

**REGLAMENTO (CE) Nº 2870/2000 DE LA COMISIÓN**  
**de 19 de diciembre de 2000**  
**que establece métodos comunitarios de referencia para el análisis de las bebidas espirituosas**

LA COMISIÓN DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS,

Visto el Tratado constitutivo de la Comunidad Europea,

Visto el Reglamento (CEE) nº 1576/89 del Consejo, de 29 de mayo de 1989, por el que se establecen las normas generales relativas a la definición, designación y presentación de las bebidas espirituosas <sup>(1)</sup>, cuya última modificación la constituye el Acta de adhesión de Austria, de Finlandia y de Suecia, y, en particular, el apartado 8 de su artículo 4,

Considerando lo siguiente:

- (1) El apartado 8 del artículo 4 del Reglamento (CEE) nº 1576/89 dispone la aprobación de métodos de análisis de las bebidas espirituosas. Cuando se efectúe cualquier tipo de control oficial o en caso de litigio, es preciso utilizar métodos de referencia que garanticen el cumplimiento del Reglamento (CEE) nº 1576/89 y del Reglamento (CEE) nº 1014/90 de la Comisión, de 24 de abril de 1990, por el que se establecen las disposiciones de aplicación para la definición, designación y presentación de las bebidas espirituosas <sup>(2)</sup>, cuya última modificación la constituye el Reglamento (CE) nº 2140/98 <sup>(3)</sup>.
- (2) En la medida de lo posible, como métodos comunitarios de referencia para el análisis convendría adoptar y definir métodos que gocen de reconocimiento general.
- (3) Para tener en cuenta los progresos científicos y las diferencias de equipamiento de los laboratorios oficiales, es conveniente permitir, bajo la responsabilidad del jefe de laboratorio correspondiente, la aplicación de métodos basados en otros principios de medición que los métodos de referencia descritos en el anexo del presente Reglamento, cuando esos métodos ofrezcan suficientes garantías de resultados y respondan a los criterios establecidos en el anexo de la Directiva 85/591/CEE del Consejo, de 20 de diciembre de 1985, referente a la introducción de modos de toma de muestras y de métodos de análisis comunitarios para el control de los productos destinados a la alimentación humana <sup>(4)</sup>, y pueda demostrarse que la exactitud, la repetibilidad y la reproducibilidad de los resultados obtenidos con estos métodos oscilan dentro de los límites de los resultados obtenidos mediante los métodos de referencia descritos en el presente Reglamento. Cuando se cumpla esta condición, cabe permitir la aplicación de otros métodos de análisis. No obstante, es necesario precisar que en

caso de litigio estos otros métodos no pueden sustituir a los de referencia.

- (4) Las medidas previstas en el presente Reglamento se ajustan al dictamen del Comité de aplicación de bebidas espirituosas.

HA ADOPTADO EL PRESENTE REGLAMENTO:

*Artículo 1*

En el anexo del presente Reglamento figuran los métodos comunitarios de referencia aplicables al análisis de las bebidas espirituosas para garantizar el cumplimiento de lo dispuesto en los Reglamentos (CEE) nº 1576/89 y (CEE) nº 1014/90:

- con ocasión de todo tipo de controles oficiales, o
- en caso de cualquier litigio.

*Artículo 2*

No obstante lo dispuesto en el primer guión del artículo 1, se admitirá la aplicación de otros métodos de análisis, bajo la responsabilidad del director de laboratorio, a condición de que la exactitud y la precisión (repetibilidad y reproducibilidad) de estos métodos sean por lo menos equivalentes a las de los métodos de análisis de referencia correspondientes, que figuran en el anexo.

*Artículo 3*

Cuando no haya establecidos métodos de análisis comunitarios de referencia para la detección y cuantificación de sustancias contenidas en una bebida espirituosa determinada, serán aplicables:

- a) métodos de análisis validados con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos que se ajusten concretamente a los criterios establecidos en el anexo de la Directiva 85/591/CEE;
- b) métodos de análisis conformes a las normas recomendadas por la Organización Internacional de Normalización (ISO);
- c) métodos de análisis reconocidos por la asamblea general de la Oficina Internacional de la Viña y el Vino (OIV) y publicados por esa Oficina; o
- d) a falta de un método de los indicados en las letras a), b) y c), y en razón de su exactitud, repetibilidad y reproducibilidad:
  - un método de análisis admitido por el Estado miembro interesado, o
  - en caso necesario, cualquier otro método de análisis adecuado.

<sup>(1)</sup> DO L 160 de 12.6.1989, p. 1.

<sup>(2)</sup> DO L 105 de 25.4.1990, p. 9.

<sup>(3)</sup> DO L 270 de 7.10.1998, p. 9.

<sup>(4)</sup> DO L 372 de 31.12.1985, p. 50.

*Artículo 4*

A efectos del presente Reglamento, se entenderá por:

- a) «límite de repetibilidad»: el valor en el cual o por debajo del cual cabe encontrar, con una probabilidad del 95 %, la diferencia absoluta entre dos resultados obtenidos en condiciones de repetibilidad (mismo operario, mismo aparato, mismo laboratorio y un breve intervalo de tiempo) (ISO 3534-1);
- b) «límite de reproducibilidad»: el valor en el cual o por debajo del cual cabe encontrar, con una probabilidad del 95 %, la diferencia absoluta entre dos resultados obtenidos en condi-

ciones de reproducibilidad (diferentes operarios, diferentes aparatos y diferentes laboratorios) (ISO 3534-1);

- c) «exactitud»: el grado de coincidencia entre el resultado anunciado y el valor de referencia reconocido (ISO 3534-1).

*Artículo 5*

El presente Reglamento entrará en vigor el séptimo día siguiente al de su publicación en el *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.

Será aplicable a partir del 1 de enero de 2001.

El presente Reglamento será obligatorio en todos sus elementos y directamente aplicable en cada Estado miembro.

Hecho en Bruselas, el 19 de diciembre de 2000.

*Por la Comisión*  
Franz FISCHLER  
*Miembro de la Comisión*

## ANEXO

**DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DE REFERENCIA**

- I. Determinación del grado alcohólico volumétrico
    - Apéndice I. Preparación del destilado
    - Apéndice II. Medida de la densidad absoluta del destilado
      - Método A: picnometría
      - Método B: densimetría electrónica
      - Método C: densimetría
  - II. Determinación del extracto seco total (por gravimetría)
  - III. Determinación de las sustancias volátiles y del metanol
    - III.1 Observaciones generales
    - III.2 Congéneres volátiles: aldehídos, alcoholes superiores, acetato de etilo y metanol (cromatografía de gases)
    - III.3 Acidez volátil (p.m.)
  - IV. Ácido cianhídrico (p.m.)
  - V. Anetol (p.m.)
  - VI. Ácido glicirrónico (p.m.)
  - VII. Chalconas (p.m.)
  - VIII. Azúcares totales (p.m.)
  - IX. Yema de huevo (p.m.)
-

## I. DETERMINACIÓN DEL GRADO ALCOHÓLICO VOLUMÉTRICO DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS

### Introducción

El método de referencia incluye dos apéndices:

Apéndice I. Preparación del destilado

Apéndice II. Medida de la densidad absoluta del destilado

#### 1. **Ámbito de aplicación**

El método es adecuado para la determinación del grado alcohólico volumétrico real de las bebidas espirituosas.

#### 2. **Referencias normativas**

ISO 3696:1987: Agua para fines analíticos — Especificaciones y métodos de ensayo.

#### 3. **Términos y definiciones**

##### 3.1. *Temperatura de referencia*

La temperatura de referencia para la determinación del grado alcohólico volumétrico, densidad absoluta y densidad relativa de las bebidas espirituosas queda fijada en 20 °C.

Nota 1: La expresión «a t °C» queda reservada para todas las determinaciones (de densidad absoluta o grado alcohólico volumétrico) realizadas a una temperatura distinta a la de referencia (20 °C).

##### 3.2. *Densidad absoluta*

La densidad absoluta (o masa volúmica) es la masa por unidad de volumen en vacío de una bebida espirituosa a 20 °C. Se expresa en kilogramos por metro cúbico y su símbolo es  $\rho_{20}$  o  $\rho_{20}$ .

