



RISOLUZIONE OIV-OENO 437-2012

AGGIORNAMENTO DEL METODO DI DETERMINAZIONE DELLA MASSA VOLUMICA DEL VINO (METODO OIV-MA-AS2-01A)

L'ASSEMBLEA GENERALE,

In considerazione dell'articolo 2 paragrafo 2 iv dell'accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione Internazionale della Vigna e del Vino

Su proposta della Sottocommissione Metodi d'Analisi

Considerando il metodo relativo alla determinazione della massa volumica della densità relativa a 20°C (METODO OIV-MA-AS2-01A) del vino aggiornata nel 2009

Tenendo conto degli studi presentati alla Sottocommissione Metodi d'Analisi

DECIDE di modificare il paragrafo 2, di introdurre la determinazione per densimetria elettronica utilizzando un risonatore di flessione (punto 5) e di sostituire i punti 5.2 con il punto 6 nel metodo d'analisi AS2-01A, di tipo I, riportato all'Appendice A della Raccolta dei metodi internazionali di analisi dei vini e dei mosti, nel seguente modo:

***la lingua di base per le traduzioni di questo testo è: FR**

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

| Titolo | Tipo di metodo |
|---|----------------|
| MASSA VOLUMICA E DENSITÀ RELATIVA A 20 °C (METODO OIV-MA-AS2-01A) | I |

2. Principio

La massa volumica e la densità relativa a 20 °C sono determinati nel campione di analisi:

- A. per picnometria
- B. per densimetria elettronica utilizzando un risonatore di flessione,
- C. per densimetria utilizzando la bilancia idrostatica

Nota: Per le determinazioni altamente accurate, la massa volumica deve essere corretta per azione del diossido di zolfo.

$$\begin{aligned}
 \rho_{20} &= \rho'_{20} - 0,0006 \times S \\
 \rho_{20} &= \text{massa volumica corretta} \\
 \rho'_{20} &= \text{massa volumica osservata} \\
 S &= \text{diossido di zolfo totale in g/L}
 \end{aligned}$$

5. Massa volumica a 20 °C e densità relativa a 20 °C misurati mediante densimetria elettronica utilizzando un risonatore di flessione

5.1 Principio

La massa volumica del vino è misurata per densimetria elettronica utilizzando un risonatore di flessione. Il principio consiste nel misurare il periodo di oscillazione di un tubo contenente il campione sottoposto a eccitazione elettromagnetica. La massa volumica è correlata al periodo d'oscillazione dalla seguente formula:

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

ρ = massa volumica del campione

T = periodo di vibrazione indotta

M = massa del tubo vuoto

C = costante di richiamo

V = volume del campione in vibrazione

Questo rapporto è dato dalla formula $\rho = A T^2 - B$ (2), esiste pertanto una relazione lineare tra la massa volumica e il periodo elevato al quadrato. Le costanti A e B sono specifiche per ogni oscillatore e sono stimate misurando il periodo di fluidi con massa volumica nota.

5.2. Apparecchiatura

5.2.1. Densimetro elettronico a risonatore di flessione

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

Il densimetro elettronico contiene i seguenti elementi:

- una cella di misurazione, dotata di tubo di misurazione e un dispositivo di controllo della temperatura;
- un sistema per mettere in oscillazione il tubo e misurare il periodo di oscillazione;
- un timer;
- un display digitale ed eventualmente un elaboratore;

Il densimetro deve essere posto su un supporto perfettamente stabile, isolato da qualsiasi vibrazione.

5.3. Reagenti e prodotti

5.3.1 Fluidi di riferimento

Per regolare il densimetro occorrono due fluidi di riferimento. La massa volumica dei fluidi di riferimento deve includere quella dei vini da misurare. È raccomandato uno scarto di massa volumica tra i fluidi di riferimento superiore a 0,01000 g/mL. La massa volumica dei fluidi di riferimento deve essere nota con un'incertezza inferiore a +/- 0,00005 g/mL, per una temperatura di 20,00 +/- 0,05 °C.

I fluidi di riferimento per la misurazione della massa volumica dei vini mediante densimetria elettronica sono i seguenti:

- aria secca (non contaminata)
- acqua a doppia distillazione o di purezza analitica equivalente
- soluzioni idroalcoliche o vini di massa volumica determinata mediante picnometria
- soluzioni rapportate agli standard nazionali di viscosità inferiore a 2 mm²/s.

5.3.2 Prodotti per la pulizia e l'essiccazione

- detergenti, acidi, ecc.
- solventi organici: etanolo al 96% vol, acetone puro, ecc.

5.4 Controllo e taratura dell'apparecchio

5.4.1 Controllo della temperatura della cella di misurazione

Il tubo di misurazione è posto in un dispositivo termostatato. La variazione della temperatura deve essere inferiore a +/- 0,02 °C.

Quando il densimetro lo consente, è necessario controllare la temperatura della cella di misurazione, che può influenzare sensibilmente i risultati delle determinazioni. La massa volumica di una soluzione idroalcolica con titolo alcolometrico volumico (TAV) 10% vol, è di 0,98471 g/mL a 20 °C e di 0,98447 g/mL a 21 °C ossia una differenza di 0,00024 g/mL.

