

VERORDNUNG (EG) Nr. 2870/2000 DER KOMMISSION
vom 19. Dezember 2000
mit gemeinschaftlichen Referenzanalysemethoden für Spirituosen

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft,

gestützt auf die Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 vom 29. Mai 1989 zur Festlegung der allgemeinen Regeln für die Begriffsbestimmung, Bezeichnung und Aufmachung von Spirituosen ⁽¹⁾, geändert durch die Akte über den Beitritt Österreichs, Finnlands und Schwedens, insbesondere auf Artikel 4 Absatz 8,

in Erwägung nachstehender Gründe:

- (1) Nach Artikel 4 Absatz 8 der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 ist es erforderlich, die bei Spirituosen anzuwendenden Analysemethoden festzulegen. Bei jeder amtlichen Kontrolle und im Streitfall sind Referenzmethoden anzuwenden, um zu gewährleisten, dass die Bestimmungen der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 und der Verordnung (EWG) Nr. 1014/90 der Kommission vom 24. April 1990 mit Durchführungsbestimmungen für die Begriffsbestimmung, Bezeichnung und Aufmachung von Spirituosen ⁽²⁾, zuletzt geändert durch die Verordnung (EG) Nr. 2140/98 ⁽³⁾, eingehalten werden.
- (2) Als gemeinschaftliche Referenzanalysemethoden sind nach Möglichkeit allgemein anerkannte Methoden festzulegen und zu beschreiben.
- (3) Angesichts des wissenschaftlichen Fortschritts und der unterschiedlichen Ausrüstung der amtlichen Laboratorien sollte zugelassen werden, dass in Verantwortung des Laborleiters Analysemethoden verwendet werden, die auf anderen Messgrundsätzen beruhen als die Referenzmethoden gemäß dem Anhang dieser Verordnung, sofern diese anderen Analysemethoden ausreichende Zuverlässigkeitsbedingungen erfüllen — insbesondere die Kriterien gemäß den Bestimmungen der Richtlinie 85/591/EWG des Rates vom 20. Dezember 1985 zur Einführung gemeinschaftlicher Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die Kontrolle von Lebensmitteln ⁽⁴⁾ — und sofern die Genauigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser anderen Analysemethoden nachweislich im Rahmen der Ergebnisse liegen, die mit den Referenzmethoden gemäß dieser Verordnung erzielt werden. Für den Fall der Erfüllung dieser Voraussetzung sollte die Anwendung anderer Analysemethoden zugelassen werden. Es sollte jedoch klargestellt werden, dass im Streitfall diese anderen Analysemethoden nicht die Referenzmethoden ersetzen können.

- (4) Die in dieser Verordnung vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Anwendungsausschusses für Spirituosen —

HAT FOLGENDE VERORDNUNG ERLASSEN:

Artikel 1

Die Referenzanalysemethoden für Spirituosen, mit denen — bei amtlichen Kontrollen oder — im Streitfall

die Erfüllung der Bedingungen der Verordnungen (EWG) Nr. 1576/89 und (EWG) Nr. 1014/90 sichergestellt werden kann, sind im Anhang dieser Verordnung aufgeführt.

Artikel 2

Abweichend von Artikel 1 erster Gedankenstrich dürfen in Verantwortung des Laborleiters auch andere Analysemethoden verwendet werden, sofern Genauigkeit und Zuverlässigkeit (Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit) der Verfahren zumindest gleichwertig sind mit den im Anhang aufgeführten Referenzanalysemethoden.

Artikel 3

Sind für den Nachweis und die Quantifizierung der in einer bestimmten Spirituose enthaltenen Stoffe keine gemeinschaftlichen Referenzanalysemethoden festgelegt, so sind folgende Analysemethoden zu verwenden:

- a) die Analysemethoden, die nach international anerkannten Verfahren amtlich zugelassen sind und insbesondere den Kriterien des Anhangs der Richtlinie 85/591/EWG entsprechen, oder
- b) die Analysemethoden, die die von der Internationalen Normenorganisation (ISO) empfohlenen Normen erfüllen, oder
- c) die Analysemethoden, die die von der Vollversammlung des Internationalen Weinamts (OIV) anerkannten und veröffentlichten Normen erfüllen, oder
- d) in Ermangelung von Methoden gemäß den Buchstaben a), b) oder c)
 - eine von dem betreffenden Mitgliedstaat zugelassene Analysemethode,
 - gegebenenfalls jedwede andere geeignete Analysemethode aufgrund der damit erzielten Genauigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit.

