sont déjà reconnus par des instances internationales, il convient dans la mesure du possible, de retenir et de décrire comme méthodes d'analyse de Type II, les méthodes suivantes ;

CONSIDERANT que certaines méthodes d'analyse ne sont plus utilisées et devraient être éliminées du Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons,

ENTENDU qu'aux fins de la présente résolution, on définit par:

- a. « Limite de répétabilité»: la valeur au-dessous de laquelle ou à laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais obtenus sous des conditions de répétabilité (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps) {ISO 3534-1};
- b. « Limite de reproductibilité»: la valeur au-dessous de laquelle ou à laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essais obtenus sous des conditions de reproductibilité (opérateurs, appareils et laboratoires différents) {ISO 3534-1};
- c. « Exactitude»: l'écart de l'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée {ISO 3534-1}.

DECIDE de réviser l'édition de 1994 du « Recueil des méthodes internationales

d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons » en retenant et décrivant comme méthodes d'analyse de Type II, les méthodes suivantes ; et de modifier le titre du recueil comme tel « Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses d'origine vitivinicoles »

DECIDE que les méthodes figurant dans le Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons seront, si nécessaire, modifiées en conséquence.

DÉTERMINATION DU TITRE ALCOOMÉTRIQUE VOLUMIQUE DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE : REMARQUES GÉNÉRALES

Introduction

La méthode de référence fait l'objet de deux annexes.

Annexe I - Préparation du distillat

Annexe II - Mesure de la masse volumique du distillat par trois méthodes A, B, et C

1. Champ d'application

La méthode convient pour la détermination du titre alcoométrique volumique réel des boissons spiritueuses d'origine vitivinicole.

2. Références normatives

ISO 3696:1987 : Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai

3. Termes et définitions

3.1. Température de référence

La température de référence pour la détermination du titre alcoométrique volumique, de la masse volumique et de la densité relative des boissons spiritueuses est de 20 °C.

Remarque 1: on réservera l'expression «à t °C» aux déterminations (de la masse volumique ou du titre alcoométrique volumique) exprimées à une température autre que la température de référence de 20 °C.

3.2. Masse volumique

La masse volumique est le quotient de la masse d'un certain volume de boisson spiritueuse à 20 °C par ce volume dans le vide. Elle s'exprime en kilogrammes par mètre cube et son symbole est $\rho_{20\text{ °C}}$ ou ρ_{20} .

3.3. Densité relative

La densité relative est le rapport, exprimé en nombre décimal, de la masse volumique des boissons spiritueuses à 20 °C à la masse volumique de l'eau à la même température. Elle est désignée par le symbole $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ ou $d_{20/20}$, ou simplement d lorsque aucune confusion n'est possible. La caractéristique mesurée doit être précisée dans le certificat d'analyse exclusivement à l'aide des symboles ci-dessus.

Remarque 2: il est possible d'obtenir la densité relative à partir de la masse volumique ρ_{20} à 20 °C:

$\rho_{20} = 998,203 \times d_{20/20}$ ou $d_{20/20} = \rho_{20} / 998,203$, où 998,203 est la masse volumique de l'eau à 20 °C.

3.4. Titre alcoométrique volumique réel

Le titre alcoométrique volumique réel des boissons spiritueuses est égal au nombre de litres d'alcool éthylique contenu dans 100 litres de mélange hydroalcoolique ayant la même masse volumique que la boisson spiritueuse après distillation. Les valeurs de référence à utiliser pour le titre alcoométrique volumique (% vol) à 20 °C en fonction de la masse volumique à 20 °C des mélanges hydroalcooliques sont celles qui figurent dans la table internationale adoptée par l'Organisation internationale de métrologie légale dans sa recommandation n° 22.

Remarque 3: dans le cas des liqueurs et crèmes pour lesquelles il est très difficile de mesurer un volume exact, l'échantillon doit être pesé et on calcule d'abord le titre alcoométrique massique.

Formule de conversion:

$$\text{titre alcoométrique volumique (\% vol)} = \frac{TAM (\% \text{ masse}) \times \rho_{20}(\text{échantillon})}{\rho_{20}(\text{alcool})}$$

Où TAM = titre alcoométrique massique,

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

4. Principe

Après distillation, le titre alcoométrique volumique du distillat est déterminé par pycnométrie, par densimétrie électronique ou par densimétrie sur balance hydrostatique.

5. Bibliographie

1. Règlement (CE) N° 2870/2000 de la Commission du 19 décembre 2000 établissant des méthodes d'analyse communautaires de référence applicables dans le secteur des boissons spiritueuses, *J.O.C.E. du 29 décembre 2000, L333/20*
2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, Analytical methods for the determination of spirit drinks, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 1, 19-25, 2003

Annexe I: DÉTERMINATION DU TITRE ALCOOMÉTRIQUE VOLUMIQUE DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE : Préparation du Distillat

1. Champ d'application

La méthode convient pour la préparation des distillats utilisés pour déterminer le titre alcoométrique volumique réel des boissons spiritueuses d'origine vitivinicole.

2. Principe

Les boissons spiritueuses sont distillées pour séparer les «matières extractives» (substances ne distillant pas) de l'alcool éthylique et autres composés volatils.

3. Réactifs et matériaux

- 3.1. Billes antiprojection
- 3.2. Agent antimousse sous forme concentrée (pour les crèmes)

4. Appareillage et matériel

Appareillage courant de laboratoire et notamment:

4.1. Bain-marie pouvant être maintenu entre 10 et 15 °C.

Bain-marie pouvant être maintenu à 20 °C ($\pm 0,2$ °C).

4.2. Fioles jaugées (100 et 200 ml) de classe A, vérifiées à $\pm 0,1$ et $0,15$ % respectivement.

4.3. Appareil de distillation

4.3.1. Prescriptions générales

L'appareil de distillation à utiliser doit respecter les caractéristiques suivantes:

- Un nombre de connexions limité au strict nécessaire assurant l'étanchéité du système.
- Un dispositif destiné à empêcher le primage (entraînement du liquide à ébullition par la vapeur) et à régulariser le débit de distillation des vapeurs de richesse alcoolique élevée;
- La condensation rapide et totale des vapeurs alcooliques.
- La réception des premières fractions du distillat en milieu aqueux.

La source de chaleur doit mettre en œuvre un dispositif approprié de diffusion de la chaleur afin d'éviter toute pyrogénéation des matières extractives.

4.3.2. A titre d'exemple, un appareil de distillation approprié comprendrait:

- Un ballon d'un litre de capacité, équipé d'un rodage normalisé;
- Une colonne rectificatrice d'une hauteur minimale de 20 cm (colonne de Vigreux par exemple);
- Un tube de connexion coudé pourvu, dans sa partie droite, d'un réfrigérant à bords droits (dit de West) d'une longueur de 10 cm environ;
- Un réfrigérant à serpentin de 40 cm de long;
- Un tube effilé permettant de conduire le distillat au fond d'une fiole jaugée réceptrice contenant un faible volume d'eau.

Remarque : L'appareil décrit ci-dessus est prévu pour un échantillon d'au moins 200

ml. Il est toutefois possible de distiller un échantillon de taille plus petite en ayant recours à un ballon plus petit, à condition d'utiliser une boule à distiller ou tout autre dispositif permettant d'éviter l'entraînement du liquide.

5. Conservation des échantillons pour essai

Les échantillons sont stockés à température ambiante avant l'analyse.

6. Mode opératoire

6.1. Contrôle de l'appareil de distillation

L'appareil utilisé doit répondre aux exigences ci-après :

La distillation de 200 ml d'une solution hydroalcoolique dont la concentration est connue et voisine de 50 % vol. ne doit pas produire de perte d'alcool supérieure à 0,1 % vol.

6.2. Boissons spiritueuses dont le titre alcoométrique est inférieur à 50 % vol.

Prélever à l'aide d'une fiole jaugée 200 ml de boisson spiritueuse.

Noter la température du liquide ou maintenir la température normale (20 °C).

Verser l'échantillon dans le ballon de l'appareil de distillation et rincer la fiole jaugée avec trois volumes d'eau distillée d'environ 20 ml chacun. Ajouter chaque volume d'eau de rinçage au contenu du ballon de distillation.

Remarque : Cette dilution de 60 ml est suffisante dans le cas des boissons spiritueuses contenant moins de 250 g d'extrait sec par litre. Sinon, pour éviter les pyrolyses, il faut que le volume des liquides de rinçage soit au moins de 70 ml si l'extrait sec est de 300 g/l, 85 ml pour un extrait sec de 400 g/l et 100 ml pour un extrait sec de 500 g/l (certaines liqueurs ou crèmes de fruits). Ajuster ces volumes proportionnellement en fonction des différents échantillons.

Ajouter quelques billes antiprojection (3.1) (et de l'agent antimousse pour les crèmes).

Verser 20 ml d'eau distillée dans la fiole jaugée d'origine de 200 ml, qui sera utilisée pour recueillir le distillat. Cette fiole doit ensuite être placée dans un bain d'eau froide (4.1) (10 à 15 °C pour les boissons spiritueuses anisées).

Distiller (éviter tout phénomène d'entraînement ou de carbonisation) en agitant de temps en temps le contenu de la fiole jusqu'à ce que le distillat atteigne un niveau situé à quelques millimètres au-dessous du trait de repère de la fiole jaugée.

Une fois la température du distillat ramenée au niveau initial à $\pm 0,5$ °C près, porter

jusqu'au trait de repère à l'aide d'eau distillée et bien mélanger.

Le distillat est utilisé pour déterminer le titre alcoométrique volumique (annexe II).

6.3. Boissons spiritueuses dont le titre alcoométrique est supérieur à 50 % vol.

Prélever 100 ml de boisson spiritueuse à l'aide d'une fiole jaugée de 100 ml et verser le liquide dans le ballon de l'appareil de distillation.