La temperatura di prova è di 20 °C. La misurazione della temperatura a livello della cella è effettuata con un termometro con risoluzione inferiore a 0,01°C e tarato secondo gli standard nazionali. Deve essere garantita una misurazione della temperatura con un'incertezza inferiore a +/- 0,07 °C.

5.4.2 Taratura dell'apparecchio

L'apparecchio deve essere tarato prima di essere utilizzato per la prima volta e successivamente ogni sei mesi o quando una verifica non dia risultati soddisfacenti. L'obiettivo consiste nell'utilizzare due fluidi di riferimento per calcolare le costanti A e B [cfr. (2)]. Per la realizzazione della taratura, è

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

necessario consultare il manuale di istruzioni fornito con l'apparecchio. In linea di massima, la taratura è effettuata con aria secca (tenendo conto della pressione atmosferica) e acqua a purezza elevata (a doppia distillazione e/o microfiltrata, di resistività molto elevata, per esempio $> 18 \text{ M}\Omega\text{.cm}$).

5.4.3 Verifica della taratura

Per verificare la taratura si misura la massa volumica dei fluidi di riferimento.

- Si effettua ogni giorno una verifica della massa volumica dell'aria. Una differenza tra la massa volumica teorica e quella osservata superiore a 0,00008 g/mL può essere un indice di sporcizia del tubo. Occorrerà quindi procedere alla pulizia del tubo. Successivamente alla pulizia, si procede nuovamente alla verifica della massa volumica dell'aria, e se l'esito di tale verifica non è risolutivo, è necessario regolare nuovamente l'apparecchio.
- Si verifica inoltre la massa volumica dell'acqua, se la differenza tra la massa volumica teorica e quella osservata è superiore a 0,00008 g/mL, è necessario regolare nuovamente l'apparecchio.
- Se risulta difficile controllare la temperatura della cella, è possibile verificare direttamente la massa volumica di una soluzione idroalcolica la cui massa volumica sia analoga a quella dei vini analizzati.

5.4.4 Controllo

Nei casi in cui la differenza tra la massa volumica teorica di una soluzione di riferimento (nota con un'incertezza di +/- 0,00005 g/mL) e la massa volumica misurata sia superiore a 0,00008 g/mL, è necessario verificare la taratura dell'apparecchio.

5.5. Modalità operativa

L'operatore deve assicurarsi che la temperatura della cella di misura sia stabile. Il vino contenuto nella cella del densimetro non deve contenere bolle d'aria e deve essere omogeneo. Se si dispone di un sistema di illuminazione che consente di verificare l'assenza di bolle, spegnerlo subito dopo la verifica perché il calore generato dalla lampada influisce sulla temperatura di misura.

Se l'apparecchio indica soltanto il periodo, si calcola la massa volumica mediante le costanti A e B (si vedano le avvertenze dell'apparecchio).

5.6 Parametri di precisione del metodo di misurazione della massa volumica mediante il risonatore di flessione

| | |
|----------------|----------|
| n | 3800 |
| min | 0,99187 |
| max | 1,01233 |
| r | 0,00011 |
| r% | 0,011 |
| s _r | 0,000038 |
| R | 0,00025 |
| S _R | 0,000091 |
| R% | 0,025 |

Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

Legenda:

n: numero di valori selezionati

min: limite inferiore dell'intervallo di misura

max: limite superiore dell'intervallo di misura

r: ripetibilità

s_r: deviazione standard della ripetibilità

r%: ripetibilità relativa (s_r x 100 / valore medio)

R: riproducibilità

S_R: deviazione standard della riproducibilità

R%: riproducibilità relativa (S_R x 100 / valore medio)

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

6. Massa volumica a 20 °C e densità relativa a 20 °C misurati utilizzando una bilancia idrostatica

6.1 Principio

La massa volumica dei vini può essere misurata per densimetria con una bilancia idrostatica seguendo il principio di Archimede secondo il quale qualsiasi corpo immerso in un fluido in equilibrio subisce una spinta diretta dal basso verso l'alto di intensità pari al peso del volume del fluido spostato.

6.2 Apparecchiatura e materiale

Apparecchiatura da laboratorio e nello specifico:

6.2.1 Bilancia idrostatica monopiatto con precisione di 1 mg.

6.2.2 Pescante con un volume almeno pari a 20 mL, specificamente adattato alla bilancia, sospeso mediante un filo con un diametro inferiore o pari a 0,1 mm.

6.2.3 Provetta cilindrica con tacca di livello. Il pescante deve poter essere introdotto completamente nel volume della provetta situato al di sotto della tacca, poiché la superficie del liquido deve essere attraversata solo dal filo di sospensione. La provetta cilindrica deve avere un diametro interno superiore di almeno 6 mm a quello del pescante.

6.2.4 Termometro (o sonda termometrica) con scala in gradi e decimi di grado, da 10 a 40 °C, tarato con un'approssimazione di $\pm 0,06$ °C.

6.2.5 Pesi verificati da un organismo di certificazione riconosciuto.

6.3 Reagenti

In corso di analisi, salvo diversa indicazione, utilizzare solo reagenti di qualità analitica riconosciuta e acqua come minimo di classe 3, conforme alla definizione della norma ISO 3696:1987.