##### 3.3. *Densidad relativa*

La densidad relativa es la relación, expresada como número decimal, entre la densidad absoluta de la bebida espirituosa a 20 °C y la densidad absoluta del agua a la misma temperatura. Su símbolo es  $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$  o  $d_{20/20}$ , o simplemente  $d$  cuando no haya confusión posible. En los certificados de análisis, la característica estudiada deberá especificarse exclusivamente mediante los símbolos definidos anteriormente.

Nota 2: Es posible obtener la densidad relativa a partir de la densidad absoluta  $\rho_{20}$  a 20 °C:

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

donde 998,203 es la densidad absoluta del agua a 20 °C.

##### 3.4. *Grado alcohólico volumétrico real*

El grado alcohólico volumétrico real de las bebidas espirituosas es igual al número de litros de alcohol etílico contenidos en un hectolitro de una mezcla hidroalcohólica que tenga la misma densidad absoluta que el alcohol o la bebida espirituosa después de destilados. Los valores de referencia del grado alcohólico volumétrico (% vol) a 20 °C en función de la densidad absoluta a 20 °C de las mezclas hidroalcohólicas que deben utilizarse son los que figuran en la tabla internacional adoptada por la Organización Internacional de Metrología Legal en su recomendación n° 22.

La ecuación general que relaciona el grado alcohólico volumétrico y la densidad absoluta de las mezclas hidroalcohólicas a una temperatura determinada es la que figura en la página 40 del capítulo 3, «Grado alcohólico volumétrico» del anexo del Reglamento (CEE) n° 2676/90 de la Comisión (DO L 272 de 3.10.1990, p. 1) o en el Manual de métodos de análisis de la OIV (1994), (p. 17).

Nota 3: En el caso de los licores y cremas cuyo volumen resulte muy difícil medir con exactitud, la muestra deberá ser pesada, y se calculará previamente el grado alcohólico másico.

Fórmula de conversión:

$$\text{grado alcohólico volumétrico (\% vol)} = \frac{\text{GAM (\% masa)} \times \rho_{20} \text{ (muestra)}}{\rho_{20} \text{ (alcohol)}}$$

donde GAM = grado alcohólico másico,

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

#### 4. **Principio**

Tras la destilación, el grado alcohólico volumétrico del destilado se determina por picnometría, densimetría electrónica o densimetría por balanza hidrostática.

## APÉNDICE I. PREPARACIÓN DEL DESTILADO

**1. Ámbito de aplicación**

El método es adecuado para la preparación de destilados con objeto de determinar el grado alcohólico volumétrico real de las bebidas espirituosas.

**2. Principio**

Las bebidas espirituosas se destilan con la finalidad de separar el extracto (sustancias que no pueden destilarse) del alcohol etílico y otros compuestos volátiles.

**3. Reactivos y materiales**

3.1. Gránulos reguladores de la ebullición.

3.2. Agente antiespumante en forma concentrada (para los licores de tipo crema).

**4. Aparatos y equipo**

Aparatos de laboratorio habituales y, en particular, los siguientes:

4.1. Baño de agua que pueda mantenerse a una temperatura de 10 a 15 °C.

Baño de agua que pueda mantenerse a una temperatura de 20 °C ( $\pm 0,2$  °C).

4.2. Matraces aforados de clase A, de 100 y 200 ml de capacidad, verificada con una precisión de  $\pm 0,1$  y  $0,15$  %, respectivamente.

4.3. Aparato de destilación:

4.3.1. Requisitos generales

El aparato de destilación utilizado debe presentar las características siguientes:

- un número de conexiones limitado al estrictamente necesario de forma que se garantice la estanqueidad del sistema,
- un dispositivo que impida el arrastre por el vapor del líquido en ebullición y regule el flujo de destilación de los vapores con alto grado alcohólico,
- condensación rápida y total de los vapores alcohólicos,
- recepción de las primeras fracciones de destilación en medio acuoso.

La fuente de calor debe utilizarse con un difusor adecuado para impedir que el calor altere el extracto.

4.3.2. El aparato de destilación descrito a modo de ejemplo (figura 1) se compone de los elementos siguientes:

- matraz de fondo redondo de un litro, con esmerilado normalizado,
- columna rectificadora de 20 cm de altura como mínimo (del tipo de Vigreux, por ejemplo),
- tubo de conexión acodado provisto en su parte recta de un condensador de bordes rectos de unos 10 cm de largo (de tipo West),
- refrigerante de serpentín de 40 cm de largo,
- tubo alargado que permita conducir el destilado hasta el fondo del matraz aforado receptor, que contendrá una pequeña cantidad de agua.

Nota: El aparato descrito más arriba está previsto para una muestra de al menos 200 ml. No obstante, es posible destilar una muestra más pequeña (100 ml) utilizando un matraz menor, siempre que se emplee un dispositivo antisalpicaduras u otro sistema que impida el efecto de arrastre.

**5. Conservación de las muestras para el ensayo**

Antes de los análisis, las muestras deben estar almacenadas a temperatura ambiente.

**6. Procedimiento**

Observación preliminar:

También podrá emplearse el procedimiento de destilación publicado por la UIQPA (1968).

6.1. Comprobación del aparato de destilación

El aparato empleado deberá reunir las condiciones siguientes:

La destilación de 200 ml de una solución hidroalcohólica con una concentración conocida cercana al 50 % vol no deberá producir una pérdida de alcohol superior al 0,1 % vol.

- 6.2. Bebidas espirituosas con un grado alcohólico inferior al 50 % vol.
- Poner 200 ml de la bebida espirituosa en un matraz aforado.
- Anotar la temperatura de este líquido o mantenerlo a la temperatura de referencia (20 °C).
- Introducir la muestra en el matraz de fondo redondo del aparato de destilación y aclarar tres veces el matraz aforado con aproximadamente 20 ml de agua destilada cada vez. Añadir los líquidos de lavado al contenido del matraz de destilación.
- Nota: Esta dilución con 60 ml es suficiente en el caso de las bebidas espirituosas que contengan menos de 250 g de extracto seco por litro. En caso contrario, para evitar las pirólisis, es preciso que el volumen de los líquidos de lavado sea como mínimo de 70 ml si el extracto seco es de 300 g/l, de 85 ml si el extracto seco es de 400 g/l y de 100 ml si el extracto seco es de 500 g/l (algunos licores o cremas de frutas). Ajustar estos volúmenes de forma proporcional en caso de que sean diferentes los volúmenes de las muestras.
- Añadir algunos gránulos reguladores de la ebullición (3.1) (y un antiespumante para los licores de tipo crema).
- Poner 20 ml de agua destilada en el matraz aforado original de 200 ml que se utilizará para recoger el destilado. A continuación, colocar el matraz en un baño de agua fría (4.1) (entre 10 °C y 15 °C en el caso de las bebidas espirituosas anisadas).
- Destilar, evitando el efecto de arrastre y la carbonización, agitando de vez en cuando el contenido del matraz, hasta que el nivel del destilado se sitúe a unos pocos milímetros por debajo del enrase del matraz aforado.
- Dejar el destilado hasta que alcance una temperatura igual a la del líquido inicial, con una aproximación de  $\pm 0,5$  °C, enrasar a continuación con agua destilada y mezclar cuidadosamente.
- Este destilado se utiliza para determinar el grado alcohólico volumétrico (apéndice II).
- 6.3. Bebidas espirituosas con un grado alcohólico superior al 50 % vol.
- Medir 100 ml de la bebida espirituosa con un matraz aforado de 100 ml e introducirlos en el matraz de fondo redondo del aparato de destilación.
- Aclarar el matraz aforado varias veces con agua destilada y añadir los líquidos de lavado al contenido del matraz de fondo redondo de destilación. Utilizar el agua suficiente para que el contenido del matraz sea aproximadamente de 230 ml.
- Poner 20 ml de agua destilada en un matraz aforado de 200 ml, que se utilizará para recoger el destilado. A continuación, colocar el matraz en un baño de agua fría (4.1) (entre 10 y 15 °C en el caso de las bebidas espirituosas anisadas).
- Destilar, agitando de vez en cuando el contenido del matraz, hasta que el nivel del destilado se sitúe a unos pocos milímetros por debajo del enrase del matraz aforado de 200 ml.
- Dejar el destilado hasta que alcance una temperatura igual a la del líquido inicial, con una aproximación de 0,5 °C, enrasar a continuación con agua destilada y mezclar cuidadosamente.
- Este destilado se utiliza para determinar el grado alcohólico volumétrico (apéndice II).
- Nota: El grado alcohólico volumétrico de la bebida espirituosa es el doble que el del destilado.