Rincer la fiole jaugée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et ajouter les liquides de rinçage au contenu du ballon à distiller. Utiliser suffisamment d'eau pour que le contenu de ce ballon atteigne environ 230 ml.

Verser 20 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 200 ml, qui sera utilisée pour recueillir le distillat. Cette fiole doit ensuite être placée dans un bain d'eau froide (4.1) (10 à 15°C pour les boissons spiritueuses anisées).

Distiller en agitant de temps en temps jusqu'à ce que le distillat atteigne un niveau situé à quelques millimètres au-dessous du trait de repère de la fiole jaugée de 200 ml.

Une fois la température du distillat ramenée au niveau initial à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près, porter jusqu'au trait de repère à l'aide d'eau distillée et bien mélanger.

Le distillat est utilisé pour déterminer le titre alcoométrique volumique (annexe II).

Remarque: Le titre alcoométrique volumique de la boisson spiritueuse est deux fois supérieur à celui du distillat.

Annexe IIA: DETERMINATION DU TITRE ALCOOMETRIQUE VOLUMIQUE DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE PAR PYCNOMETRIE

Méthode de type II

Année : 2009

A.1. Principe

Le titre alcoométrique volumique est obtenu à partir de la masse volumique du distillat mesurée par pycnométrie.

A.2. Réactifs et matériaux

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.

A.2.1. Solution de chlorure de sodium (2 % p/v)

Pour préparer 1 litre, peser 20 g de chlorure de sodium et dissoudre au volume avec de l'eau.

A.3. Appareillage et matériel

Appareillage courant de laboratoire et notamment:

A.3.1. Balance analytique d'une sensibilité de 0,1 mg.

A.3.2. Thermomètre à rodage émeri gradué par dixième de degré de 10 à 30 °C. Ce thermomètre doit être certifié ou vérifié avec un thermomètre certifié.

A.3.3. Pycnomètre en verre Pyrex de 100 ml de capacité environ, pourvu d'un thermomètre mobile à rodage émeri (A.3.2). Il comporte un tube latéral de 25 mm de long et de 1 mm au plus de diamètre intérieur, terminé par une partie conique rodée. D'autres pycnomètres décrits dans la norme ISO 3507, de 50 ml par exemple, peuvent être utilisés le cas échéant.

A.3.4. Flacon tare de même volume extérieur (à moins de 1 ml près) que le pycnomètre et de masse égale à celle du pycnomètre plein d'un liquide d'une densité de 1,01 (solution de chlorure de sodium A.2.1).

A.3.5. Enceinte calorifugée s'adaptant exactement au corps du pycnomètre.

Remarque 1: la méthode de détermination de la masse volumique dans le vide des boissons spiritueuses requiert l'utilisation d'une balance à deux plateaux, d'un pycnomètre et d'un flacon tare de même volume extérieur pour annuler l'effet de la poussée de l'air à tout moment donné. Cette technique simple peut être appliquée au moyen d'une balance monoplateau, moyennant la pesée supplémentaire du flacon tare pour suivre les variations de la poussée de l'air dans le temps.

A.4. Mode opératoire

Remarques préalables

- Le mode opératoire suivant est décrit pour l'utilisation d'un pycnomètre de 100

ml en vue de déterminer le titre alcoométrique, ce qui donne la meilleure précision. Il est toutefois possible d'utiliser un pycnomètre de volume inférieur, 50 ml par exemple.

A.4.1. Étalonnage du pycnomètre

L'étalonnage du pycnomètre comporte la détermination des caractéristiques suivantes:

- Tare à vide,
- Volume à 20 °C,
- Masse en eau à 20 °C.

A.4.1.1. Étalonnage à l'aide d'une balance monoplateau

Déterminer:

- La masse du pycnomètre propre et sec (P),
- La masse du pycnomètre plein d'eau à t °C (P1),
- La masse du flacon tare (T0).

A.4.1.1.1. Peser le pycnomètre propre et sec (P).

A.4.1.1.2. Remplir avec soin le pycnomètre d'eau distillée à température ambiante et mettre en place le thermomètre.

Essuyer soigneusement le pycnomètre et le placer dans l'enceinte calorifugée. Agiter par retournement jusqu'à ce que la température lue sur le thermomètre soit constante.

Affleurer exactement au bord supérieur du tube latéral. Lire soigneusement la température t °C et la corriger le cas échéant de l'inexactitude de l'échelle du thermomètre.

Peser le pycnomètre plein d'eau (P1).

A.4.1.1.3. Peser le flacon tare (T0).

A.4.1.1.4. Calcul

- Tare du pycnomètre vide = $P - m$

où m est la masse de l'air contenu dans le pycnomètre.

$$m = 0,0012 \times (P_1 - P)$$

Remarque 2: 0,0012 est la masse volumique de l'air sec à 20 °C sous une pression de 760 mm de Hg.

- Volume du pycnomètre à 20 °C

$$V_{20\text{ °C}} = [P_1 - (P - m)] \times F_t$$

où F_t est le facteur relevé pour la température t °C dans la table I ci-dessous.

$V_{20\text{ °C}}$ doit être connu à 0,001 ml près.

□ Masse de l'eau contenue dans le pycnomètre à 20 °C

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

où 0,998203 est la masse volumique de l'eau à 20 °C.

Remarque 3: si nécessaire, la valeur de la masse volumique dans l'air (0,99715) peut être utilisée et le titre alcoométrique calculé en référence à la densité dans l'air correspondante dans les tables du service des douanes et accises du Royaume-Uni.

A.4.1.2. Étalonnage à l'aide d'une balance à deux plateaux

A.4.1.2.1. Placer le flacon tare sur le plateau gauche de la balance et le pycnomètre propre et sec, muni de son bouchon récepteur, sur le plateau droit. Réaliser l'équilibre en plaçant à côté du pycnomètre des masses marquées, soit p grammes. (p)

A.4.1.2.2. Remplir avec soin le pycnomètre d'eau distillée à température ambiante et mettre en place le thermomètre; essuyer soigneusement le pycnomètre et le placer dans l'enceinte calorifugée; agiter par retournement jusqu'à ce que la température lue sur le thermomètre soit constante.

Affleurer exactement au bord supérieur du tube latéral. Nettoyer le tube latéral, placer le bouchon récepteur; lire la température t °C avec soin et, le cas échéant, corriger le résultat de l'inexactitude de l'échelle du thermomètre.

Peser le pycnomètre plein d'eau, soit p' la masse en grammes qui réalise l'équilibre. (p')

A.4.1.2.3. Calcul

- Tare du pycnomètre vide = $p + m$

où m est la masse de l'air contenu dans le pycnomètre.

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

- Volume du pycnomètre à 20 °C

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

où F_t est le facteur relevé pour la température $t\text{ °C}$ dans la table I ci-dessous.

$V_{20\text{ °C}}$ doit être connu à 0,001 ml près.

- Masse de l'eau contenue dans le pycnomètre à 20 °C

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

où 0,998203 est la masse volumique de l'eau à 20 °C.

A.4.2. Détermination du titre alcoométrique de l'échantillon pour essai

A.4.2.1. Utilisation d'une balance monoplateau

A.4.2.1.1. Peser le flacon tare, soit $T1$ sa masse.

A.4.2.1.2. Peser le pycnomètre plein du distillat préparé (voir annexe I), soit $P2$ sa masse à $t\text{ °C}$.

A.4.2.1.3. Calcul

- $dT = T1 - T0$
- Masse du pycnomètre vide au moment de la mesure

$$= P - m + dT$$

- Masse du liquide contenu dans le pycnomètre à $t\text{ °C}$

$$= P2 - (P - m + dT)$$

- Masse volumique à $t\text{ °C}$ en g/ml
- $\rho_{t\text{ °C}} = [P_2 - (P - m + dT)] / V_{20\text{ °C}}$

Exprimer la masse volumique à $t\text{ °C}$ en kilogrammes par m^3 en multipliant $\rho_{t\text{ °C}}$ par 1000, soit ρ_t cette valeur.

- Corriger ρ_t à l'aide de la table des masses volumiques ρ_T des mélanges hydroalcooliques dans le Recueil des méthodes d'analyse des vins et des moûts de l'OIV.

Dans cette table, chercher sur la ligne horizontale correspondant à la température entière T immédiatement inférieure à t °C la plus petite masse volumique supérieure à ρ_t . Utiliser la différence tabulaire lue sous cette masse volumique pour calculer la masse volumique ρ_t de la boisson spiritueuse à cette température entière T .

- En utilisant la ligne de température entière, calculer la différence entre la masse volumique ρ' de la table immédiatement supérieure à ρ_t et la masse volumique calculée ρ_t . Diviser cette différence par la différence tabulaire lue à 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 figure la masse volumique ρ' (soit D_t ce titre alcoométrique).

Remarque 4: il est également possible de conserver le pycnomètre dans un bain-marie d'eau à 20 °C ($\pm 0,2$ °C) pour porter jusqu'au trait de repère.

A.4.2.1.4. Résultat

À l'aide de la masse volumique ρ_{20} , calculer le titre alcoométrique volumique réel en utilisant les tables mentionnées ci-dessous.

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 est la table internationale adoptée par l'Organisation internationale de métrologie légale dans sa recommandation n° 22.

A.4.2.2. Utilisation d'une balance à deux plateaux.

A.4.2.2.1. Peser le pycnomètre plein du distillat préparé (voir Annexe I), soit p'' sa masse à t °C.

A.4.2.2.2. Calcul

- Masse du liquide contenu dans le pycnomètre à t °C

$$= p + m - p''$$

- Masse volumique à t °C en g/ml

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

- Exprimer la masse volumique à $t^{\circ}\text{C}$ en kilogrammes par m^3 et procéder à la correction de température afin de calculer le titre alcoométrique à 20°C , en suivant les indications fournies pour l'utilisation de la balance monoplateau.