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

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

6.4 Modalità operativa

Ad ogni intervallo di misura, il pescante e la provetta devono essere puliti con acqua distillata, asciugati con carta morbida da laboratorio che non lasci le proprie fibre e sciacquati con la soluzione di cui si vuole determinare la massa volumica. Le misure devono essere effettuate quando l'apparecchio si stabilizza in modo da ridurre al minimo le perdite d'alcol per evaporazione.

6.4.1. Taratura della bilancia

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

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

6.4.2. *Taratura del pescante*

Riempire la provetta cilindrica fino alla tacca di livello con acqua a doppia distillazione (o di purezza equivalente, ad esempio microfiltrata, di conducibilità 18,2 MΩ.cm), ad una temperatura compresa tra 15 e 25 °C, ma preferibilmente prossima a 20 °C.

Immergere il pescante e il termometro nel liquido, agitare, leggere la massa volumica del liquido sullo strumento e, se necessario, correggere questa lettura affinché sia uguale a quella dell'acqua alla temperatura di misura.

6.4.3. *Controllo mediante una soluzione di massa volumica nota*

Riempire la provetta cilindrica sino alla tacca con una soluzione di massa volumica nota, ad una temperatura compresa tra 15 e 25°C, ma preferibilmente prossima a 20°C.

Immergere il pescante e il termometro nel liquido, agitare, leggere la massa volumica del liquido sullo strumento; annotare la massa volumica e la temperatura se la massa volumica è misurata a t °C (ρ_t)

6.4.4. *Correggere, se necessario ρ utilizzando la tabella della massa volumica ρ_t delle miscele idroalcoliche [Tabella II dell'Appendice II della Raccolta dei metodi d'analisi internazionali dell'OIV].*

La massa volumica pertanto definita deve essere identica a quella nota determinata in precedenza.

Nota 2: Questa soluzione di massa volumica nota può inoltre sostituire l'acqua a doppia distillazione per la taratura del pescante.

6.4.5. *Misurazione della massa volumica di un vino*

Versare il campione di prova nella provetta cilindrica sino alla tacca.

Immergere il pescante e il termometro nel liquido, agitare, leggere la massa volumica del liquido sullo strumento. Annotare la temperatura se la massa volumica viene misurata a t °C (ρ_t).

Correggere ρ utilizzando la tabella delle masse volumiche ρ_t delle miscele idroalcoliche [tabella II dell'appendice II della Raccolta dei metodi d'analisi internazionali dell'OIV].

6.4.6. *Pulizia del pescante e della provetta cilindrica.*

Immergere il pescante nella soluzione detergente contenuta nella provetta.

Lasciare in immersione per un'ora girando periodicamente il pescante.

Risciacquare abbondantemente con acqua del rubinetto, poi con acqua distillata.

Asciugare con carta morbida da laboratorio che non lasci le proprie fibre.

Effettuare queste operazioni al primo utilizzo del pescante, poi periodicamente ogni qualvolta necessario.

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

6.5 Parametri di precisione per la misurazione della massa volumica mediante la bilancia idrostatica

| | |
|-------|----------|
| n | 4347 |
| min | 0,99189 |
| max | 1,01229 |
| r | 0,00025 |
| S_r | 0,000090 |
| r% | 0,025 |
| R | 0,00067 |
| S_R | 0,00024 |
| R% | 0,067 |

Legenda:

n: numero di valori selezionati

min: limite inferiore dell'intervallo di misura

max: limite superiore dell'intervallo di misura

r: ripetibilità

S_r : deviazione standard della ripetibilità

r%: ripetibilità relativa ($S_r \times 100 / \text{valore medio}$)

R: riproducibilità

S_R : deviazione standard della riproducibilità

R%: riproducibilità relativa ($S_R \times 100 / \text{valore medio}$)

6.6 Confronto dei risultati inerenti ai metodi di misura della massa volumica mediante l'utilizzo di un risonatore di frequenza o una bilancia idrostatica

Utilizzando campioni con una massa volumica compresa tra n 0,992 e 1,012 g/mL la ripetibilità e la riproducibilità sono state misurate dopo un test interlaboratorio. È stato effettuato un confronto tra la massa volumica dei diversi campioni, misurata mediante la bilancia idrostatica e il densimetro elettronico, compresi i valori di ripetibilità e riproducibilità derivati da test di interconfronto pluriennali.

6.6.1. Campioni

Vini di diversa massa volumica e gradazione alcolica, preparati ogni mese su scala industriale, prelevati da uno stock di bottiglie correttamente conservato e consegnati ai laboratori come prodotti anonimi.

6.6.2. Laboratori

Laboratori partecipanti al ring test mensile organizzato dall'Unione Italiana Vini (Verona, Italia) secondo la norma ISO 5725 (UNI 9225) e il Protocollo Internazionale dei Proficiency Test per laboratori di analisi chimiche come stabilito dalle linee guida internazionali armonizzate AOAC, ISO, IUPAC, ISO 43 e ILAC G13. L'organizzazione deve fornire una relazione annuale a tutti i partecipanti.

6.6.3. Strumentazione

6.6.3.1. Bilancia idrostatica elettronica (la cui precisione consente di ottenere 5 cifre decimali della massa volumica) e, se possibile, provvista di un dispositivo di elaborazione dati:

6.6.3.2. Densimetro elettronico, se possibile con campionatore automatico.

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

6.6.4. Analisi

Secondo le regole per la validazione di metodi, ogni campione è stato analizzato due volte consecutivamente per determinare il titolo alcolometrico.