## APÉNDICE II. MEDIDA DE LA DENSIDAD ABSOLUTA DEL DESTILADO

**MÉTODO A: DETERMINACIÓN DEL GRADO ALCOHÓLICO VOLUMÉTRICO REAL DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR PICNOMETRÍA****A.1. Principio**

El grado alcohólico volumétrico se obtiene midiendo por picnometría la densidad absoluta del destilado.

**A.2. Reactivos y materiales**

Durante el análisis, salvo si se especifica lo contrario, deben utilizarse únicamente reactivos de grado analítico y agua de grado por lo menos 3, según se definen en la norma ISO 3696:1987.

**A.2.1. Solución de cloruro de sodio (2 % p/v)**

Para preparar un litro, pesar 20 g de cloruro de sodio y disolver con agua hasta llegar al volumen.

**A.3. Aparatos y equipo**

Aparatos de laboratorio habituales y, en particular, los siguientes:

**A.3.1. Balanza analítica con una sensibilidad de 0,1 mg.****A.3.2. Termómetro esmerilado, graduado en décimas de grado de 10 a 30 °C. Este termómetro deberá estar certificado o contrastado con un termómetro certificado.****A.3.3. Picnómetro de vidrio pírex, de una capacidad aproximada de 100 ml, con un termómetro móvil esmerilado (A.3.2). Este picnómetro incorpora un tubo lateral de 25 mm de longitud y 1 mm (como máximo) de diámetro interior, terminado en una parte cónica esmerilada. También pueden utilizarse, si se considera apropiado, los picnómetros descritos en la norma ISO 3507, como por ejemplo el de 50 ml.****A.3.4. Un frasco tara del mismo volumen exterior que el picnómetro (con una aproximación inferior a 1 ml) y de masa igual a la del picnómetro lleno de un líquido de densidad absoluta 1,01 (solución de cloruro de sodio, A.2.1).****A.3.5. Un recipiente termostatzado que se ajuste perfectamente al cuerpo del picnómetro.**

Nota 1: El método para determinar las densidades absolutas en vacío de las bebidas espirituosas implica la utilización de una balanza de dos platos, un picnómetro y un frasco tara de idéntico volumen exterior a este último para contrarrestar el efecto del empuje del aire en cualquier momento. Esta técnica sencilla puede efectuarse asimismo con una balanza monoplato, siempre que el frasco tara vuelva a pesarse para controlar las variaciones del empuje del aire en distintos momentos.

**A.4. Procedimiento**

Observaciones preliminares:

El procedimiento para determinar el grado alcohólico que se describe a continuación incluye la utilización de un picnómetro de 100 ml, ya que es el que ofrece los resultados más exactos. No obstante, también es posible emplear un picnómetro más pequeño, por ejemplo de 50 ml.

**A.4.1. Calibración del picnómetro**

La calibración del picnómetro requiere determinar los parámetros siguientes:

- la tara del picnómetro en vacío,
- el volumen del picnómetro a 20 °C,
- la masa del picnómetro lleno de agua a 20 °C.

**A.4.1.1. Calibración con una balanza monoplato:**

Determinar:

- la masa del picnómetro limpio y seco (P),
- la masa del picnómetro lleno de agua a t °C (P1),
- la masa del frasco tara (T0).

**A.4.1.1.1. Pesar el picnómetro limpio y seco (P).**

A.4.1.1.2. Llenar cuidadosamente el picnómetro con agua destilada a temperatura ambiente y colocar el termómetro.

Secar cuidadosamente el picnómetro y colocarlo dentro del recipiente termostatzado. Agitar el recipiente por inversión hasta que el termómetro señale una temperatura constante.

Enrasar exactamente hasta el borde superior del tubo lateral. Leer cuidadosamente la temperatura  $t$  °C y, en caso necesario, corregirla en función de la inexactitud de la escala del termómetro.

Pesar el picnómetro lleno de agua (P1).

A.4.1.1.3. Pesar el frasco tara (T0).

A.4.1.1.4. Cálculo

— Tara del picnómetro vacío = P - m

donde m es la masa del aire que contiene el picnómetro

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

Nota 2: 0,0012 es la densidad absoluta del aire seco a 20 °C y una presión de 760 mm de mercurio.

— Volumen del picnómetro a 20 °C:

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

donde  $F_t$  es el factor para la temperatura  $t$  °C tomado de la tabla 1 del capítulo 1 sobre densidad absoluta y relativa (masa volúmica y densidad relativa) del anexo del Reglamento (CEE) n° 2676/90 (p. 10).

$V_{20^{\circ}\text{C}}$  debe conocerse con una precisión de 0,001 ml.

— Masa del agua en el picnómetro a 20 °C:  $M_{20^{\circ}\text{C}} = V_{20^{\circ}\text{C}} \times 0,998203$

donde 0,998203 es la densidad absoluta del agua a 20 °C.

Nota 3: En caso necesario, puede utilizarse el valor de 0,99715 de la densidad absoluta en el aire y calcularse el grado alcohólico volumétrico en relación con la densidad absoluta correspondiente de las tablas del Servicio de aduanas del Reino Unido; en tal caso, no procederá introducir ninguna corrección por la masa de aire desplazada en el picnómetro.

A.4.1.2. Método de calibración con una balanza de dos platos:

A.4.1.2.1. Colocar el frasco tara en el plato izquierdo de la balanza y el picnómetro limpio, seco y con su tapón receptor en el plato derecho. Equilibrar la balanza colocando en el plato donde se encuentre el picnómetro pesas hasta un total de p gramos.

A.4.1.2.2. Llenar cuidadosamente el picnómetro con agua destilada a temperatura ambiente y colocar el termómetro; secar cuidadosamente el picnómetro y colocarlo dentro del recipiente termostatzado; agitar el recipiente por inversión hasta que el termómetro señale una temperatura constante.

Enrasar exactamente hasta el borde superior del tubo lateral. Secar el tubo lateral y colocar el tapón receptor; leer cuidadosamente la temperatura  $t$  °C y, en caso necesario, corregirla en función de la inexactitud de la escala del termómetro.

Pesar el picnómetro lleno de agua;  $p'$  es el peso en gramos con el que se consigue el equilibrio.

A.4.1.2.3. Cálculo

— Tara del picnómetro vacío = p + m

donde m es la masa del aire que contiene el picnómetro

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

— Volumen del picnómetro a 20 °C:

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

donde  $F_t$  es el factor para la temperatura  $t$  °C tomado de la tabla 1 del capítulo 1 sobre densidad absoluta y relativa (masa volúmica y densidad relativa) del anexo del Reglamento (CEE) n° 2676/90 (p. 10).

$V_{20^{\circ}\text{C}}$  debe conocerse con una precisión de 0,001 ml.

— Masa del agua en el picnómetro a 20 °C:

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

donde 0,998203 es la densidad absoluta del agua a 20 °C.

## A.4.2. Determinación del grado alcohólico de la muestra

## A.4.2.1. Utilización de una balanza monoplato.

A.4.2.1.1. Pesar el frasco tara, con lo que se obtiene el peso T1.

A.4.2.1.2. Pesar el picnómetro con el destilado preparado (véase el apéndice I); P2 es su peso a t °C.

## A.4.2.1.3. Cálculo

$$\text{— } dT = T1 - T0$$

$$\text{— Masa del picnómetro vacío en el momento de la medición} \\ = P - m + dT$$

$$\text{— Masa del líquido en el picnómetro a } t \text{ °C} \\ = P2 - (P - m + dT)$$

$$\text{— Densidad absoluta a } t \text{ °C en g/ml}$$

$$\text{— } \rho_{t \text{ °C}} = [P2 - (P - m + dT)]/V_{20 \text{ °C}}$$

— Expresar la densidad absoluta a t °C en kilogramos por m<sup>3</sup> multiplicando ( $\rho_{t \text{ °C}}$  por 1 000, con lo que se obtiene el valor  $\rho_t$ .