A.5. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

A.5.1 Résultats statistiques de l'essai interlaboratoire

Les données suivantes proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures établies au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 20

Nombre d'échantillons : 6

Échantillons	A	B	C
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	19	20	17
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	1	-	2
Nombre de résultats acceptés	38	40	34
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	23,77	40,04	40,29
	26,51*		
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol.	0,106	0,176	0,072
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,42	0,44	0,18
Limite de répétabilité (r) % vol.	0,30	0,49	0,20
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol.	0,131	0,236	0,154

Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,52	0,59	0,38
Limite de reproductibilité (R) % vol.	0,37	0,66	0,43

Types d'échantillons

A Liqueur de fruit; doubles avec une teneur différente*

B Brandy; doubles en aveugle

C Whisky; doubles en aveugle

Échantillons	D	E	F
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	19	19	17
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	1	1	3
Nombre de résultats acceptés	38	38	34
<i>Valeur moyenne ($\bar{x}$)</i> % vol.	39,20	42,24	57,03
	42,93*	45,73*	63,03*
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol.	0,103	0,171	0,190
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,25	0,39	0,32
Limite de répétabilité (r) % vol.	0,29	0,48	0,53
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol.	0,233	0,238	0,322
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,57	0,54	0,53
Limite de reproductibilité (R) % vol.	0,65	0,67	0,90

Types d'échantillons

D Grappa; doubles avec une teneur différente*

E Aquavit; doubles avec une teneur différente*

F Rhum; doubles avec une teneur différente*

Tableau 1

Facteurs par lesquels la masse d'eau contenue dans le pycnomètre en Pyrex à T°C doit être multiplié afin de calculer le volume du pycnomètre à 20°C

TABLE I

F factors by which the mass of water contained in the Pyrex pycnometer at t °C has to be multiplied in order to calculate the pycnometer volume at 20 °C

t °C	F	t °C	F	t °C	F	t °C	F	t °C	F	t °C	F	t °C	F
10,0	1,000398	13,0	1,000691	16,0	1,001097	19,0	1,001608	22,0	1,002215	25,0	1,002916	28,0	1,003704
,1	1,000406	,1	1,000703	,1	1,001113	,1	1,001627	,1	1,002238	,1	1,002941	,1	1,003731
,2	1,000414	,2	1,000714	,2	1,001128	,2	1,001646	,2	1,002260	,2	1,002966	,2	1,003759
,3	1,000422	,3	1,000726	,3	1,001144	,3	1,001665	,3	1,002282	,3	1,002990	,3	1,003787
,4	1,000430	,4	1,000738	,4	1,001159	,4	1,001684	,4	1,002304	,4	1,003015	,4	1,003815
10,5	1,000439	13,5	1,000752	16,5	1,001175	19,5	1,001703	22,5	1,002326	25,5	1,003041	28,5	1,003843
,6	1,000447	,6	1,000764	,6	1,001191	,6	1,001722	,6	1,002349	,6	1,003066	,6	1,003871
,7	1,000456	,7	1,000777	,7	1,001207	,7	1,001741	,7	1,002372	,7	1,003092	,7	1,003899
,8	1,000465	,8	1,000789	,8	1,001223	,8	1,001761	,8	1,002394	,8	1,003117	,8	1,003928
,9	1,000474	,9	1,000803	,9	1,001239	,9	1,001780	,9	1,002417	,9	1,003143	,9	1,003956
11,0	1,000483	14,0	1,000816	17,0	1,001257	20,0	1,001800	23,0	1,002439	26,0	1,003168	29,0	1,003984
,1	1,000492	,1	1,000829	,1	1,001273	,1	1,001819	,1	1,002462	,1	1,003194	,1	1,004013
,2	1,000501	,2	1,000842	,2	1,001290	,2	1,001839	,2	1,002485	,2	1,003222	,2	1,004042
,3	1,000511	,3	1,000855	,3	1,001306	,3	1,001859	,3	1,002508	,3	1,003247	,3	1,004071
,4	1,000520	,4	1,000868	,4	1,001323	,4	1,001880	,4	1,002531	,4	1,003273	,4	1,004099
11,5	1,000530	14,5	1,000882	17,5	1,001340	20,5	1,001900	23,5	1,002555	26,5	1,003299	29,5	1,004128
,6	1,000540	,6	1,000895	,6	1,001357	,6	1,001920	,6	1,002578	,6	1,003326	,6	1,004158
,7	1,000550	,7	1,000909	,7	1,001374	,7	1,001941	,7	1,002602	,7	1,003352	,7	1,004187
,8	1,000560	,8	1,000923	,8	1,001391	,8	1,001961	,8	1,002625	,8	1,003379	,8	1,004216
,9	1,000570	,9	1,000937	,9	1,001409	,9	1,001982	,9	1,002649	,9	1,003405	,9	1,004245
12,0	1,000580	15,0	1,000951	18,0	1,001427	21,0	1,002002	24,0	1,002672	27,0	1,003432	30,0	1,004275
,1	1,000591	,1	1,000965	,1	1,001445	,1	1,002023	,1	1,002696	,1	1,003458		
,2	1,000601	,2	1,000979	,2	1,001462	,2	1,002044	,2	1,002720	,2	1,003485		
,3	1,000612	,3	1,000993	,3	1,001480	,3	1,002065	,3	1,002745	,3	1,003513		
,4	1,000623	,4	1,001008	,4	1,001498	,4	1,002086	,4	1,002769	,4	1,003540		
12,5	1,000634	15,5	1,001022	18,5	1,001516	21,5	1,002107	24,5	1,002793	27,5	1,003567		
,6	1,000645	,6	1,001037	,6	1,001534	,6	1,002129	,6	1,002817	,6	1,003594		
,7	1,000656	,7	1,001052	,7	1,001552	,7	1,002151	,7	1,002842	,7	1,003621		
,8	1,000668	,8	1,001067	,8	1,001570	,8	1,002172	,8	1,002866	,8	1,003649		
,9	1,000679	,9	1,001082	,9	1,001589	,9	1,002194	,9	1,002891	,9	1,003676		

Annexe IIB: DETERMINATION DU TITRE ALCOOMETRIQUE VOLUMIQUE REEL DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE PAR DENSIMETRIE ELECTRONIQUE (PRINCIPE DE LA MESURE DE LA FREQUENCE D'OSCILLATION DE LA CELLULE D'UN RESONATEUR DE FLEXION)

Méthode de type II

Année : 2009

B.1. Principe

La masse volumique du liquide est déterminée par la mesure électronique des oscillations d'un tube en U vibrant. Pour réaliser cette mesure, l'échantillon est introduit dans un système oscillant dont la fréquence d'oscillation propre est ainsi modifiée par la masse ajoutée.

B.2. Réactifs et matériaux

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.

B.2.1. Acétone (CAS 666-52-4) ou alcool absolu

B.2.2. Air sec

B.3. Appareillage et matériel

Appareillage courant de laboratoire et notamment:

B.3.1. Densimètre à affichage numérique

Les densimètres électroniques à utiliser pour réaliser ces mesures doivent pouvoir afficher la masse volumique en g/ml avec 5 décimales.

Remarque 1: le densimètre doit être placé sur un support parfaitement stable et isolé de toutes vibrations.

B.3.2. Régulation de la température

Les performances du densimètre ne sont respectées qu'à la condition de raccorder la cellule de mesure à un dispositif intégré de régulation thermique permettant d'obtenir la même stabilité ($\pm 0,02$ °C) ou une meilleure stabilité de température.

Remarque 2: l'ajustement précis et le contrôle de la température de la cellule de mesure sont des paramètres très importants, car une erreur de 0,1 °C peut entraîner une variation de masse volumique de l'ordre de 0.0001 g/mL.

B.3.3. Seringues d'injection d'échantillons, échantillonneur automatique ou autre système équivalent.

B.4. Mode opératoire

B.4.1. Étalonnage du densimètre

L'appareil doit être étalonné conformément aux instructions du fabricant lors de la mise en service initiale. Il devra être réétalonné régulièrement et contrôlé à l'appui d'un étalon de référence certifié ou d'une solution de référence interne au laboratoire raccordée à un étalon de référence certifié.

B.4.2. Détermination de la masse volumique de l'échantillon

B.4.2.1. Avant de procéder à la mesure, si nécessaire, nettoyer et sécher la cellule à l'acétone ou à l'alcool absolu et à l'air sec. Rincer la cellule avec l'échantillon.

B.4.2.2. Injecter l'échantillon dans la cellule (à l'aide d'une seringue, d'un échantillonneur automatique ou autre système équivalent) de sorte que celle-ci soit remplie entièrement. Lors du remplissage, veiller à l'élimination complète des bulles d'air. L'échantillon doit être homogène et ne contenir aucune particule solide. Le cas échéant, éliminer toute matière en suspension par filtration avant l'analyse.

B.4.2.3. Une fois la lecture stabilisée, enregistrer la masse volumique ρ_{20} ou le titre alcoométrique affiché par le densimètre.

B.4.3. Résultat

Lorsque la masse volumique ρ_{20} est utilisée, calculer le titre alcoométrique volumique réel en utilisant les tables mentionnées ci-dessous.

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 est la table internationale adoptée par l'Organisation internationale de métrologie légale dans sa

recommandation n° 22 (Table IVa).