6.6.5. Risultati

La tabella 1 mostra i risultati delle misure ottenuti dai laboratori utilizzando una bilancia idrostatica.

La tabella 2 mostra i risultati ottenuti dai laboratori utilizzando un densimetro elettronico.

6.6.6. Valutazione dei risultati

6.6.6.1. I risultati dello studio sono stati esaminati per mettere in evidenza l'errore sistematico individuale ($p < 0,025$) utilizzando in successione i test di Cochran e Grubb, mediante le procedure, accettate a livello internazionale, descritte nel “Protocollo per la progettazione, l'esecuzione e l'interpretazione degli studi per la valutazione dei metodi” (protocollo per la progettazione, l'esecuzione e l'interpretazione degli studi di efficienza dei metodi).

6.6.6.2. Ripetibilità (r) e riproducibilità (R)

I calcoli di ripetibilità (r) e riproducibilità (R) come definito dal protocollo sono stati eseguiti su quei risultati dedotti a seguito della rimozione dei valori anomali. Nel valutare un nuovo metodo spesso non vi è alcun riferimento convalidato o metodo predefinito con cui confrontare i criteri di precisione, pertanto è utile confrontare i dati di precisione ottenuti da un processo di collaborazione con livelli di precisione ‘previsti’. Tali livelli di precisione ‘previsti’ sono calcolati partendo dall'equazione di Horwitz. Il confronto tra i risultati delle prove ed i livelli previsti indica se il metodo è sufficientemente preciso per il livello misurato dell'analita. Il valore previsto di Horwitz è calcolato in base all'equazione di Horwitz.

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

dove C = concentrazione dell'analita misurata, espressa in decimali (ad esempio 1 g/100 g = 0,01).

Il valore di Horrat fornisce un confronto tra la precisione effettiva misurata e la precisione prevista con l'equazione di Horwitz per un metodo misurata a quel particolare livello dell'analita. Questo è calcolato come segue:

$$HoR = RSDR(\text{misurata})/RSDR(\text{Horwitz})$$

6.6.6.3. Precisione interlaboratorio

Un valore Horrat di 1 indica generalmente una precisione interlaboratorio soddisfacente, mentre un valore di 2 indica generalmente una precisione insoddisfacente, ossia una precisione troppo variabile per la maggior parte degli scopi analitici o in cui la variazione ottenuta è maggiore di quella prevista per il tipo di metodo utilizzato. Hor è così calcolato ed utilizzato per valutare la precisione intralaboratorio, con la seguente approssimazione:

$$RSDr(\text{Horwitz}) = 0,66 RSDR(\text{Horwitz}) \text{ (ciò presuppone un'approssimazione di } r = 0,66 R).$$

La tabella 3 mostra le differenze tra le misure ottenute dai laboratori mediante l'utilizzo della densimetria elettronica e quelle ottenute mediante l'utilizzo della bilancia idrostatica.

6.6.6.4. Parametri di precisione

La tabella 4 mostra la media generale dei parametri di precisione calcolata da tutte le prove mensili effettuate da gennaio 2008 a dicembre 2010.

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

Tabella 1: Bilancia idrostatica(HB)