— Pasar  $\rho_t$  a  $\rho_{20}$  con arreglo a la tabla de densidades absolutas  $\rho_t$  de las mezclas hidroalcohólicas [tabla II del anexo II del Manual de métodos de análisis de la OIV (1994), pp. 17-29].

En la tabla, buscar, en la línea horizontal que corresponde a la temperatura entera T que sea inmediatamente inferior a t °C, la densidad absoluta más pequeña superior a  $\rho_t$ . Utilizar la diferencia tabular que figura por debajo de esa densidad absoluta para calcular la densidad absoluta  $\rho_t$  de la bebida espirituosa a la temperatura entera T.

— Mediante la línea que corresponde a esa temperatura entera, calcular la diferencia entre la densidad absoluta  $\rho'$  de la tabla inmediatamente superior a  $\rho_t$  y la densidad absoluta calculada  $\rho_t$ . Dividir la diferencia por la diferencia tabular que figura a la derecha de la densidad absoluta  $\rho'$ . El cociente representa la parte decimal del grado alcohólico, cuya parte entera viene indicada en la zona superior de la columna en la que figura la densidad absoluta  $\rho'$  (este grado alcohólico se denomina Dt).

Nota 4: Otra posibilidad es mantener el picnómetro en un baño de agua a 20 °C ( $\pm 0,2 \text{ °C}$ ) al enrasar.

## A.4.2.1.4. Resultado

Utilizando la densidad absoluta  $\rho_{20}$ , calcular el grado alcohólico volumétrico real mediante las tablas de grado alcohólico indicadas a continuación:

La tabla que indica el valor del grado alcohólico volumétrico (% vol) a 20 °C en función de la densidad absoluta a 20 °C de las mezclas hidroalcohólicas es la tabla internacional adoptada por la Organización Internacional de Metrología en su recomendación n° 22.

## A.4.2.2. Utilización de una balanza monoplato.

A.4.2.2.1. Pesar el picnómetro con el destilado preparado (véase el apéndice I); p'' es su peso a t °C.

## A.4.2.2.2. Cálculo

$$\text{— Masa del líquido en el picnómetro a } t \text{ °C} \\ = p + m - p''$$

$$\text{— Densidad absoluta a } t \text{ °C en g/ml}$$

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

— Expresar la densidad absoluta a t °C en kilogramos por m<sup>3</sup> y proceder a la corrección de la temperatura para calcular el grado alcohólico a 20 °C según lo indicado anteriormente para la balanza monoplato.

A.5. **Características del método (precisión)**

## A.5.1. Resultados estadísticos del estudio interlaboratorios

Los datos que se presentan a continuación se obtuvieron mediante un estudio internacional del método llevado a cabo con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos [1] [2].

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	20
Número de muestras	6

Muestras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	19	20	17	19	19	17
Número de valores anómalos (laboratorios)	1	—	2	1	1	3
Número de resultados aceptados	38	40	34	38	38	34
Valor medio ( $\bar{x}$ ) % vol	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_p$ ) % vol	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_p$ ) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Límite de repetibilidad (r) % vol	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) % vol	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Límite de reproducibilidad (R) % vol	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Tipos de muestras:

A Licor de frutas; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

B Brandy; duplicados ciegos.

C Whisky; duplicados ciegos.

D Grappa; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Aquavit; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

F Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

## MÉTODO B: DETERMINACIÓN DEL GRADO ALCOHÓLICO VOLUMÉTRICO REAL DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR DENSIMETRÍA ELECTRÓNICA (BASADO EN LA FRECUENCIA DE LA OSCILACIÓN DE RESONANCIA DE UNA MUESTRA EN UNA CÉLULA OSCILANTE)

### B.1. Principio

La densidad absoluta del líquido se determina mediante la medición electrónica del período de oscilación de un tubo vibratorio en U. Para efectuar este tipo de medición, la muestra se introduce en el sistema oscilante (tubo en U) cuya frecuencia de oscilación específica se ve consiguientemente modificada por la masa añadida.

### B.2. Reactivos y materiales

Durante el análisis, salvo si se especifica lo contrario, deben utilizarse únicamente reactivos de grado analítico y agua de grado por lo menos 3, según se definen en la norma ISO 3696:1987.

B.2.1. Acetona (CAS 666-52-4) o alcohol absoluto.

B.2.2. Aire seco.

### B.3. Aparatos y equipo

Aparatos de laboratorio habituales y, en particular, los siguientes:

B.3.1. Densímetro digital

Para efectuar estas mediciones deberá emplearse un densímetro digital capaz de expresar la densidad absoluta en g/ml con una precisión de cinco decimales.

Nota 1: El densímetro deberá colocarse en un soporte perfectamente estable protegido de toda vibración.

B.3.2. Regulación de la temperatura

El funcionamiento del densímetro sólo será válido si la célula de medida se conecta a un dispositivo integrado de regulación térmica que permita obtener una estabilidad de temperatura de al menos  $\pm 0,02$  °C.

Nota 2: La regulación y el control precisos de la temperatura en la célula de medida son sumamente importantes, ya que un error de 0,1 °C puede producir una variación de densidad absoluta del orden de 0,1 kg/m<sup>3</sup>.

B.3.3. Jeringas para inyección de muestras o muestreador automático.

**B.4. Procedimiento****B.4.1. Calibración del densímetro**

Al utilizarse por primera vez, el aparato deberá calibrarse siguiendo las instrucciones de su fabricante. Deberá volverse a calibrar periódicamente y compararse con un patrón de referencia certificado o con una solución de referencia interna del laboratorio ligada a un patrón de referencia certificado.

**B.4.2. Determinación de la densidad absoluta de la muestra**

**B.4.2.1.** En caso necesario y antes de realizar la medida, limpiar la célula con acetona o alcohol absoluto y secarla con aire seco. Lavar la célula con la muestra.

**B.4.2.2.** Inyectar la muestra en la célula (mediante una jeringa o un muestreador automático) hasta que se encuentre completamente llena. Durante la operación de llenado, comprobar que no queda ninguna burbuja de aire. La muestra deberá ser homogénea y no contener ninguna partícula sólida. Toda materia en suspensión deberá eliminarse por filtración antes del análisis.

**B.4.2.3.** Una vez estabilizada la lectura, anotar la densidad absoluta  $\rho_{20}$  o el grado alcohólico indicado por el densímetro.

**B.4.3. Resultado**

Cuando se utilice la densidad absoluta  $\rho_{20}$ , calcular el grado alcohólico volumétrico real mediante las tablas de grado alcohólico que se indican a continuación:

La tabla que indica el valor del grado alcohólico volumétrico (% vol) a 20 °C en función de la densidad absoluta a 20 °C de las mezclas hidroalcohólicas es la tabla internacional adoptada por la Organización Internacional de Metrología en su recomendación n° 22.

**B.5. Características del método (precisión)****B.5.1. Resultados estadísticos del estudio interlaboratorios**

Los datos que se presentan a continuación se obtuvieron mediante un estudio internacional del método llevado a cabo con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos [1] [2].

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	16
Número de muestras	6

Muestras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores	11	13	15	16	14	13
Número de valores anómalos (laboratorios)	2	3	1	—	1	2
Número de resultados aceptados	22	26	30	32	28	26
Valor medio ( $\bar{x}$ ) % vol	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_p$ ) % vol	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_p$ ) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Límite de repetibilidad ( $r$ ) % vol	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) % vol	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) % vol	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Tipos de muestras:

A Licor de frutas; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

B Brandy; duplicados ciegos.

C Whisky; duplicados ciegos.

D Grappa; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Aquavit; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

F Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

**MÉTODO C: DETERMINACIÓN DEL GRADO ALCOHÓLICO VOLUMÉTRICO REAL DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR DENSIMETRÍA CON BALANZA HIDROSTÁTICA****C.1. Principio**

El grado alcohólico de las bebidas espirituosas puede medirse por densimetría, utilizando una balanza hidrostática basada en el principio de Arquímedes, según el cual un cuerpo sumergido en un líquido recibe de ese líquido un empuje vertical hacia arriba igual al peso del líquido desplazado.

**C.2. Reactivos y materiales**

Durante el análisis, salvo si se especifica lo contrario, deben utilizarse únicamente reactivos de grado analítico y agua de grado por lo menos 3, según se definen en la norma ISO 3696:1987.