B.5. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

B.5.1. Résultats statistiques de l'essai interlaboratoire

Les données suivantes proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures établies au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 16

Nombre d'échantillons : 6

Échantillons	A	B	C
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	11	13	15
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	2	3	1
Nombre de résultats acceptés	22	26	30
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	23,81	40,12	40,35
	26,52*		
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol	0,044	0,046	0,027
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,17	0,12	0,07
Limite de répétabilité (r) % vol	0,12	0,13	0,08
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol	0,054	0,069	0,083
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,21	0,17	0,21
Limite de reproductibilité (R) % vol	0,15	0,19	0,23

Types d'échantillons

A Liqueur de fruit; doubles avec une teneur différente*

B Brandy; doubles en aveugle

C Whisky; doubles en aveugle

Échantillons	D	E	F
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	16	14	13
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	-	1	2
Nombre de résultats acceptés	32	28	26
<i>Valeur moyenne ($\bar{x}$)</i> % vol.	39,27	42,39	56,99
	43,10*	45,91*	63,31*
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol	0,079	0,172	0,144
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,19	0,39	0,24
Limite de répétabilité (r) % vol	0,22	0,48	0,40
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol	0,141	0,197	0,205
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,34	0,45	0,34
Limite de reproductibilité (R) % vol	0,40	0,55	0,58

Types d'échantillons

D Grappa; doubles avec une teneur différente*

E Aquavit; doubles avec une teneur différente*

F Rhum; doubles avec une teneur différente*

Annexe IIC: DETERMINATION DU TITRE ALCOOMETRIQUE VOLUMIQUE REEL DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE PAR DENSIMETRIE SUR BALANCE HYDROSTATIQUE

Méthode de type II

Année : 2009

C.1.Principe

Le titre alcoométrique des boissons spiritueuses 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.

C.2. Réactifs et matériaux

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.

C.2.1. Solution de lavage du flotteur (hydroxyde de sodium, 30 % p/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 % en volume.

C.3. Appareillage et matériel

Appareillage courant de laboratoire et notamment:

C.3.1. Balance hydrostatique monoplateau d'une sensibilité de 1 mg.

C.3.2. 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.

C.3.3. Éprouvette cylindrique comportant un repère de niveau. Le flotteur doit pouvoir occuper entièrement le volume de l'éprouvette situé au-dessous du repère; la surface du liquide ne peut être 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.

C.3.4. Thermomètre (ou sonde de mesure de la température) gradué en degrés et

dixièmes de degré, de 10 à 40 °C, étalonné à 0,05 °C près.

C.3.5. Poids étalonnés par un organisme de certification reconnu.

Remarque 1: l'utilisation d'une balance à deux plateaux est également possible; le principe en est décrit dans le Recueil des méthodes d'analyse des vins et des moûts de l'OIV.

C.4. 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.

C.4.1. 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.

C.4.2. Étalonnage du flotteur

C.4.2.1. 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.

C.4.2.2. 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.

C.4.3. Contrôle à l'aide d'une solution hydroalcoolique

C.4.3.1. 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.

C.4.3.2. 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.

C.4.4. Mesure de la masse volumique d'un distillat (ou de son titre alcoométrique si l'appareillage le permet)

C.4.4.1. Verser l'échantillon pour essai dans l'éprouvette cylindrique jusqu'au repère de niveau.

C.4.4.2. 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).

C.4.4.3. Corriger ρ_t à l'aide de la table des masses volumiques ρ_T des mélanges hydroalcooliques dans le Recueil des méthodes d'analyse des vins et des moûts de l'OIV.

C.4.5. Nettoyage du flotteur et de l'éprouvette cylindrique

C.4.5.1. Plonger le flotteur dans la solution de lavage versée dans l'éprouvette.

C.4.5.2. Laisser tremper une heure en tournant le flotteur régulièrement.

C.4.5.3 . Rincer abondamment à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée.

C.4.5.4 . 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.

C.4.6. Résultat

À l'aide de la masse volumique ρ_{20} , calculer le titre alcoométrique volumique réel en utilisant les tables mentionnées ci-dessous.

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 est la table internationale adoptée par l'Organisation internationale de métrologie légale dans sa recommandation n° 22.

C.5. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

C.5.1. Résultats statistiques de l'essai interlaboratoire

Les données suivantes proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures établies au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 12

Nombre d'échantillons : 6

Échantillons	A	B	C
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	12	10	11
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	-	2	1
Nombre de résultats acceptés	24	20	22
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	23,80	40,09	40,29
	26,51*		
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol.	0,048	0,065	0,042
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,19	0,16	0,10
Limite de répétabilité (r) % vol.	0,13	0,18	0,12
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol.	0,060	0,076	0,073
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,24	0,19	0,18
Limite de reproductibilité (R) % vol.	0,17	0,21	0,20

Types d'échantillons

A Liqueur de fruit; doubles avec une teneur différente*

B Brandy; doubles en aveugle

C Whisky; doubles en aveugle

Échantillons	D	E	F
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	12	11	9
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	-	1	2

Nombre de résultats acceptés	24	22	18
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	39,26	42,38	57,16
	43,09*	45,89*	63,44*
Écart-type de répétabilité (s_r) % vol.	0,099	0,094	0,106
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,24	0,21	0,18
Limite de répétabilité (r) % vol.	0,28	0,26	0,30
Écart-type de reproductibilité (s_R) % vol.	0,118	0,103	0,125
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,29	0,23	0,21
Limite de reproductibilité (R) % vol.	0,33	0,29	0,35

Types d'échantillons

D Grappa; doubles avec une teneur différente*

E Aquavit; doubles avec une teneur différente*

F Rhum; doubles avec une teneur différente*

DÉTERMINATION DE L'EXTRAIT SEC TOTAL DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITIVINICOLE PAR GRAVIMÉTRIE

Méthode de type II

Année : 2009

1. Champ d'application

Cette méthode convient pour la détermination de l'extrait sec des boissons spiritueuses d'origine vitivinicole contenant moins de 15 g/L de matières sèches.

2. Références normatives

ISO 3696:1987 : Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai

3. Définition

L'extrait sec total ou matières sèches totales est l'ensemble de toutes les substances qui, dans des conditions physiques déterminées, ne se volatilisent pas.

4. Principe

Pesée du résidu laissé par l'évaporation de la boisson spiritueuse sur un bain-marie bouillant et traitement dans une étuve à dessiccation.

5. Appareillage et matériel

5.1. Capsule cylindrique en inox à fond plat de dimensions permettant d'éviter des pertes de liquide lors de l'évaporation.

5.2. Bain-marie bouillant.

5.3. Pipette de 25 ml de classe A.

5.4. Étuve à dessiccation.

5.5. Dessiccateur.

5.6. Balance analytique d'une sensibilité de 0,1 mg.

6. Échantillonnage et échantillons

Les échantillons sont stockés à température ambiante avant l'analyse.

7. Mode opératoire

7.1. Introduire à la pipette 25 ml de boisson spiritueuse dans une capsule cylindrique (5.1), préalablement tarée. Pendant la première heure d'évaporation, la capsule est placée sur le couvercle d'un bain-marie bouillant de sorte que le liquide ne soit pas porté à ébullition, ce qui pourrait provoquer des pertes par projection. Laisser encore une heure directement en contact avec la vapeur du bain-marie bouillant.

7.2. Terminer la dessiccation en plaçant la capsule dans une étuve à $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$

pendant deux heures. Laisser refroidir la capsule dans un dessiccateur et peser la capsule et son contenu.

8. Calcul

La masse du résidu multipliée par 40 est égale à l'extrait sec contenu dans la boisson spiritueuse, qui doit être exprimé en g/l avec une décimale.

9. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

9.1. Résultats statistiques de l'essai interlaboratoire

Les données suivantes proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures établies au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 10

Nombre d'échantillons : 4

Échantillons	A	B	C	D
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	9	9	8	9
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	1	1	2	-
Nombre de résultats acceptés	18	18	16	18
<i>Valeur moyenne</i> ($\bar{x}$) % vol.	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Écart-type de répétabilité (s_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Limite de répétabilité (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3

Écart-type de reproductibilité (s_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Limite de reproductibilité (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Rhum; doubles avec une teneur différente

C Grappa; doubles avec une teneur différente

D Aquavit; doubles avec une teneur différente

10. Bibliographie

1. Règlement (CE) N° 2870/2000 de la Commission du 19 décembre 2000 établissant des méthodes d'analyse communautaires de référence applicables dans le secteur des boissons spiritueuses, *J.O.C.E. du 29 décembre 2000, L333/20*
2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, Analytical methods for the determination of spirit drinks, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 1, 19-25, 2003

DETERMINATION DES PRINCIPALES SUBSTANCES VOLATILES DANS LES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE

Méthode de type II

Année : 2009

1. Champ d'application

Cette méthode convient pour la détermination dans les boissons spiritueuses d'origine vitivinicole des composés suivants: éthanal (acétaldéhyde) libre et total (obtenu par la somme de l'éthanal et de la fraction éthanal contenue dans 1,1-diéthoxyéthane),

éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle), 1,1-diéthoxyéthane (acétal), méthanol (alcool méthylique), butan-2-ol (sec-butanol), propan-1-ol (n-propanol), 2-méthylpropan-1-ol (alcool isobutylique), butan-1-ol (n-butanol), 2-méthylbutan-1-ol (alcool amylique actif) et 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique).

2. Références normatives

ISO 3696:1987 Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai

3. Définition

Les substances cogénérées sont des substances volatiles qui se forment en même temps que l'éthanol lors de la fermentation, de la distillation et de la maturation des boissons spiritueuses.

4. Principe

Les substances cogénérées sont déterminées par injection directe de la boisson spiritueuse, ou de la boisson spiritueuse convenablement diluée, ou son distillat, dans un système de chromatographie en phase gazeuse (CPG). Un étalon interne approprié est ajouté à la boisson spiritueuse avant l'injection. Les substances cogénérées sont séparées par programmation de la température d'une colonne adaptée et sont détectées à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La concentration de chacune d'entre elles est déterminée par rapport à l'étalon interne au vu des facteurs de réponse, qui sont obtenus lors de l'étalonnage dans les conditions chromatographiques identiques à celles de l'analyse de la boisson spiritueuse.