| Campione | Media | Valori totali | Valori selezionati | ripetibilità | sr | RSDr | Hor | Riproducibilità | SR | RSDRcalc | HoR | N. repliche | CrD95 |
|----------|----------|---------------|--------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| 01/08 | 0,995491 | 130 | 120 | 0,0001701 | 0,0000607 | 0,0061016 | 0,0046193 | 0,0005979 | 0,0002135 | 0,0214502 | 0,0107178 | 2 | 0,0004141 |
| 02/08 | 1,011475 | 146 | 125 | 0,0004714 | 0,0001684 | 0,0166457 | 0,0126320 | 0,0008705 | 0,0003109 | 0,0307366 | 0,0153947 | 2 | 0,0005686 |
| 03/08 | 0,992473 | 174 | 161 | 0,0001470 | 0,0000525 | 0,0052898 | 0,0040029 | 0,0004311 | 0,0001540 | 0,0155140 | 0,0077482 | 2 | 0,0002959 |
| 04/08 | 0,993147 | 172 | 155 | 0,0002761 | 0,0000986 | 0,0099274 | 0,0075130 | 0,0005446 | 0,0001945 | 0,0195839 | 0,0097818 | 2 | 0,0003595 |
| 05/08 | 1,004836 | 150 | 138 | 0,0001882 | 0,0000672 | 0,0066905 | 0,0050723 | 0,0007495 | 0,0002677 | 0,0266373 | 0,0133283 | 2 | 0,0005215 |
| 06/08 | 0,993992 | 152 | 136 | 0,0001486 | 0,0000531 | 0,0053391 | 0,0040411 | 0,0005302 | 0,0001894 | 0,0190506 | 0,0095167 | 2 | 0,0003675 |
| 07/08 | 0,992447 | 162 | 150 | 0,0002660 | 0,0000950 | 0,0095709 | 0,0072424 | 0,0006046 | 0,0002159 | 0,0217575 | 0,0108664 | 2 | 0,0004063 |
| 08/08 | 0,992210 | 162 | 151 | 0,0002619 | 0,0000935 | 0,0094281 | 0,0071341 | 0,0006309 | 0,0002253 | 0,0227108 | 0,0113420 | 2 | 0,0004265 |
| 09/08 | 1,002600 | 148 | 131 | 0,0001093 | 0,0000390 | 0,0038920 | 0,0029496 | 0,0007000 | 0,0002500 | 0,0249341 | 0,0124719 | 2 | 0,0004919 |
| 10/08 | 0,994482 | 174 | 152 | 0,0001228 | 0,0000439 | 0,0044105 | 0,0033385 | 0,0004250 | 0,0001518 | 0,0152645 | 0,0076259 | 2 | 0,0002942 |
| 11/08 | 0,992010 | 136 | 125 | 0,0000909 | 0,0000325 | 0,0032742 | 0,0024775 | 0,0004256 | 0,0001520 | 0,0153217 | 0,0076516 | 2 | 0,0002975 |
| 01/09 | 0,994184 | 174 | 152 | 0,0001655 | 0,0000591 | 0,0059435 | 0,0044987 | 0,0005439 | 0,0001942 | 0,0195384 | 0,0097606 | 2 | 0,0003756 |
| 02/09 | 0,992266 | 118 | 101 | 0,0001742 | 0,0000622 | 0,0062682 | 0,0047431 | 0,0005210 | 0,0001861 | 0,0187534 | 0,0093658 | 2 | 0,0003580 |
| 03/09 | 0,991886 | 164 | 135 | 0,0001850 | 0,0000661 | 0,0066603 | 0,0050395 | 0,0004781 | 0,0001707 | 0,0172136 | 0,0085963 | 2 | 0,0003251 |
| 04/09 | 0,993632 | 180 | 150 | 0,0001523 | 0,0000544 | 0,0054754 | 0,0041440 | 0,0004270 | 0,0001525 | 0,0153476 | 0,0076664 | 2 | 0,0002922 |
| 05/09 | 1,011061 | 116 | 100 | 0,0003659 | 0,0001307 | 0,0129234 | 0,0098067 | 0,0008338 | 0,0002978 | 0,0294527 | 0,0147508 | 2 | 0,0005605 |
| 06/09 | 0,992063 | 114 | 105 | 0,0002923 | 0,0001044 | 0,0105238 | 0,0079631 | 0,0005257 | 0,0001877 | 0,0189240 | 0,0094507 | 2 | 0,0003418 |
| 07/09 | 0,992708 | 172 | 155 | 0,0002892 | 0,0001033 | 0,0104040 | 0,0078732 | 0,0006156 | 0,0002199 | 0,0221478 | 0,0110617 | 2 | 0,0004106 |
| 08/09 | 0,993064 | 136 | 127 | 0,0002926 | 0,0001045 | 0,0105224 | 0,0079632 | 0,0007520 | 0,0002686 | 0,0270446 | 0,0135081 | 2 | 0,0005112 |
| 09/09 | 1,005285 | 118 | 110 | 0,0002946 | 0,0001052 | 0,0104661 | 0,0079352 | 0,0007226 | 0,0002581 | 0,0256704 | 0,0128454 | 2 | 0,0004892 |
| 10/09 | 0,992905 | 150 | 132 | 0,0002234 | 0,0000798 | 0,0080358 | 0,0060812 | 0,0004498 | 0,0001607 | 0,0161803 | 0,0080815 | 2 | 0,0002978 |
| 11/09 | 0,994016 | 142 | 127 | 0,0001896 | 0,0000677 | 0,0068114 | 0,0051555 | 0,0004739 | 0,0001693 | 0,0170278 | 0,0085062 | 2 | 0,0003214 |
| 01/10 | 0,994734 | 170 | 152 | 0,0002125 | 0,0000759 | 0,0076288 | 0,0057748 | 0,0005406 | 0,0001931 | 0,0194104 | 0,0096975 | 2 | 0,0003672 |
| 02/10 | 0,993177 | 120 | 110 | 0,0002210 | 0,0000789 | 0,0079467 | 0,0060140 | 0,0005800 | 0,0002071 | 0,0208565 | 0,0104175 | 2 | 0,0003950 |
| 03/10 | 0,992799 | 148 | 136 | 0,0002277 | 0,0000813 | 0,0081923 | 0,0061995 | 0,0015157 | 0,0005413 | 0,0545262 | 0,0272335 | 2 | 0,0010657 |
| 04/10 | 0,995420 | 172 | 157 | 0,0002644 | 0,0000944 | 0,0094866 | 0,0071819 | 0,0006286 | 0,0002245 | 0,0225542 | 0,0112693 | 2 | 0,0004244 |
| 05/10 | 1,002963 | 120 | 108 | 0,0007086 | 0,0002531 | 0,0252330 | 0,0191244 | 0,0013667 | 0,0004881 | 0,0486677 | 0,0243447 | 2 | 0,0008991 |
| 06/10 | 0,992546 | 120 | 113 | 0,0001737 | 0,0000620 | 0,0062506 | 0,0047300 | 0,0005435 | 0,0001941 | 0,0195567 | 0,0097673 | 2 | 0,0003744 |
| 07/10 | 0,992831 | 174 | 152 | 0,0003003 | 0,0001073 | 0,0108031 | 0,0081753 | 0,0006976 | 0,0002492 | 0,0250959 | 0,0125344 | 2 | 0,0004699 |
| 08/10 | 0,993184 | 144 | 130 | 0,0001799 | 0,0000642 | 0,0064674 | 0,0048945 | 0,0005951 | 0,0002125 | 0,0213984 | 0,0106882 | 2 | 0,0004111 |