**C.2.1. Solución de lavado del flotador (hidróxido sódico, 30 % p/v).**

Para preparar 100 ml, pesar 30 g de hidróxido sódico y enrasar con etanol de 96 %.

**C.3. Aparatos y equipo**

Aparatos de laboratorio habituales y, en particular, los siguientes:

**C.3.1. Balanza hidrostática monoplato con una sensibilidad de 1 mg.****C.3.2. Flotador de un volumen mínimo de 20 ml, especialmente adaptado a la balanza, suspendido por un hilo de diámetro inferior o igual a 0,1 mm.****C.3.3. Probeta con una marca de nivel. El flotador deberá poder introducirse por completo en el volumen de la probeta situado por debajo de la marca; la superficie del líquido sólo podrá ser atravesada por el hilo de suspensión. La probeta deberá tener un diámetro interno superior en 6 mm, como mínimo, al del flotador.****C.3.4. Termómetro (o sonda para medir la temperatura) graduado en grados y décimas de grado, de 10 a 40 °C, calibrado con una precisión de 0,05 °C.****C.3.5. Pesas, calibradas por un organismo certificador reconocido.**

Nota 1: También puede utilizarse una balanza de dos platos; el principio se describe en el capítulo 1 sobre densidad absoluta y relativa (masa volúmica y densidad relativa) del anexo del Reglamento (CEE) nº 2676/90 (p. 7).

**C.4. Procedimiento**

Después de cada medición, el flotador y la probeta deberán limpiarse con agua destilada, secarse con papel suave de laboratorio que no deje fibras y aclararse con la solución cuya densidad absoluta se trata de determinar. Las mediciones se realizarán en cuanto el aparato haya alcanzado su estabilidad con objeto de limitar las pérdidas de alcohol por evaporación.

**C.4.1. Calibrado de la balanza**

Aunque las balanzas poseen generalmente un sistema de calibrado interno, la balanza hidrostática debe poder calibrarse con pesas controladas por un organismo certificador oficial.

**C.4.2. Calibración del flotador****C.4.2.1. Llenar la probeta hasta la marca de nivel con agua bidestilada (o de pureza equivalente, por ejemplo agua microfiltrada de conductividad 18,2 MΩ/cm) a una temperatura comprendida entre 15 y 25 °C, pero preferentemente de 20 °C.****C.4.2.2. Sumergir el flotador y el termómetro, agitar, leer la densidad absoluta del líquido en el aparato y, en caso necesario, corregir esta lectura para que coincida con la del agua a la temperatura de la medición.****C.4.3. Control con una solución hidroalcohólica****C.4.3.1. Llenar la probeta hasta la marca de nivel con una solución hidroalcohólica de título conocido a una temperatura comprendida entre 15 y 25 °C pero, preferentemente, de 20 °C.****C.4.3.2. Sumergir el flotador y el termómetro, agitar y leer la densidad absoluta del líquido en el aparato (o el grado alcohólico, si el aparato lo permite). El grado alcohólico determinado de este modo debería ser el mismo que el anterior.**

Nota 2: Esta solución de grado alcohólico conocido también puede servir, en lugar del agua bidestilada, para calibrar el flotador.

- C.4.4. Medición de la densidad absoluta de un destilado (o de su grado alcohólico, si el aparato lo permite)
- C.4.4.1. Verter la muestra en la probeta hasta la marca de nivel.
- C.4.4.2. Sumergir el flotador y el termómetro, agitar y leer la densidad absoluta del líquido en el aparato (o el grado alcohólico, si el aparato lo permite). Anotar la temperatura si la densidad absoluta se mide a  $t$  °C ( $\rho_t$ ).
- C.4.4.3. Pasar  $\rho_t$  a  $\rho_{20}$ , con arreglo a la tabla de densidades absolutas  $\rho_T$  de las mezclas hidroalcohólicas [tabla II del anexo II del Manual de métodos de análisis de la OIV (1994), pp. 17-29].
- C.4.5. Limpieza del flotador y de la probeta
- C.4.5.1. Sumergir el flotador en la solución de lavado contenida en la probeta.
- C.4.5.2. Dejar en remojo durante una hora, haciendo girar el flotador periódicamente.
- C.4.5.3. Aclarar con agua abundante, primero corriente y después destilada.
- C.4.5.4. Secar con papel de laboratorio suave, que no deje fibras.

Esta operación se realizará cuando se utilice el flotador por primera vez y, posteriormente, con la periodicidad necesaria.

C.4.6. Resultado

Utilizando la densidad absoluta  $\rho_{20}$ , calcular el grado alcohólico volumétrico real mediante las tablas de grado alcohólico indicadas a continuación:

La tabla que indica el valor del grado alcohólico volumétrico (% vol) a 20 °C en función de la densidad absoluta a 20 °C de las mezclas hidroalcohólicas es la tabla internacional adoptada por la Organización Internacional de Metrología en su recomendación n° 22.

C.5. **Características del método (precisión)**

C.5.1. Resultados estadísticos del estudio interlaboratorios

Los datos que se presentan a continuación se obtuvieron mediante un estudio internacional del método llevado a cabo con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos [1] [2].

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	12
Número de muestras	6

Muestras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores	12	10	11	12	11	9
Número de valores anómalos (laboratorios)	—	2	1	—	1	2
Número de resultados aceptados	24	20	22	24	22	18
Valor medio ( $\bar{x}$ ) % vol	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) % vol	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Límite de repetibilidad limit ( $r$ ) % vol	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) % vol	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Límite de reproducibilidad (R) % vol	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Tipos de muestras:

A Licor de frutas; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente) (\*).

B Brandy; duplicados ciegos.

C Whisky; duplicados ciegos.

D Grappa; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Aquavit; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

F Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

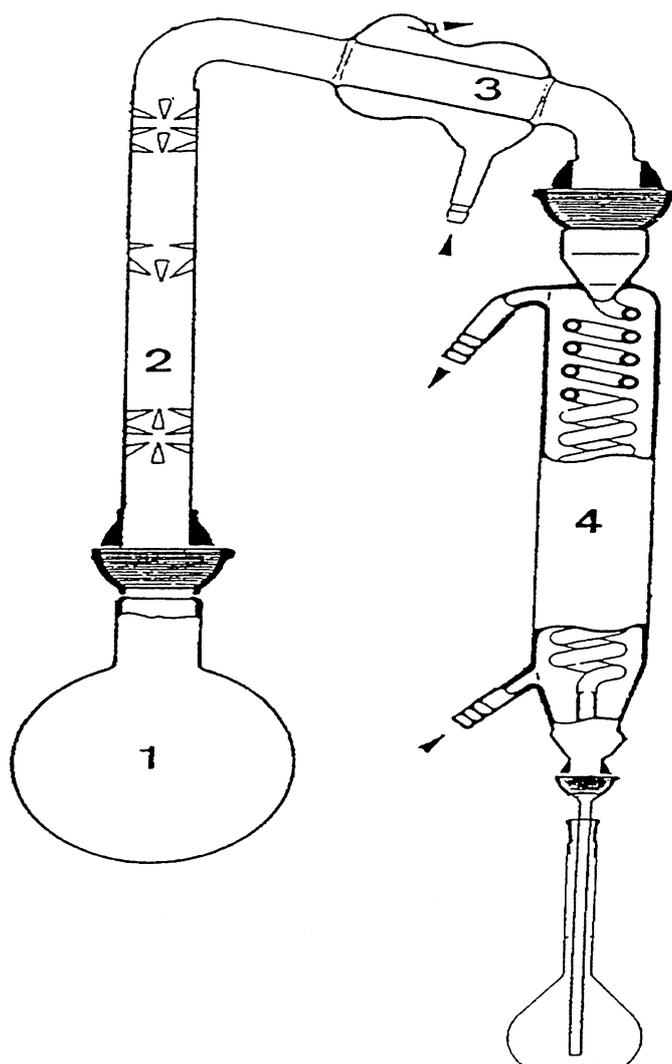


Figura 1: Aparato de destilación para medir el grado alcohólico volumétrico real de las bebidas espirituosas

1. Matraz de fondo redondo de un litro de capacidad con esmerilado esférico normalizado.
2. Columna rectificadora de Vigreux, de 20 cm de altura.
3. Condensador de bordes rectos de West, de 10 cm de largo.
4. Refrigerante de serpentín de 40 cm de largo.