Remarque : les concentrations des analytes sont exprimées en grammes par hectolitre d'alcool absolu; le titre alcoométrique du produit doit être déterminé avant l'analyse.

5. Réactifs et matériaux

Sauf indication contraire, n'utiliser que des réactifs d'une pureté supérieure à 97 %, achetés auprès d'un fournisseur agréé par l'ISO et munis d'un certificat de pureté, exempts d'autres substances cogénérées lors de la dilution d'essai (la confirmation peut être apportée par l'injection d'un étalon de chaque substance cogénérée lors de la dilution d'essai dans les conditions CPG indiquées au point 6.4) et de l'eau de classe 3 au minimum, répondant à la définition de la norme ISO 3696. L'acétal et

l'acétaldéhyde doivent être stockés dans l'obscurité à une température inférieure à 5 °C. Tous les autres réactifs doivent être stockés selon les spécifications du fournisseur.

5.1. Éthanol absolu (CAS 64-17-5)

5.2. Méthanol (CAS 67-56-1)

5.3. Propan-1-ol (CAS 71-23-8)

5.4. 2-méthylpropan-1-ol (CAS 78-33-1)

5.5. Etalons internes acceptables : pentan-3-ol (CAS 584-02-1), pentan-1-ol (CAS 71-41-0), 4-méthylpentan-1-ol (CAS 626-89-1), 4-méthylpentan-2-ol (CAS 108-11-2), ou nonanoate de méthyle (CAS 1731-84-6).

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

5.7. 3-méthylbutan-1-ol (CAS 123-51-3)

5.8. Acétate d'éthyle (CAS 141-78-6)

5.9. Butan-1-ol (CAS 71-36-3)

5.10. Butan-2-ol (CAS 78-92-2)

5.11. Acétaldéhyde (CAS 75-07-0)

5.12. Acétal (CAS 105-57-7)

5.13. Solution d'éthanol à 40 % v/v

Pour préparer une solution d'éthanol à 400 ml/l, verser 400 ml d'éthanol (5.1), dans une fiole jaugée de 1 l, porter au volume avec de l'eau distillé et bien mélanger.

5.14. Préparation et conservation des solutions titrées (procédure suggérée pour la méthode validée : les gammes d'étalonnage doivent être adaptées à la nature des types de boissons analysées par chaque laboratoire)

Toutes les solutions titrées doivent être stockées à une température inférieure à 5 °C et être renouvelées tous les mois, si nécessaire. La masse des constituants et des solutions doit être donnée à 0,1 mg près.

5.14.1. Solution titrée - A

Introduire à la pipette les réactifs suivants dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 60 ml de solution d'éthanol (5.13) pour minimiser l'évaporation des constituants, porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger. Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

Constituant

Volume (ml)

Méthanol (5.2)	3,0
Propan-1-ol (5.3)	3,0
2-méthylpropan-1-ol (5.4)	3,0
2-méthylbutan-1-ol (5.6)	3,0
3-méthylbutan-1-ol (5.7)	3,0
Acétate d'éthyle (5.8)	3,0
Butan-1-ol (5.9)	3,0
Butan-2-ol (5.10)	3,0
Acétaldéhyde (5.11)	3,0
Acétal (5.12)	3,0

REMARQUE - Il est préférable d'ajouter l'acétal et l'acétaldéhyde en dernier lieu afin de minimiser les pertes par évaporation. Les solutions peuvent être préparées individuellement, et la solution finale et ses dilutions préparées ultérieurement.

5.14.2. Solution titrée - B

Introduire à la pipette 3 ml de pentan-3-ol ou d'un autre étalon interne approprié (5.5) dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 80 ml de solution d'éthanol (5.13), porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et du pentan-3-ol ou de tout autre étalon interne ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

5.14.3. Solution titrée - C

Introduire à la pipette 1 ml de solution A (5.14.1) et 1 ml de solution B (5.14.2) dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 80 ml de solution d'éthanol (5.13), porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

5.14.4. Solution titrée - D

Afin de maintenir la continuité analytique et un contrôle de qualité effectif, préparer

un étalon de contrôle de la qualité à l'aide de l'étalon A précédemment préparé (5.14.1) ou, de préférence, préparer un étalon de contrôle selon les indications de l'étalon A en utilisant des lots ou des marques de réactifs différents. Introduire à la pipette 1 ml de solution A (5.14.1) dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 80 ml de solution d'éthanol (5.13), porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

5.14.5. Solution titrée - E

Introduire à la pipette 10 ml de solution B (5.14.2) dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 80 ml de solution d'éthanol (5.13), porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

5.14.6. Solutions titrées servant à contrôler la linéarité de la réponse du FID

Dans différentes fioles jaugées de 100 ml, contenant environ 80 ml d'éthanol (5.13), introduire à la pipette 0, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 ml de solution A (5.14.1) et 1 ml de solution B (5.14.2), porter au volume à l'aide de la solution d'éthanol (5.13) et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

5.14.7. Solution titrée de contrôle de la qualité (CQ)

Introduire à la pipette 9 ml de solution titrée D (5.14.4) et 1 ml de solution titrée E (5.14.5) dans un récipient et bien mélanger.

Noter le poids de la fiole et de chaque constituant ajouté, ainsi que le poids total final du contenu.

6. Appareillage et matériel

6.1. Appareillage permettant de mesurer la masse volumique et le titre alcoométrique.

6.2. Balance analytique capable d'afficher le résultat avec quatre décimales.

6.3. Chromatographe en phase gazeuse à température programmable, doté d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un intégrateur ou de tout autre système de gestion de données capable de mesurer les aires de pic.

6.4. Colonne(s) de chromatographie en phase gazeuse permettant de séparer les analytes de sorte que, à titre indicatif, la résolution minimum entre les différents constituants (autres que le 2-méthylbutan-1-ol et le 3-méthylbutan-1-ol) soit au moins

de 1,3, dans le cas où la simple visualisation du chromatogramme n'est pas suffisante.

REMARQUE - Les colonnes et conditions CPG ci-après sont données à titre d'exemple.

- 1 Colonne de garde de 1 m x 0,32 mm de diamètre intérieur, connecté à une colonne CP-WAX 57 CB de 50 m x 0,32 mm de diamètre intérieur, avec une épaisseur de film (polyéthylène-glycol stabilisé) de 0,2 µm, puis une colonne Carbowax 400 de 50 m x 0,32 mm de diamètre intérieur, avec une épaisseur de film de 0,2 µm (les colonnes sont assemblées par des connecteurs sans volume mort).

Gaz vecteur et pression: hélium (135 kPa)

Température de la colonne: 35 °C pendant 17 min, 35 à 70 °C à 12 °C/min, maintenir à 70 °C pendant 25 min.

Température de l'injecteur: 150 °C

Température du détecteur: 250 °C

Volume d'injection: 1 µl, split 20 à 100:1

- 2 Colonne de garde de 1 m x 0,32 mm de diamètre intérieur, connecté à une colonne CP-WAX 57 CB de 50 m x 0,32 mm de diamètre intérieur, avec une épaisseur de film (polyéthylène-glycol stabilisé) de 0,2 µm (la colonne de garde est assemblée à l'aide d'un connecteur sans volume mort).

Gaz vecteur et pression: hélium (65 kPa)

Température de la colonne: 35 °C pendant 10 min, 35 à 110 °C à 5 °C/min, 110 à 190 °C à 30 °C/min, maintenir à 190 °C pendant 2 min.

Température de l'injecteur: 260 °C

Température du détecteur: 300 °C

Volume d'injection: 1 µl, split 55:1

- 3 Colonne remplie (5 % CW 20M, Carbowax B) de 2 m x 2 mm de diamètre intérieur.

Température de la colonne: 65 °C pendant 4 min, 65 à 140 °C à 10 °C/min, maintenir à 140 °C pendant 5 min, 140 à 150 °C à 5 °C/min, maintenir à 150 °C pendant 3 min.

Température de l'injecteur: 65 °C

Température du détecteur: 200 °C

Volume d'injection: 1 µl

7. Échantillonnage et échantillons

7.1. Échantillon de laboratoire

Le titre alcoométrique de chaque échantillon est mesuré dès réception (6.1).

8. Mode opératoire

(procédure utilisée pour la méthode validée, et donnée à titre d'exemple ; le mode opératoire précis, et en particulier la gamme d'étalonnage, devront être adaptée à la nature des échantillons analysés et aux procédures validées par chaque laboratoire)

8.1. Prise d'essai

8.1.1. Peser un récipient fermé adapté pour la pesée et noter son poids.

8.1.2. Introduire à la pipette 9 ml d'échantillon de laboratoire dans le récipient et noter le poids ($M_{\text{ÉCHANTILLON}}$).

8.1.3. Ajouter 1 ml de solution titrée E (5.14.5) et noter le poids (M_{IS}).

8.1.4. Secouer l'échantillon vigoureusement (au moins 20 retournements). Les échantillons doivent être stockés à une température inférieure à 5 °C avant l'analyse afin de minimiser les pertes par évaporation.

8.2. Essai à blanc

8.2.1. À l'aide d'une balance à quatre décimales (6.2), peser un récipient fermé adapté pour la pesée et noter son poids.

8.2.2. Introduire à la pipette 9 ml de solution d'éthanol à 400 ml/l (5.13) dans le récipient et noter le poids.

8.2.3. Ajouter 1 ml de solution titrée E (5.14.5) et noter le poids.

8.2.4. Secouer le matériau d'essai vigoureusement (au moins 20 retournements). Les échantillons doivent être stockés à une température inférieure à 5 °C avant l'analyse afin de minimiser les pertes par évaporation.