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|----------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|-----------|
| 09/10 | 1,012293 | 114 | 103 | 0,0002265 | 0,0000809 | 0,0079907 | 0,0060647 | 0,0014586 | 0,0005209 | 0,0514596 | 0,0257772 | 2 | 0,0010251 |
| 10/10 | 0,992289 | 154 | 136 | 0,0006386 | 0,0002281 | 0,0229860 | 0,0173933 | 0,0007033 | 0,0002512 | 0,0253124 | 0,0126415 | 2 | 0,0003812 |
| 11/10 | 0,994649 | 130 | 112 | 0,0002902 | 0,0001036 | 0,0104200 | 0,0078876 | 0,0005287 | 0,0001888 | 0,0189830 | 0,0094838 | 2 | 0,0003445 |

Tabella 2: Densimetro elettronico (ED)

| Campione | Media | Valori totali | Valori selezionati | ripetibilità | sr | RSDr | Hor | Riproducibilità | sR | RSDRcalc | HoR | N. repliche | CrD95 |
|----------|----------|---------------|--------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| 01/08 | 0,995504 | 114 | 108 | 0,0000755 | 0,0000270 | 0,0027085 | 0,0020505 | 0,0001571 | 0,0000561 | 0,0056361 | 0,0028162 | 2 | 0,0001045 |
| 02/08 | 1,011493 | 132 | 125 | 0,0001921 | 0,0000686 | 0,0067837 | 0,0051480 | 0,0004435 | 0,0001584 | 0,0156582 | 0,0078426 | 2 | 0,0002985 |
| 03/08 | 0,992491 | 138 | 118 | 0,0000746 | 0,0000266 | 0,0026830 | 0,0020303 | 0,0002745 | 0,0000980 | 0,0098776 | 0,0049332 | 2 | 0,0001905 |
| 04/08 | 0,993129 | 132 | 120 | 0,0001230 | 0,0000439 | 0,0044247 | 0,0033486 | 0,0002863 | 0,0001023 | 0,0102965 | 0,0051429 | 2 | 0,0001929 |
| 05/08 | 1,004892 | 136 | 116 | 0,0000926 | 0,0000331 | 0,0032893 | 0,0024937 | 0,0004777 | 0,0001706 | 0,0169785 | 0,0084955 | 2 | 0,0003346 |
| 06/08 | 0,994063 | 142 | 123 | 0,0000558 | 0,0000199 | 0,0020051 | 0,0015177 | 0,0001776 | 0,0000634 | 0,0063791 | 0,0031867 | 2 | 0,0001224 |
| 07/08 | 0,992498 | 136 | 125 | 0,0000822 | 0,0000294 | 0,0029576 | 0,0022381 | 0,0002094 | 0,0000748 | 0,0075368 | 0,0037641 | 2 | 0,0001423 |
| 08/08 | 0,992270 | 130 | 115 | 0,0000515 | 0,0000184 | 0,0018537 | 0,0014027 | 0,0001665 | 0,0000595 | 0,0059940 | 0,0029935 | 2 | 0,0001149 |
| 09/08 | 1,002603 | 136 | 121 | 0,0000821 | 0,0000293 | 0,0029236 | 0,0022157 | 0,0003328 | 0,0001189 | 0,0118565 | 0,0059306 | 2 | 0,0002318 |
| 10/08 | 0,994493 | 128 | 117 | 0,0000667 | 0,0000238 | 0,0023954 | 0,0018132 | 0,0001429 | 0,0000510 | 0,0051309 | 0,0025633 | 2 | 0,0000954 |
| 11/08 | 0,992017 | 118 | 104 | 0,0000842 | 0,0000301 | 0,0030309 | 0,0022933 | 0,0001962 | 0,0000701 | 0,0070644 | 0,0035279 | 2 | 0,0001322 |
| 01/09 | 0,994216 | 148 | 131 | 0,0000830 | 0,0000297 | 0,0029832 | 0,0022580 | 0,0001551 | 0,0000554 | 0,0055712 | 0,0027832 | 2 | 0,0001015 |
| 02/09 | 0,992251 | 104 | 88 | 0,0000947 | 0,0000338 | 0,0034097 | 0,0025801 | 0,0002846 | 0,0001017 | 0,0102451 | 0,0051165 | 2 | 0,0001956 |
| 03/09 | 0,991875 | 126 | 108 | 0,0001271 | 0,0000454 | 0,0045777 | 0,0034637 | 0,0002067 | 0,0000738 | 0,0074421 | 0,0037165 | 2 | 0,0001316 |
| 04/09 | 0,993654 | 134 | 114 | 0,0001166 | 0,0000416 | 0,0041899 | 0,0031711 | 0,0002043 | 0,0000730 | 0,0073417 | 0,0036673 | 2 | 0,0001322 |
| 05/09 | 1,011035 | 128 | 104 | 0,0002388 | 0,0000853 | 0,0084361 | 0,0064016 | 0,0003554 | 0,0001269 | 0,0125542 | 0,0062875 | 2 | 0,0002211 |
| 06/09 | 0,992104 | 116 | 106 | 0,0001005 | 0,0000359 | 0,0036178 | 0,0027375 | 0,0003169 | 0,0001132 | 0,0114088 | 0,0056976 | 2 | 0,0002184 |
| 07/09 | 0,992720 | 144 | 140 | 0,0001579 | 0,0000564 | 0,0056815 | 0,0042995 | 0,0002916 | 0,0001042 | 0,0104923 | 0,0052404 | 2 | 0,0001905 |
| 08/09 | 0,993139 | 110 | 102 | 0,0001175 | 0,0000420 | 0,0042242 | 0,0031969 | 0,0003603 | 0,0001287 | 0,0129577 | 0,0064721 | 2 | 0,0002479 |
| 09/09 | 1,005276 | 112 | 108 | 0,0001100 | 0,0000393 | 0,0039070 | 0,0029622 | 0,0003522 | 0,0001258 | 0,0125134 | 0,0062617 | 2 | 0,0002429 |
| 10/09 | 0,992912 | 122 | 111 | 0,0000705 | 0,0000252 | 0,0025365 | 0,0019195 | 0,0002122 | 0,0000758 | 0,0076315 | 0,0038117 | 2 | 0,0001458 |
| 11/09 | 0,994031 | 128 | 118 | 0,0000718 | 0,0000256 | 0,0025784 | 0,0019516 | 0,0001639 | 0,0000585 | 0,0058883 | 0,0029415 | 2 | 0,0001102 |
| 01/10 | 0,994752 | 144 | 136 | 0,0000773 | 0,0000276 | 0,0027765 | 0,0021017 | 0,0001787 | 0,0000638 | 0,0064144 | 0,0032046 | 2 | 0,0001203 |
| 02/10 | 0,993181 | 108 | 98 | 0,0001471 | 0,0000525 | 0,0052893 | 0,0040029 | 0,0001693 | 0,0000605 | 0,0060884 | 0,0030410 | 2 | 0,0000945 |
| 03/10 | 0,992665 | 140 | 127 | 0,0001714 | 0,0000612 | 0,0061683 | 0,0046678 | 0,0002378 | 0,0000849 | 0,0085559 | 0,0042732 | 2 | 0,0001447 |