## II. MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL EXTRACTO SECO TOTAL DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR GRAVIMETRÍA

### 1. **Ámbito de aplicación**

El Reglamento (CEE) n° 1576/89 restringe la utilización de este método al aquavit, bebida cuyo extracto seco está limitado a 15 g/l.

### 2. **Referencias normativas**

ISO 3696:1987: Agua para fines analíticos — especificaciones y métodos de ensayo.

### 3. **Definición**

Por extracto seco total (o materia seca total) se entiende el conjunto de sustancias que no se volatilizan en determinadas condiciones físicas.

### 4. **Principio**

Pesada del residuo de evaporación de la bebida espirituosa al baño de agua hirviendo y secado en una estufa.

### 5. **Aparatos y equipo**

5.1. Cápsula cilíndrica de evaporación de fondo plano, de 55 mm de diámetro.

5.2. Baño de agua hirviendo.

5.3. Pipeta de 25 ml de clase A.

5.4. Estufa.

5.5. Desecador.

5.6. Balanza analítica con una precisión de 0,1 mg.

### 6. **Toma de muestras**

Antes de los análisis, las muestras deberán estar almacenadas a temperatura ambiente.

### 7. **Procedimiento**

7.1. Pipetear en una cápsula cilíndrica de evaporación de fondo plano de 55 mm de diámetro, previamente pesada, 25 ml de bebida espirituosa con menos de 15 g/l de materia seca. Durante la primera hora de evaporación, la cápsula deberá colocarse sobre la tapadera de un baño de agua hirviendo a fin de que el líquido no entre en ebullición, lo que podría provocar pérdidas por proyección. Dejar una hora más en contacto directo con el vapor del baño de agua hirviendo.

7.2. Terminar la desecación colocando la cápsula en una estufa a 105 °C + 3 °C durante dos horas. Dejar que la cápsula se enfríe en un desecador y pesar la cápsula y su contenido.

### 8. **Cálculo**

La masa del residuo obtenido multiplicada por 40 es igual al extracto seco contenido en la bebida espirituosa, el cual debe expresarse en g/l, con una precisión de un decimal.

### 9. **Características del método (precisión)**

9.1. Resultados estadísticos del estudio interlaboratorios

Los datos que se presentan a continuación se obtuvieron mediante un estudio internacional del método llevado a cabo con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos [1] [2].

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	10
Número de muestras	4

Muestras	A	B	C	D
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	9	9	8	9
Número de valores anómalos (laboratorios)	1	1	2	—
Número de resultados aceptados	18	18	16	18
Valor medio ( $\bar{x}$ ) g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Límite de repetibilidad ( $r$ ) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes).

C Grappa; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes).

D Aquavit; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes).

### III. DETERMINACIÓN DE LAS SUSTANCIAS VOLÁTILES DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS

#### III.1. CONSIDERACIONES GENERALES

##### 1. DEFINICIONES

El Reglamento (CEE) n° 1576/89 fija los niveles mínimos de compuestos volátiles distintos del etanol y el metanol para una serie de bebidas espirituosas (ron, aguardientes de origen vitícola, aguardientes de frutas, etc.). Por convención y, exclusivamente en el caso de los productos de este tipo, este contenido se considera equivalente a la suma de las concentraciones de:

- 1) ácidos volátiles, expresados en ácido acético,
- 2) aldehídos expresados en etanal, como suma de etanal (acetaldehído) y de la fracción de etanal contenida en 1,1-dietoxietano (acetal),
- 3) los alcoholes superiores siguientes: propan-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol, determinados por separado, y 2-metilbutan-1-ol y 3-metilbutan-1-ol, determinados juntos o por separado,
- 4) acetato de etilo.

Los métodos convencionales que permiten medir los compuestos volátiles son los siguientes:

- los ácidos volátiles se determinan mediante la acidez volátil,
- los aldehídos (etanal y acetal), el acetato de etilo y los alcoholes se determinan por cromatografía de gases (CG).

##### 2. ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES POR CROMATOGRFÍA DE GASES

Los análisis por cromatografía de gases de compuestos volátiles distintos de los anteriormente mencionados pueden resultar especialmente interesantes para determinar tanto el origen de la materia prima utilizada para la destilación como las condiciones en las que ésta se haya realizado.

Algunas bebidas espirituosas contienen otros componentes volátiles, como los compuestos aromáticos, que son característicos de las materias primas utilizadas para obtener el alcohol, del aroma de la bebida espirituosa y de las particularidades de su preparación. Estos compuestos resultan importantes en lo que respecta a la evaluación de las prescripciones del Reglamento (CEE) n° 1576/89.

#### III.2. DETERMINACIÓN POR CROMATOGRFÍA DE GASES DE LOS CONGÉNERES VOLÁTILES DE LAS BEBIDAS ESPIRITUOSAS

##### 1. **Ámbito de aplicación**

Este método es adecuado para determinar, mediante cromatografía de gases, la presencia en las bebidas espirituosas de 1,1-dietoxietano (acetal), 2-metilbutan-1-ol (alcohol amílico), 3-metilbutan-1-ol (alcohol isoamílico), metanol (alcohol metílico), etanoato de etilo (acetato de etilo), butan-1-ol (n-butanol), butan-2-ol (sec-butanol), 2-metilpropan-1-ol (alcohol isobutílico), propan-1-ol (n-propanol) y etanal (acetaldehído). El método utiliza un patrón interno, como por ejemplo pentan-3-ol. Las concentraciones de los analitos se expresan en gramos por hectolitro de alcohol absoluto; antes del análisis es preciso determinar el grado alcohólico del producto. Las bebidas espirituosas que pueden analizarse con este método incluyen el whisky, el brandy, el ron, el aguardiente de vino, el aguardiente de fruta y el aguardiente de orujo.

##### 2. **Referencias normativas**

ISO 3696:1987: Agua para fines analíticos — Especificaciones y métodos de ensayo.

##### 3. **Definición**

Los congéneres volátiles son las sustancias que se forman junto con el etanol durante la fermentación, la destilación y el envejecimiento de las bebidas espirituosas.

##### 4. **Principio**

La presencia de congéneres volátiles en las bebidas espirituosas se determina mediante la inyección de la bebida espirituosa, pura o adecuadamente diluida, en un sistema de cromatografía de gases (CG). Antes de la inyección, se añade a la bebida espirituosa un patrón interno adecuado. Los congéneres volátiles se separan en una columna adecuada utilizando la programación de la temperatura y se detectan mediante un detector de ionización de llama (FID). La concentración de cada uno de los congéneres se determina en relación con el patrón interno a partir de los factores de respuesta obtenidos durante la calibración en condiciones cromatográficas idénticas a las del análisis de la bebida espirituosa.

## 5. Reactivos y materiales

Salvo si se especifica lo contrario, deberán utilizarse únicamente reactivos de una pureza superior al 97 %, suministrados por un proveedor acreditado por la ISO, con certificado de pureza, libres de otros congéneres volátiles en la dilución de ensayo (extremo que podrá confirmarse mediante la inyección de un patrón de cada uno de los congéneres en la dilución de ensayo, en las condiciones cromatográficas indicadas en el punto 6.4), y agua de grado al menos 3, según se define en la norma ISO 3696. El acetal y el acetaldehído deberán almacenarse protegidos de la luz a una temperatura inferior a 5 °C; los demás reactivos podrán almacenarse a temperatura ambiente.

- 5.1. Etanol absoluto (CAS 64-17-5).
- 5.2. Metanol (CAS 67-56-1).
- 5.3. Propan-1-ol (CAS 71-23-8).
- 5.4. 2-metilpropan-1-ol (CAS 78-33-1).
- 5.5. Patrones internos aceptables: pentan-3-ol (CAS 584-02-1), pentan-1-ol (CAS 71-41-0), 4-metilpentan-1-ol (CAS 626-89-1) o nonanoato de metilo (CAS 1731-84-6).
- 5.6. 2-metilbutan-1-ol (CAS 137-32-6).
- 5.7. 3-metilbutan-1-ol (CAS 123-51-3).
- 5.8. Acetato de etilo (CAS 141-78-6).
- 5.9. Butan-1-ol (CAS 71-36-3).
- 5.10. Butan-2-ol (CAS 78-92-2).
- 5.11. Acetaldehído (CAS 75-07-0).
- 5.12. Acetal (CAS 105-57-7).
- 5.13. Solución de etanol al 40 % v/v.