8.3. Essai préliminaire

Injecter la solution titrée C (5.14.3) pour que tous les analytes soient séparés avec une résolution minimum de 1,3 (sauf le 2-méthylbutan-1-ol et le 3-méthylbutan-1-ol).

8.4. Étalonnage

Il convient de contrôler l'étalonnage conformément à la procédure suivante. Veiller à ce que la réponse soit linéaire en analysant successivement en triple chacune des solutions titrées servant à contrôler la linéarité (5.14.6), contenant un étalon interne (IS). À partir des aires de pic de l'intégrateur pour chaque injection, calculer le rapport R pour chaque substance cogénérée et représenter R graphiquement en fonction du taux de concentration de ces substances par rapport à l'étalon interne (IS), C . Un tracé linéaire doit être obtenu, avec un coefficient de corrélation d'au moins 0,99.

$$R = \frac{\text{Aire de pic de la substance}}{\text{Aire de pic de l'IS}}$$

$$C = \frac{\text{Concentration de la substance } (\mu\text{g/g})}{\text{Concentration de l'IS } (\mu\text{g/g})}$$

8.5. Détermination

Injecter la solution titrée C (5.14.3) et 2 solutions titrées CQ (5.14.7). Procéder ensuite avec des échantillons inconnus (préparés conformément aux instructions des points 8.1 et 8.2) en insérant un étalon de contrôle de la qualité tous les 10 échantillons afin d'assurer la stabilité analytique. Injecter une solution titrée C (5.14.3) tous les 5 échantillons.

9. Calcul

Il est possible d'utiliser un système automatisé de gestion des données, pour autant que celles-ci puissent être contrôlées conformément aux principes décrits ci-dessous et aux bonnes pratiques de chromatographie en phase gazeuse (calcul du facteur de réponse et/ou établissement d'une courbe d'étalonnage).

Mesurer les aires de pic des substances cogénérées et de l'étalon interne.

9.1. Calcul du facteur de réponse

À partir du chromatogramme de l'injection de la solution titrée C (5.14.3), calculer les facteurs de réponse de chaque substance cogénérée au moyen de l'équation (1).

$$(1) \text{Facteur de réponse} = \frac{\text{Aire de pic IS}}{\text{Aire de pic substance}} \times \frac{\text{Conc. substance } (\mu\text{g/g})}{\text{Conc. IS } (\mu\text{g/g})}$$

où:

IS = étalon interne

Conc. substance = concentration de la substance dans la solution C (5.14.3)

Conc. IS = concentration de l'étalon interne dans la solution C (5.14.3)

9.2. Analyse de l'échantillon

À l'aide de l'équation (2) ci-dessous, calculer la concentration de chaque substance dans les échantillons.

(2) Concentrations des substances ($\mu\text{g/g}$) =

$$\frac{\text{Aire de pic substance}}{\text{Aire de pic IS}} \times \frac{M_{IS}(g)}{M_{ECH}(g)} \times \text{Conc. IS } (\mu\text{g/g}) \times RF$$

où:

M_{ECH} = poids de l'échantillon (8.1.2)

M_{IS} = poids de l'étalon interne (8.1.3)

Conc. IS = concentration de l'étalon interne dans la solution E (5.14.5)

RF = facteur de réponse calculé à l'aide de l'équation 1

9.3. Analyse de la solution titrée de contrôle de la qualité

À l'aide de l'équation (3) ci-dessous, calculer le taux de récupération de la valeur cible pour les différents substances contenues dans les étalons CQ (5.14.7).

(3) % récup. échantillon CQ =

$$\frac{\text{Concentration de l'analyte dans l'étalon CQ}}{\text{Concentration de l'analyte dans la solution D}} \times 100$$

La concentration de l'analyte dans l'étalon CQ est calculée en utilisant les équations (1) et (2) ci-dessus.

9.4. **Présentation finale des résultats** Pour les échantillons, les résultats sont convertis de µg/g en g par hectolitre d'alcool absolu à l'aide de l'équation (4). :

(4) Concentration en g par hectolitre d'alcool absolu = $\text{Conc (}\mu\text{g/g)} \times \rho \times 10 / (\text{titre}(\% \text{vol.}) \times 1000)$

où ρ = masse volumique en kg/m³.

Les résultats sont exprimés avec 3 chiffres significatifs au maximum et une décimale au maximum, par exemple 11,4 g par hectolitre d'alcool absolu.

10. Assurance et contrôle qualité (utilisés pour la méthode validée)

À l'aide de l'équation (2) ci-dessus, calculer la concentration de chaque substance cogénérée dans les solutions titrées de contrôle de la qualité préparées conformément au mode opératoire décrit aux points 8.1.1 à 8.1.4. Utiliser l'équation (3) pour calculer le taux de récupération de la valeur cible. Si les résultats analysés sont compris entre ± 10 % de leurs valeurs théoriques pour chaque substance, l'analyse peut être réalisée. Dans le cas contraire, il convient de rechercher la cause de l'inexactitude et de prendre les mesures correctives qui s'imposent.

11. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

Les données ci-après proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures agréées au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte Éthanal

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	28	26	27	27	28
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	2	4	3	3	2

Nombre de résultats acceptés	56	52	54	54	56
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	63,4	71,67	130,4	38,4 13,8*	28,6 52,2*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Limite de répétabilité (r) µg/g.	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	12	14	22	6,8	8,9
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : Acétate d'éthyle

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	24	24	25	24	24
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	2	2	1	2	2

Nombre de résultats acceptés	48	48	50	48	48
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	96,8	104,6	120,3	112,5 91,8*	99,1 117,0*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Écart-type relatif de répétabilité (RSD _r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Limite de répétabilité (r) µg/g.	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD _R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : Acétal

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	20	21	22	17	21
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	4	3	2	4	3
Nombre de résultats acceptés	40	42	44	34	42

Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60*	15,1 28,3*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Limite de répétabilité (r) µg/g.	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte Éthanal total

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	23	19	22	21	22
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	1	5	2	3	2
Nombre de résultats acceptés	46	38	44	42	44

Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	76,5	85,3	156,5	45,4 15,8*	32,7 61,8*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Limite de répétabilité (r) µg/g.	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	13	15	24,1	7,3	9,0
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte Méthanol

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	26	27	27	28	25
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	4	3	3	1	4
Nombre de résultats acceptés	52	54	54	56	50

Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	319,8	2245	1326	83,0, 61,5*	18,6, 28,9*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	4,4	27	22	1,5	1,3
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Limite de répétabilité (r) µg/g.	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	13	99	60	4,5	2,8
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoire : 32

Nombre d'échantillons : 4

Analyte : Butan-2-ol

Échantillons	A	B	C	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	21	27	29	22
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	4	3	1	3
Nombre de résultats acceptés	42	54	58	44

Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12*
Écart-type de répétabilité (s_r) µg/g.	0,40	2,2	0,87	0,64
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Limite de répétabilité (r) µg/g.	1,1	6,1	2,5	1,8
Écart-type de reproductibilité (s_R) µg/g.	0,89	13	3,2	0,87
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Limite de reproductibilité (R) µg/g.	2,5	35,5	8,9	2,4

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : cPropan-1-ol

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	29	27	27	29	29
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	2	4	3	2	2
Nombre de résultats acceptés	58	54	54	58	58
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	86,4	3541	159,1	272,1 229,3*	177,1 222,1*

Écart-type de répétabilité (s_r) $\mu\text{g/g}$.	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Limite de répétabilité (r) $\mu\text{g/g}$.	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Écart-type de reproductibilité (s_R) $\mu\text{g/g}$.	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Limite de reproductibilité (R) $\mu\text{g/g}$.	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 3

Analyte : Butan-1-ol

Échantillons	A	B	C
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	20	22	22
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	4	4	6
Nombre de résultats acceptés	40	44	44
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	3,79	5,57	7,54

Écart-type de répétabilité (s_r) $\mu\text{g/g}$.	0,43	0,20	0,43
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Limite de répétabilité (r) $\mu\text{g/g}$.	1,1	0,6	1,2
Écart-type de reproductibilité (s_R) $\mu\text{g/g}$.	0,59	0,55	0,82
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Limite de reproductibilité (R) $\mu\text{g/g}$.	1,7	1,5	2,3

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoire : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : 2-méthylpropan-1-ol

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	28	31	30	26	25
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	3	0	1	5	6
Nombre de résultats acceptés	56	62	60	52	50
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	174,2	111,7	185,0	291,0 246,8*	115,99 133,87*
Écart-type de répétabilité (s_r) $\mu\text{g/g}$.	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6

Limite de répétabilité (r) $\mu\text{g/g}$.	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Écart-type de reproductibilité (s_R) $\mu\text{g/g}$.	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Limite de reproductibilité (R) $\mu\text{g/g}$.	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : 2-méthylbutan-1-ol

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	25	26	25	27	25
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	3	2	3	1	2
Nombre de résultats acceptés	50	52	50	54	50
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	113,0	48,3	91,6	72,1 45,2*	39,5 61,5*
Écart-type de répétabilité (s_r) $\mu\text{g/g}$.	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5

Limite de répétabilité (r) $\mu\text{g/g}$.	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Écart-type de reproductibilité (s_R) $\mu\text{g/g}$.	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Limite de reproductibilité (R) $\mu\text{g/g}$.	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Types d'échantillons