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|----------|-----|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|-----------|
| 04/10 | 0,995502 | 142 | 128 | 0,0001175 | 0,0000419 | 0,0042138 | 0,0031901 | 0,0002320 | 0,0000829 | 0,0083248 | 0,0041596 | 2 | 0,0001532 |
| 05/10 | 1,002851 | 130 | 119 | 0,0001195 | 0,0000427 | 0,0042555 | 0,0032253 | 0,0002971 | 0,0001061 | 0,0105815 | 0,0052930 | 2 | 0,0002014 |
| 06/10 | 0,992607 | 106 | 99 | 0,0001228 | 0,0000438 | 0,0044172 | 0,0033427 | 0,0002226 | 0,0000795 | 0,0080092 | 0,0040001 | 2 | 0,0001449 |
| 07/10 | 0,992871 | 160 | 150 | 0,0001438 | 0,0000513 | 0,0051712 | 0,0039134 | 0,0003732 | 0,0001333 | 0,0134258 | 0,0067057 | 2 | 0,0002539 |
| 08/10 | 0,993235 | 104 | 93 | 0,0000895 | 0,0000320 | 0,0032182 | 0,0024356 | 0,0002458 | 0,0000878 | 0,0088399 | 0,0044154 | 2 | 0,0001680 |
| 09/10 | 1,012328 | 112 | 105 | 0,0000870 | 0,0000311 | 0,0030692 | 0,0023295 | 0,0003395 | 0,0001213 | 0,0119781 | 0,0060001 | 2 | 0,0002361 |
| 10/10 | 0,992308 | 128 | 115 | 0,0000606 | 0,0000216 | 0,0021811 | 0,0016504 | 0,0001635 | 0,0000584 | 0,0058845 | 0,0029388 | 2 | 0,0001116 |
| 11/10 | 0,994683 | 120 | 108 | 0,0001127 | 0,0000402 | 0,0040450 | 0,0030620 | 0,0001597 | 0,0000570 | 0,0057339 | 0,0028647 | 2 | 0,0000979 |

*Esemplare certificato conforme
Izmir, il 22 giugno 2012
Il Direttore Generale dell'OIV
Secretario dell'Assemblea Generale*