Para preparar una solución de etanol de 400 ml/l, poner 400 ml de etanol (5.1) en un matraz aforado de 1 l, enrasar con agua destilada y mezclar bien.

- 5.14. Preparación y conservación de las soluciones patrón (procedimiento utilizado para el método validado)

Todas las soluciones patrón deberán almacenarse a una temperatura inferior a 5 °C y renovarse cada mes. Las masas de los componentes y las soluciones deberán registrarse con una precisión de 0,1 mg.

- 5.14.1. Solución patrón — A

Pipetear los componentes que se indican más adelante en un matraz aforado de 100 ml que contenga aproximadamente 60 ml de solución de etanol (5.13), para reducir al máximo la evaporación de los componentes, enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente. Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

Componente	Volumen (ml)
Metanol (5.2)	3,0
Propan-1-ol (5.3)	3,0
2-metilpropan-1-ol (5.4)	3,0
2-metilbutan-1-ol (5.6)	3,0
3-metilbutan-1-ol (5.7)	3,0
Acetato de etilo (5.8)	3,0
Butan-1-ol (5.9)	3,0
Butan-2-ol (5.10)	3,0
Acetaldehído (5.11)	3,0
Acetal (5.12)	3,0

Nota 1: Es preferible añadir el acetal y el acetaldehído en último lugar para reducir al máximo la pérdida de estas sustancias por evaporación.

## 5.14.2. Solución patrón — B

Pipetear 3 ml de pentan-3-ol u otro patrón interno adecuado (5.5) en un matraz aforado de 100 ml que contenga aproximadamente 80 ml de solución de etanol (5.13), enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

## 5.14.3. Solución patrón — C

Pipetear 1 ml de solución A (5.14.1) y 1 ml de solución B (5.14.2) en un matraz aforado de 100 ml que contenga aproximadamente 80 ml de solución de etanol (5.13), enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

## 5.14.4. Solución patrón — D

Para mantener la continuidad analítica, preparar un patrón de control de calidad utilizando el patrón A ya preparado (5.14.1). Pipetear 1 ml de solución A (5.14.1) en un matraz aforado de 100 ml que contenga aproximadamente 80 ml de solución de etanol (5.13), enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

## 5.14.5. Solución patrón — E

Pipetear 10 ml de solución B (5.14.2) en un matraz aforado de 100 ml que contenga aproximadamente 80 ml de solución de etanol (5.13), enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

## 5.14.6. Soluciones patrón utilizadas para comprobar la linealidad de la respuesta del detector de ionización de llama

En una serie de matraces aforados de 100 ml que contengan aproximadamente 80 ml de etanol (5.13), pipetear 0, 0,1, 0,5, 1,0 y 2,0 ml de solución A (5.14.1) y 1 ml de solución B (5.14.2), enrasar con solución de etanol (5.13) y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso de cada matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

## 5.14.7. Solución patrón de control de calidad (CC)

Pipetear 9 ml de solución patrón D (5.14.4) y 1 ml de solución patrón E (5.14.5) en un matraz y mezclar cuidadosamente.

Anotar el peso del matraz vacío y después de la adición de cada componente, así como el peso final total.

**6. Aparatos y equipo**

6.1. Equipo capaz de medir la densidad absoluta y el grado alcohólico.

6.2. Balanza analítica con precisión de 0,1 mg.

6.3. Cromatógrafo de gases con programación de temperatura, equipado con un detector de ionización de llama y un integrador u otro sistema de tratamiento de datos capaz de medir las áreas o las alturas de los picos.

6.4. Una o varias columnas de cromatografía de gases, capaces de separar los analitos de forma que la resolución mínima entre los distintos componentes (excepto el 2-metilbutan-1-ol y el 3-metilbutan-1-ol) sea por lo menos de 1,3.

Nota 2: Las siguientes columnas y condiciones cromatográficas son ejemplos que se consideran adecuados para esta determinación:

- 1) Una precolumna de 1 m x 0,32 mm de diámetro interior (d.i.), unida a una columna de CP-WAX 57 CB de 50 m x 0,32 mm d.i., con una película de 0,2 µm de espesor (polietilenglicol estabilizado) seguida por una columna de Carbowax 400 de 50 m x 0,32 mm d.i. con una película de 0,2 µm de espesor. (Las columnas se conectan mediante piezas a presión).

Gas portador y presión:	helio (135 kPa)
Temperatura de la columna:	35 °C durante 17 min, de 35 a 70 °C a 12 °C/min, mantener a 70 °C durante 25 min
Temperatura del inyector:	150 °C
Temperatura del detector:	250 °C
Volumen de inyección:	1 µl, fraccionamiento (split) 20 a 100:1

- 2) Una precolumna de 1 m x 0,32 mm d.i., unida a una columna de CP-WAX 57 CB de 50 m x 0,32 mm d.i., con una película de 0,2 µm de espesor (polietilenglicol estabilizado) (la precolumna se conecta mediante una pieza a presión).

Gas portador y presión:	helio (65 kPa)
Temperatura de la columna:	35 °C durante 10 min, de 35 a 110 °C a 5 °C/min., 110 a 190 °C a 30 °C/min., mantener a 190 °C durante 2 min
Temperatura del inyector:	260 °C
Temperatura del detector:	300 °C
Volumen de inyección:	1 µl, fraccionamiento (split) 55:1

- 3) Columna empacada (5 % CW 20M, Carboxen B), 2 m x 2 mm d.i.

Temperatura de la columna:	65 °C durante 4 min., 65 a 140 °C a 10 °C/min, mantener a 140 °C durante 5 min, de 140 a 150 °C a 5 °C/min, mantener a 150 °C durante 3 min
Temperatura del inyector:	65 °C
Temperatura del detector:	200 °C
Volumen de inyección:	1 µl

## 7. Toma de muestras

### 7.1. Muestra de laboratorio

En cuanto se reciben las muestras, se mide el grado alcohólico de cada una de ellas (6.1).

## 8. Procedimiento utilizado para el método validado

### 8.1. Preparación de la muestra

8.1.1. Pesar un matraz adecuado, debidamente tapado, y anotar su peso.

8.1.2. Pipetear 9 ml de la muestra de laboratorio en el matraz y anotar el peso ( $M_{\text{MUESTRA}}$ ).

8.1.3. Añadir 1 ml de la solución patrón E (5.14.5) y anotar el peso ( $M_{\text{pp}}$ ).

8.1.4. Agitar la muestra vigorosamente (realizando por lo menos 20 inversiones). Las muestras deberán almacenarse a una temperatura inferior a 5 °C antes de su análisis para reducir al máximo las pérdidas de sustancias volátiles.

### 8.2. Ensayo en blanco

8.2.1. Con la balanza analítica de 0,1 mg de precisión (6.2), pesar un matraz adecuado, debidamente tapado, y anotar el peso.

8.2.2. Pipetear 9 ml de solución de etanol de 400 ml/l (5.13) en el matraz y anotar el peso.

8.2.3. Añadir 1 ml de la solución patrón E (5.14.5) y anotar el peso.

8.2.4. Agitar la disolución vigorosamente (realizando por lo menos 20 inversiones). Las muestras deberán almacenarse a una temperatura inferior a 5 °C antes de su análisis para reducir al máximo las pérdidas de sustancias volátiles.

### 8.3. Ensayo preliminar

Inyectar la solución patrón C (5.14.3) para comprobar que todos los analitos se separan con una resolución mínima de 1,3 (excepto el 2-metilbutan-1-ol y el 3-metilbutan-1-ol).