A Brandy; doubles en aveugle

B Kirsch; doubles en aveugle

C Grappa; doubles en aveugle

D Whisky; doubles avec une teneur différente*

E Rhum; doubles avec une teneur différente*

Année de l'essai interlaboratoire : 1997

Nombre de laboratoires : 32

Nombre d'échantillons : 5

Analyte : 3-méthylbutan-1-ol

Échantillons	A	B	C	D	E
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	23	23	24	27	21
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	5	5	4	1	6
Nombre de résultats acceptés	46	46	48	54	42
Valeur moyenne ($\bar{x}$) % vol.	459,4	242,7	288,4	142,2 120,4*	212,3 245,6*
Écart-type de répétabilité (s_r) $\mu\text{g/g}$.	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Écart-type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Limite de répétabilité (r) $\mu\text{g/g}$.	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1

Écart-type de reproductibilité (s_R) $\mu\text{g/g}$.	29,8	13	21	8,5	6,7
Écart-type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Limite de reproductibilité (R) $\mu\text{g/g}$.	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Types d'échantillons

- A Brandy; doubles en aveugle
- B Kirsch; doubles en aveugle
- C Grappa; doubles en aveugle
- D Whisky; doubles avec une teneur différente*
- E Rhum; doubles avec une teneur différente*

12. Bibliographie

1. Règlement (CE) N° 2870/2000 de la Commission du 19 décembre 2000 établissant des méthodes d'analyse communautaires de référence applicables dans le secteur des boissons spiritueuses, *J.O.C.E. du 29 décembre 2000, L333/20*
2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, Analytical methods for the determination of spirit drinks, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 1, 19-25, 2003

ANÉTHOLE. DOSAGE DU TRANS-ANÉTHOLE DANS LES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITIVINICOLE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Méthode de type II

Année : 2009

1. Champ d'application

Cette méthode convient au dosage du trans-anéthole dans les boissons spiritueuses

anisées par chromatographie capillaire en phase gazeuse.

2. Références normatives

ISO 3696: 1987 Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécifications et méthodes d'essai

3. Principe

La concentration en trans-anéthole de la boisson spiritueuse est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (GC). Après addition de la même quantité d'un étalon interne, à savoir par exemple le 4-allylanisole (estragole) lorsque l'estragole n'est pas naturellement présent dans l'échantillon, la prise d'essai, d'une part, et une solution titrée de référence contenant le trans-anéthole, d'autre part, toutes deux diluées à l'aide d'éthanol à 45 %, sont injectées directement dans le chromatographe.

Pour les boissons spiritueuses à forte concentration en sucres, il y a lieu de procéder à une extraction avant la préparation et l'analyse de l'échantillon.

4. Réactifs et matériaux

Au cours de l'analyse, on utilise exclusivement des réactifs de pureté égale ou supérieure à 98 % et une eau de classe 3 au minimum, répondant à la définition de la norme ISO 3696.

Les substances de référence doivent être conservées au froid (à environ 4°C) et à l'abri de la lumière, dans des récipients en aluminium ou des flacons spéciaux pour réactifs en verre teinté (ambré). Les bouchons doivent être équipés, de préférence, d'un opercule d'étanchéité en aluminium. Le trans-anéthole doit être «décongelé» de son état cristallin avant emploi, mais il ne doit en aucun cas être soumis à des températures excédant 35°C.

4.1. Éthanol à 96% vol. (CAS 64-17-5)

4.2. 1-methoxy-4- (1-propényl) benzène; (trans-anéthole) (CAS 4180-23-8)

4.3. Étalon interne proposé: 4-allylanisole, (estragole) (CAS 140-67-0)

4.4. Éthanol à 45 % vol.

Ajouter 560 g d'eau distillée à 378 g d'éthanol à 96 % vol.

4.5. Préparation des solutions étalons

Toutes les substances de référence doivent être conservées à température ambiante (15 à 35°C) et à l'abri de la lumière, dans des récipients en aluminium ou des flacons

spéciaux pour réactifs en verre teinté (ambré). Les bouchons doivent être équipés, de préférence, d'un opercule d'étanchéité en aluminium.

Le trans-anéthole et le 4-allylanisole étant pratiquement non solubles dans l'eau, il est nécessaire de les dissoudre dans un peu d'éthanol à 96 % vol. (voir 4.1) avant l'addition d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4).

Les solutions mères doivent être renouvelées chaque semaine.

4.5.1. Solution étalon A

Solution mère de trans-anéthole (concentration: 2 g/l):

Peser 40 mg de trans-anéthole (voir 4.2) dans une fiole jaugée de 20 ml (ou 400 mg dans 200 ml, etc.). Ajouter un peu d'éthanol à 96 % vol. (voir 4.1) et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

4.5.2. Solution étalon interne B

Solution mère d'étalon interne, par exemple d'estragole (concentration: 2 g/l).

Peser 40 mg d'estragole (voir 4.3) dans une fiole jaugée de 20 ml (ou 400 mg dans 200 ml, etc.). Ajouter un peu d'éthanol à 96 % vol. (voir 4.1) et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

4.5.3. Solutions servant à contrôler la linéarité de la réponse du détecteur à ionisation de flamme

La linéarité de la réponse du détecteur à ionisation de flamme doit être contrôlée pour l'analyse d'une fourchette de concentrations de trans-anéthole dans les spiritueux de 0g/l à 2,5g/l. Lors de la procédure d'analyse, les échantillons inconnus de spiritueux à analyser sont dilués dix fois (voir 8.3). Pour les conditions de l'analyse décrites dans la présente méthode, préparer de la façon suivante des solutions mères correspondant à des concentrations de 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 et 0,25 g/l. de trans-anéthole dans les échantillons à analyser: prélever à l'aide de pipettes 0,5 , 1, 1,5, 2 et 2,5 ml de la solution mère A (voir 4.5.1) et introduire ces prélèvements dans autant de fioles jaugées de 20 ml. Dans chacune de ces fioles, introduire à la pipette 2 ml de solution étalon interne B (voir 4.5.2) et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

On utilisera comme solution à 0 g/l. la solution à blanc (voir 8.4).

4.5.4. Solution étalon C

Introduire à la pipette 2 ml de solution étalon A (voir 4.5.1) dans une fiole jaugée de 20 ml, ajouter 2 ml de solution étalon interne B (voir 4.5.2) et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

5. Appareillage et équipements

5.1. Chromatographe en phase gazeuse, doté d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un intégrateur ou de tout autre système d'acquisition et de gestion des données pouvant mesurer les aires de pic et équipé d'un dispositif automatique d'échantillonnage ou des appareils nécessaires pour l'injection manuelle de l'échantillon.

5.2. Injecteur de type «split/splitless»

5.3. Colonne chromatographique capillaire présentant, à titre d'exemple, les caractéristiques suivantes:

Longueur: 50 m,

Diamètre intérieur: 0,32 mm,

Épaisseur du film: 0,2 μ m,

Phase stationnaire: type FFAP - polymère poreux à liaison croisée polyéthylène glycol TPA modifié,

5.4. Matériels de laboratoire d'usage courant: verrerie jaugée de précision A, balance de laboratoire (précision: $\pm 0,1$ mg).

6. Conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse

Le type et les dimensions de la colonne ainsi que les conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse doivent permettre une bonne séparation entre l'anéthole et l'étalon interne ainsi qu'avec tout composé susceptible d'interférer. Les conditions opératoires types pour la colonne présentée à titre d'exemple en 5.3 sont les suivantes:

6.1. Gaz vecteur: hélium de qualité analytique

6.2. Débit: 2 ml/mn

6.3. Température de l'injecteur: 250 °C

6.4. Température du détecteur: 250 °C

6.5. Conditions de température du four: palier isotherme à 180°pendant 10 minutes

6.6. Volume d'injection: 1 μ l, split 1:40

7. Echantillons

Les échantillons doivent être entreposés à température ambiante, à l'abri de la lumière et du froid.

8. Mode opératoire

8.1. Recherche de la présence éventuelle d'estragole dans l'échantillon

Pour vérifier que l'échantillon ne contient pas naturellement de l'estragole, il convient de réaliser une analyse témoin sans addition d'étalon interne. S'il est avéré que l'échantillon contient naturellement de l'estragole, il y a lieu de choisir un autre étalon interne (par exemple, le menthol).

Introduire à la pipette 2 ml d'échantillon dans une fiole jaugée de 20 ml et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

8.2. Préparation des échantillons inconnus

Introduire à la pipette 2 ml d'échantillon dans une fiole jaugée de 20 ml, puis ajouter 2 ml de solution étalon interne B (voir 4.5.2) et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

8.3. Analyse témoin

Introduire à la pipette 2 ml de solution étalon interne B (voir 4.5.2) dans une fiole jaugée de 20 ml et porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Mélanger soigneusement.

8.4. Test de linéarité

Avant l'analyse, la linéarité de la réponse du détecteur à ionisation de flamme doit être vérifiée en analysant successivement en triple chacune des solutions titrées servant à contrôler la linéarité (voir 4.5.3).

À partir des aires de pic de l'intégrateur, pour chaque injection, représenter graphiquement la concentration en g/l de la solution mère correspondante en fonction du rapport R.

$R = \text{aire de pic du trans-anéthole} / \text{aire de pic de l'estragole}$.

On doit obtenir un tracé linéaire.

8.5. Détermination

Injecter la solution témoin (voir 8.3), puis la solution étalon C (voir 4.5.4), puis l'un des étalons de linéarité (voir 4.5.3) qui servira d'échantillon de contrôle de qualité (à choisir éventuellement en référence à la concentration probable de trans-anéthole dans l'échantillon inconnu), suivi de 5 échantillons inconnus (voir 8.2). Pour assurer la stabilité analytique, intercaler un échantillon de contrôle de la linéarité (contrôle de la qualité) après chaque série de cinq échantillons inconnus.

9. Calcul du facteur de réponse

Mesurer soit les aires des pics (à l'aide d'un intégrateur ou d'un autre système d'acquisition et de gestion des données) du trans-anéthole et de l'étalon interne.