Federico CASTELLUCCI

Tabella 3: Confronto dei risultati tra bilancia idrostatica (HB) e densimetro elettronico (DE)

| Massa volumica – Bilancia idrostatica | | | | Massa volumica - Risonatore di flessione | | | | Confronto |
|---------------------------------------|--------------|---------------|--------------------|--|------------------------|---------------|--------------------|------------------------|
| Campione | Valore medio | Valori totali | Valori selezionati | Campione | Valore medio | Valori totali | Valori selezionati | $\Delta(\text{Bi-DE})$ |
| 01/08 | 0,995491 | 130 | 120 | 01/08 | 0,995504 | 114 | 108 | -0,000013 |
| 02/08 | 1,011475 | 146 | 125 | 02/08 | 1,011493 | 132 | 125 | -0,000018 |
| 03/08 | 0,992473 | 174 | 161 | 03/08 | 0,992491 | 138 | 118 | -0,000018 |
| 04/08 | 0,993147 | 172 | 155 | 04/08 | 0,993129 | 132 | 120 | 0,000018 |
| 05/08 | 1,004836 | 150 | 138 | 05/08 | 1,004892 | 136 | 116 | -0,000056 |
| 06/08 | 0,993992 | 152 | 136 | 06/08 | 0,994063 | 142 | 123 | -0,000071 |
| 07/08 | 0,992447 | 162 | 150 | 07/08 | 0,992498 | 136 | 125 | -0,000051 |
| 08/08 | 0,992210 | 162 | 151 | 08/08 | 0,992270 | 130 | 115 | -0,000060 |
| 09/08 | 1,002600 | 148 | 131 | 09/08 | 1,002603 | 136 | 121 | -0,000003 |
| 10/08 | 0,994482 | 174 | 152 | 10/08 | 0,994493 | 128 | 117 | -0,000011 |
| 11/08 | 0,992010 | 136 | 125 | 11/08 | 0,992017 | 118 | 104 | -0,000007 |
| 01/09 | 0,994184 | 174 | 152 | 01/09 | 0,994216 | 148 | 131 | -0,000031 |
| 02/09 | 0,992266 | 118 | 101 | 02/09 | 0,992251 | 104 | 88 | 0,000015 |
| 03/09 | 0,991886 | 164 | 135 | 03/09 | 0,991875 | 126 | 108 | 0,000011 |
| 04/09 | 0,993632 | 180 | 150 | 04/09 | 0,993654 | 134 | 114 | -0,000022 |
| 05/09 | 1,011061 | 116 | 100 | 05/09 | 1,011035 | 128 | 104 | 0,000026 |
| 06/09 | 0,992063 | 114 | 105 | 06/09 | 0,992104 | 116 | 106 | -0,000041 |
| 07/09 | 0,992708 | 172 | 155 | 07/09 | 0,992720 | 144 | 140 | -0,000012 |
| 08/09 | 0,993064 | 136 | 127 | 08/09 | 0,993139 | 110 | 102 | -0,000075 |
| 09/09 | 1,005285 | 118 | 110 | 09/09 | 1,005276 | 112 | 108 | 0,000009 |
| 10/09 | 0,992905 | 150 | 132 | 10/09 | 0,992912 | 122 | 111 | -0,000008 |
| 11/09 | 0,994016 | 142 | 127 | 11/09 | 0,994031 | 128 | 118 | -0,000015 |
| 01/10 | 0,994734 | 170 | 152 | 01/10 | 0,994752 | 144 | 136 | -0,000018 |
| 02/10 | 0,993177 | 120 | 110 | 02/10 | 0,993181 | 108 | 98 | -0,000005 |
| 03/10 | 0,992799 | 148 | 136 | 03/10 | 0,992665 | 140 | 127 | 0,000134 |
| 04/10 | 0,995420 | 172 | 157 | 04/10 | 0,995502 | 142 | 128 | -0,000082 |
| 05/10 | 1,002963 | 120 | 108 | 05/10 | 1,002851 | 130 | 119 | 0,000112 |
| 06/10 | 0,992546 | 120 | 113 | 06/10 | 0,992607 | 106 | 99 | -0,000061 |
| 07/10 | 0,992831 | 174 | 152 | 07/10 | 0,992871 | 160 | 150 | -0,000040 |
| 08/10 | 0,993184 | 144 | 130 | 08/10 | 0,993235 | 104 | 93 | -0,000052 |
| 09/10 | 1,012293 | 114 | 103 | 09/10 | 1,012328 | 112 | 105 | -0,000035 |
| 10/10 | 0,992289 | 154 | 136 | 10/10 | 0,992308 | 128 | 115 | -0,000019 |
| 11/10 | 0,994649 | 130 | 112 | 11/10 | 0,994683 | 120 | 108 | -0,000035 |
| | | | | media | $\Delta(\text{Bi-DE})$ | | -0,0000162 | |
| | | | | Dev. stand. | $\Delta(\text{Bi-DE})$ | | 0,0000447 | |

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI

Tabella 4: Parametri di precisione

| | <i>Bilancia idrostatica (HB)</i> | <i>Densimetria elettronica (DE)</i> |
|--------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| N. di valori selezionati | 4347 | 3800 |
| min | 0,99189 | 0,99187 |
| max | 1,01229 | 1,01233 |
| R | 0,00067 | 0,00025 |
| sR | 0,00024 | 0,000091 |
| R% | 0,067 | 0,025 |
| r | 0,00025 | 0,00011 |
| sr | 0,000090 | 0,000038 |
| r% | 0,025 | 0,011 |

Esemplare certificato conforme

Izmir, il 22 giugno 2012

Il Direttore Generale dell'OIV

Secretario dell'Assemblea Generale

Federico CASTELLUCCI