## 8.4. Calibración.

Debe comprobarse la calibración con arreglo al procedimiento que se describe a continuación. Comprobar que la respuesta es lineal analizando sucesivamente por triplicado cada una de las soluciones patrón de linealidad (5.14.6) que contienen el patrón interno (PI). A partir de las áreas o las alturas de los picos dadas por el integrador, calcular para cada inyección la relación R de cada congénere, y trazar la curva de R frente a la proporción de la concentración de congénere respecto a la del patrón interno (PI), C. Deberá obtenerse una gráfica lineal, con un coeficiente de correlación de por lo menos 0,99.

$$R = \frac{\text{Área o altura del pico del congénere}}{\text{Área o altura del pico del PI}}$$

$$C = \frac{\text{Concentración del congénere } (\mu\text{g / g})}{\text{Concentración del PI } (\mu\text{g / g})}$$

## 8.5. Determinación

Inyectar la solución patrón C (5.14.3) y dos soluciones patrón de CC (5.14.7). Proseguir con las muestras problema (preparadas con arreglo a los puntos 8.1 y 8.2), insertando un patrón de CC cada 10 muestras para garantizar la estabilidad analítica. Inyectar una solución patrón C (5.14.3) cada 5 muestras.

## 9. Cálculo

Puede utilizarse un sistema automatizado de tratamiento de datos, siempre que éstos puedan comprobarse con arreglo a los principios descritos en el método que se detalla a continuación.

Medir las áreas o las alturas de los picos de los congéneres y de los patrones internos.

## 9.1. Cálculo del factor de respuesta

A partir del cromatograma de la inyección de solución patrón C (5.14.3), calcular los factores de respuesta para cada congénere mediante la ecuación (1).

$$(1) \text{ Factor de respuesta} = \frac{\text{Área o altura del pico del PI}}{\text{Área o altura del pico del congénere}} \times \frac{\text{Conc. congénere } (\mu\text{g / g})}{\text{Con. PI } (\mu\text{g / g})}$$

donde:

PI = patrón interno

Conc. congénere = concentración de congénere en la solución C (5.14.3)

Conc. PI = concentración de patrón interno en la solución C (5.14.3).

## 9.1.2. Análisis de las muestras

Mediante la ecuación (2), calcular la concentración de cada uno de los congéneres en las muestras.

(2) Concentraciones de los congéneres ( $\mu\text{g/g}$ ) =

$$\frac{\text{Área o altura del pico del congénere}}{\text{Área o altura del pico del PI}} \times \frac{M_{\text{PI}} (\text{g})}{M_{\text{MUESTRA}} (\text{g})} \times \text{Conc. PI } (\mu\text{g / g}) \times \text{FR}$$

donde:

$M_{\text{MUESTRA}}$  = peso de la muestra (8.1.2)

$M_{\text{PI}}$  = del patrón interno (8.1.3)

Conc. PI = concentración de patrón interno en la solución E (5.14.5)

FR = factor de respuesta calculado mediante la ecuación (1).

## 9.1.3. Análisis de la solución patrón de control de calidad

Mediante la ecuación (3), calcular el porcentaje de recuperación del valor objetivo para cada uno de los congéneres contenidos en los patrones de control de calidad (5.14.7).

$$(3) \% \text{ recuperación de la muestra de} = \frac{\text{concentración del analito en el patrón de CC}}{\text{concentración del analito en la solución D}} \times 100$$

La concentración del analito en el patrón de control de calidad se calcula mediante las ecuaciones (1) y (2).

## 9.2. Presentación final de los resultados

Los resultados se convierten de g/g a g/hl de alcohol absoluto para las muestras mediante la ecuación (4):

(4) Concentración en g/hl de alcohol absoluto =

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

donde

$\rho$  = densidad absoluta en Kg/m<sup>3</sup>.

Los resultados se presentan con tres cifras significativas y un máximo de un decimal, por ejemplo 11,4 g/hl de alcohol absoluto.

## 10. Garantía y control de calidad utilizados para el método validado

Mediante la ecuación (2), calcular la concentración de cada congénere en las soluciones patrón de control de calidad preparadas con arreglo al procedimiento indicado en los puntos 8.1.1 a 8.1.4. Mediante la ecuación (3), calcular el porcentaje de recuperación del valor objetivo. Si los resultados analizados se sitúan en un margen del  $\pm 10\%$  respecto a sus valores teóricos para cada congénere, puede considerarse válido el análisis. En caso contrario, deberá procederse a una investigación para hallar la causa de las inexactitudes y adoptar las medidas correctoras correspondientes.

## 11. Características del método (precisión)

Resultados estadísticos del estudio interlaboratorios. Los cuadros siguientes recogen los valores correspondientes a los siguientes compuestos: etanal, acetato de etilo, acetal, etanal total, metanol, butan-2-ol, propan-1-ol, butan-1-ol, 2-metil-propan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol.

Los datos que se presentan a continuación se obtuvieron mediante un estudio internacional del método llevado a cabo con arreglo a procedimientos internacionalmente reconocidos.

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Etanol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	28	26	27	27	28
Número de valores anómalos (laboratorios)	2	4	3	3	2
Número de resultados aceptados	56	52	54	54	56
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	12	14	22	6,8	8,9
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicación contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Acetat de etilo

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	24	24	25	24	24
Número de valores anómalos (laboratorios)	2	2	1	2	2
Número de resultados aceptados	48	48	50	48	48
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	96,8	1 046	120,3	112,5	99,1
				91,8 (*)	117,0 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Acetal

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	20	21	22	17	21
Número de valores anómalos (laboratorios)	4	3	2	4	3
Número de resultados aceptados	40	42	44	34	42
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	35,04	36,46	68,5	20,36	15,1
				6,60 (*)	28,3 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Etanal total

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	23	19	22	21	22
Número de valores anómalos (laboratorios)	1	5	2	3	2
Número de resultados aceptados	46	38	44	42	44
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	13	15	24,1	7,3	9,0
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Metanol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	26	27	27	28	25
Número de valores anómalos (laboratorios)	4	3	3	1	4
Número de resultados aceptados	52	54	54	56	50
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	4,4	27	22	1,5	1,3
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	13	99	60	4,5	2,8
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	4
Analito	Butan-2-ol

Muestras	A	B	C	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	21	27	29	22
Número de valores anómalos (laboratorios)	4	3	1	3
Número de resultados aceptados	42	54	58	44
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	0,40	2,2	0,87	0,64
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	1,1	6,1	2,5	1,8
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	0,89	13	3,2	0,87
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	2,5	35,5	8,9	2,4

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	Propan-1-ol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	29	27	27	29	29
Número de valores anómalos (laboratorios)	2	4	3	2	2
Número de resultados aceptados	58	54	54	58	58
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Desviación típica relativa a la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Rum; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	3
Analito	Butan-1-ol

Muestras	A	B	C
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	20	22	22
Número de valores anómalos (laboratorios)	4	4	6
Número de resultados aceptados	40	44	44
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	3,79	5,57	7,54
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	0,43	0,20	0,43
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	11,2	3,6	5,6
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	1,1	0,6	1,2
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	0,59	0,55	0,82
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	15,7	9,8	10,8
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	1,7	1,5	2,3

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	2-metilpropan-1-ol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	28	31	30	26	25
Número de valores anómalos (laboratorios)	3	0	1	5	6
Número de resultados aceptados	56	62	60	52	50
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	2-metilbutan-1-ol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	25	26	25	27	25
Número de valores anómalos (laboratorios)	3	2	3	1	2
Número de resultados aceptados	50	52	50	54	50
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Desviación típica relativa a la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

Año del estudio interlaboratorios	1997
Número de laboratorios	32
Número de muestras	5
Analito	3-metylbutan-1-ol

Muestras	A	B	C	D	E
Número de laboratorios seleccionados tras la eliminación de los valores anómalos	23	23	24	27	21
Número de valores anómalos (laboratorios)	5	5	4	1	6
Número de resultados aceptados	46	46	48	54	42
Valor medio ( $\bar{x}$ ) $\mu\text{g/g}$	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Desviación típica de la repetibilidad ( $S_r$ ) $\mu\text{g/g}$	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Desviación típica relativa de la repetibilidad ( $RSD_r$ ) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Límite de repetibilidad ( $r$ ) $\mu\text{g/g}$	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Desviación típica de la reproducibilidad ( $S_R$ ) $\mu\text{g/g}$	29,8	13	21	8,5	6,7
Desviación típica relativa de la reproducibilidad ( $RSD_R$ ) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Límite de reproducibilidad ( $R$ ) $\mu\text{g/g}$	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Tipos de muestras:

A Brandy; duplicados ciegos.

B Kirsch; duplicados ciegos.

C Grappa; duplicados ciegos.

D Whisky; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).

E Ron; duplicados con subniveles (duplicados con contenidos ligeramente diferentes) (\*).