9.1 Calcul du facteur de réponse (RF_i)

Le facteur de réponse est calculé de la manière suivante:

$$RF_i = (C_i / \text{aire}_i) * (\text{aire}_{is} / C_{is})$$

où:

C_i : est la concentration en trans-anéthole de la solution étalon A (voir 4.5.1)

C_{is} : est la concentration en étalon interne de la solution étalon B (voir 4.5.2)

aire_i : est l'aire de pic du trans-anéthole

aire_{is} : est l'aire de pic de l'étalon interne

Le RF_i est calculé à partir des cinq échantillons de la solution C (voir 4.5.4).

9.2. Analyse des solutions titrées servant à contrôler la linéarité de la réponse du détecteur à ionisation de flamme

Injecter les solutions de contrôle de la linéarité (voir 4.5.3).

9.3. Analyse de l'échantillon

Injecter la solution d'échantillon inconnu (voir 8.2)

10. Calcul des résultats

La formule à utiliser pour le calcul de la concentration de trans-anéthole est la suivante:

$$c_i = C_{is} * (\text{aire}_i / \text{aire}_{is}) * Rfi$$

où:

c_i est la concentration inconnue de trans-anéthole

C_{is} est la concentration en étalon interne de l'échantillon inconnu (voir 4.5.2)

$aire_i$ est l'aire du pic du trans-anéthole

$aire_{is}$ est l'aire du pic de l'étalon interne

RF_i est le coefficient de réponse (calculé comme indiqué au point 9.1)

La teneur en trans-anéthole est exprimée en gramme(s) par litre, avec une décimale.

11. Assurance et contrôle de la qualité

Les chromatogrammes doivent présenter une bonne séparation entre l'anéthole et l'étalon interne ainsi qu'avec toute autre substance susceptible d'interférer. La valeur de RF_i est calculée à partir des résultats correspondant aux cinq injections de solution C (voir 4.5.4). Si le coefficient de variation ($CV\% = (\text{écart type}/\text{moyenne}) \times 100$) se situe autour de 1 %, la valeur moyenne du facteur de réponse RF_i est acceptable.

L'équation ci-dessus doit être utilisée pour calculer la concentration en trans-anéthole de l'échantillon choisi pour le contrôle de qualité parmi les solutions de contrôle de la linéarité (voir 4.5.3).

Si les résultats moyens calculés à partir de l'analyse de la solution de contrôle de la linéarité choisie comme étalon interne de contrôle de qualité se situent autour de 2,5 % de leur valeur théorique, les résultats obtenus pour les échantillons inconnus sont jugés acceptables.

12. Traitement des échantillons de spiritueux a forte teneur en sucre et des échantillons de liqueur avant analyse par chromatographie en phase gazeuse

Extraction d'alcool à partir d'une boisson spiritueuse à forte teneur en sucres, afin de déterminer sa teneur en trans-anéthole par chromatographie capillaire en phase gazeuse.

12.1. Principe

On prélève une partie aliquote de l'échantillon de liqueur, à laquelle on ajoute l'étalon interne, à une concentration similaire à celle de l'analyte (trans-anéthole) présent dans la liqueur. On ajoute ensuite du dodécahydrate de phosphate de sodium et du sulfate d'ammonium anhydre. Le mélange est alors bien remué et réfrigéré. Deux phases se séparent et la phase alcoolique supérieure est récupérée. Une partie aliquote de cette phase alcoolique est prélevée et diluée à l'aide d'une solution

d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4). Il convient de noter qu'on n'ajoute pas d'étalon interne à ce stade, puisque cela a déjà été fait. La solution obtenue est prête à être analysée par chromatographie en phase gazeuse.

12.2. Réactifs et matériaux

Au cours de l'extraction, utiliser uniquement des réactifs d'une pureté supérieure à 99 %.

12.2.1. Sulfate d'ammonium anhydre (CAS 7783-20-2),

12.2.2. Dodécahydrate de phosphate de sodium dibasique (CAS 10039-32-4),

12.3. Appareillage et équipements

Fioles coniques, flacons séparateurs, réfrigérateur.

12.4. Mode opératoire

12.4.1. Recherche d'estragole dans l'échantillon

Pour vérifier que l'échantillon ne contient pas d'estragole d'origine naturelle, il convient d'analyser un prélèvement témoin (voir 12.6.2) sans addition d'étalon interne. S'il est avéré que l'échantillon contient naturellement de l'estragole, il y a lieu de choisir un autre étalon interne.

12.4.2. Extraction

Introduire à la pipette 5 ml d'éthanol à 96 % vol. (voir 4.1) dans une fiole conique, puis y ajouter successivement 50 mg d'étalon interne (voir 4.3) et 50 ml d'échantillon. Ajouter 12 g de sulfate d'ammonium anhydre (voir 12.2.1) et 8,6 g de dodécahydrate de phosphate de sodium dibasique (voir 12.2.2). Boucher la fiole conique.

Agiter la fiole pendant au moins 30 minutes. Il est possible d'utiliser un dispositif d'agitation mécanique, mais pas un agitateur magnétique à revêtement en téflon, car le téflon absorbe une partie de l'analyte. Noter que les sels ajoutés ne se dissoudront pas complètement.

Placer la fiole bouchée dans un réfrigérateur ($T < 5^{\circ}\text{C}$) pendant au moins deux heures. Après cela, on devrait observer deux couches distinctes en phase liquide et un résidu solide. La couche d'alcool doit être claire; si ce n'est pas le cas, remettre la fiole au froid jusqu'à ce qu'on observe une séparation nette.

Une fois obtenue une couche d'alcool claire, en prélever avec précaution une partie aliquote (10 ml, par exemple), en ayant soin de ne pas troubler la couche aqueuse, puis la verser dans un flacon en verre ambré et reboucher soigneusement.

12.4.3. Préparation de l'extrait d'échantillon à analyser

Attendre que l'extrait (voir 12.4.2) soit à température ambiante.

Prélever 2 ml de la couche d'alcool de l'extrait d'échantillon à température ambiante, l'introduire à la pipette dans une fiole jaugée de 20 ml, porter au volume à l'aide d'éthanol à 45 % vol. (voir 4.4) et mélanger soigneusement.

12.5. Détermination

Suivre la procédure exposée au point 8.5.

12.6. Calcul des résultats

Utiliser la formule suivante pour calculer les résultats:

$$C_i = (m_{is} / V) * (aire_i / aire_{is}) * Rf_i$$

où:

m_{is} est la masse d'étalon interne (voir 4.3) prélevé (voir 12.4.2), exprimée en milligrammes

V est le volume de l'échantillon inconnu (50 ml)

Rf_i est le facteur de réponse (voir 9.1)

$aire_i$ est l'aire de pic du trans-anéthole

$aire_{is}$ est l'aire de pic de l'étalon interne

Les résultats sont exprimés en grammes par litre, avec une décimale.

12.7. Assurance et contrôle de la qualité

Suivre la procédure exposée ci-dessus au point 11.

Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

Résultats statistiques de l'essai interlaboratoires

Les tableaux ci-après exposent les valeurs concernant l'anéthole.

Les données présentées proviennent d'une étude internationale sur les performances de la méthode, sur des boissons spiritueuses diverses, réalisée conformément aux procédures agréées au niveau international.

Année de l'essai interlaboratoires:: 1998

Nombre de laboratoires : 16

Nombre d'échantillons: 10

Analyte: **anéthole**

Pastis

Échantillons	A	B	C	D	E	F
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	15	15	15	13	16	16
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	1	1	1	3	-	-
Nombre de résultats acceptés						
Valeur moyenne g/l	30	30	30	26	16	16
Écart type de répétabilité (S_r) g/l	1,477	1,955	1,940	1,833	1,741	1,754
Écart type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	0,022	0,033	0,034	0,017	-	-
Limite de répétabilité (r) g/l	1,5	1,7	1,8	0,9	-	-
Écart type de reproductibilité (s_R) g/l	0,062	0,093	0,096	0,047	-	-
Écart type relatif de reproductibilité (RSD_R) (%)	0,034	0,045	0,063	0,037	0,058	0,042
	2,3	2,3	3,2	2,0	3,3	2,4
Limite de reproductibilité (R) g/l	0,094	0,125	0,176	0,103	0,163	0,119

Types d'échantillons

A pastis, doubles en aveugle

B pastis, doubles en aveugle

C pastis, doubles en aveugle

D pastis, doubles en aveugle

E pastis, échantillon unique

F pastis, échantillon unique

Autres boissons spiritueuses anisées

Échantillons	G	H	I	J
Nombre de laboratoires retenus après élimination des résultats aberrants	16	14	14	14
Nombre de résultats aberrants (laboratoires)	-	2	1	1
Nombre de résultats acceptés	32	28	28	28
Valeur moyenne g/l	0,778 0,530*	1,742	0,351	0,599
Écart type de répétabilité (S_r) g/l	0,020	0,012	0,013	0,014
Écart type relatif de répétabilité (RSD_r) (%)	3,1	0,7	3,8	2,3
Limite de répétabilité (r) g/l	0,056	0,033	0,038	0,038
Écart type de reproductibilité (S_R) g/l	0,031	0,029	0,021	0,030
Écart type relatif de répétabilité (RSD_R) (%)	4,8	1,6	5,9	5,0
Limite de reproductibilité (R) g/l	0,088	0,080	0,058	0,084

Types d'échantillons

G ouzo, doubles, à deux niveaux de concentration (*)

H anis, doubles en aveugle

I liqueur anisée, doubles

J liqueur anisée, doubles

13. Bibliographie

1. Commission Regulation (EC) N° 2091/2002 of 26 November 2002 amending Regulation (EC) No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, *OJEC of 27 November 2002, L322/11*
2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, *Analytical methods*



for the determination of spirit drinks, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 1,
19-25, 2003