⁽¹⁾ ABl. L 160 vom 12.6.1989, S. 1.

⁽²⁾ ABl. L 105 vom 25.4.1990, S. 9.

⁽³⁾ ABl. L 270 vom 7.10.1998, S. 9.

⁽⁴⁾ ABl. L 372 vom 31.12.1985, S. 50.

Artikel 4

Im Sinne dieser Verordnung sind

- a) „Wiederholgrenze“: derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die unter denselben Bedingungen (derselbe Prüfer, dasselbe Gerät, dasselbe Labor, kurze Zeitspanne) erzielt werden, mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwarten darf {ISO 3534-1};
- b) „Vergleichgrenze“: derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Prüfer,

verschiedene Geräte und verschiedene Labors) erzielt werden, mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwarten darf {ISO 3534-1};

- c) „Genauigkeit“: das Maß der Übereinstimmung zwischen dem Prüfergebnis und dem bekannten Referenzwert {ISO 3534-1}.

Artikel 5

Diese Verordnung tritt am siebten Tag nach ihrer Veröffentlichung im *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* in Kraft.

Sie gilt ab 1. Januar 2001.

Diese Verordnung ist in allen ihren Teilen verbindlich und gilt unmittelbar in jedem Mitgliedstaat.

Brüssel, den 19. Dezember 2000

Für die Kommission

Franz FISCHLER

Mitglied der Kommission

ANHANG

BESCHREIBUNG DER REFERENZANALYSEMETHODEN

- I. Bestimmung des Alkoholgehalts in Volumen von Spirituosen
 - Anlage I: Vorbereitung des Destillats
 - Anlage II: Messung der Volumenmasse des Destillats
 - Methode A — Pyknometrie
 - Methode B — Elektronische Dichtemessung
 - Methode C — Hydrostatische Waage
 - II. Bestimmung des Gesamt-Trockenextrakts von Spirituosen durch Gravimetrie
 - III. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile von Spirituosen
 - III.1. Allgemeine Bemerkungen
 - III.2. Bestimmung der flüchtigen Aromabestandteile von Spirituosen durch Gaschromatographie
 - III.3. Flüchtige Säure (p. m.)
 - IV. Blausäure (p. m.)
 - V. Anethol (p. m.)
 - VI. Glycyrrhetinsäure (p. m.)
 - VII. Chalkone (p. m.)
 - VIII. Gesamtzucker (p. m.)
 - IX. Eigelb (p. m.)
-

I. BESTIMMUNG DES ALKOHOLGEGHALTS IN VOLUMEN VON SPIRITUOSEN

Einleitung

Die Referenzmethode umfasst zwei Anlagen:

Anlage I: Vorbereitung des Destillats

Anlage II: Messung der Volumenmasse des Destillats

1. Anwendungsbereich

Die Methode eignet sich für die Bestimmung des tatsächlichen Alkoholgehalts in Volumen von Spirituosen.

2. Normen

ISO 3696:1987 Wasser für Analysezwecke — Spezifikationen und Testverfahren

3. Benennungen und Definitionen**3.1. Referenztemperatur:**

Die Referenztemperatur für die Bestimmung des Alkoholgehalts in Volumen, der Volumenmasse und der relativen Dichte von Spirituosen beträgt 20 °C.

Anmerkung 1: Die Angabe „bei t °C“ ist für alle Bestimmungen (der Volumenmasse oder des Alkoholgehalts in Volumen) vorbehalten, die nicht bei der Referenztemperatur 20 °C ausgedrückt sind.

3.2. Volumenmasse:

Volumenmasse ist der Quotient aus der Masse eines bestimmten Volumens in vacuo einer Spirituose bei 20 °C und seinem Volumen, ausgedrückt in Kilogramm/Kubikmeter, Symbol $\rho_{20\text{ °C}}$ oder ρ_{20} .

3.3. Relative Dichte:

Relative Dichte bei 20 °C ist das in Dezimalen ausgedrückte Verhältnis der Volumenmasse von Spirituosen bei 20 °C zur Volumenmasse von Wasser bei 20 °C. Ihr Symbol ist $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ oder $d_{20/20}$, oder auch d, sofern eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Das gemessene Merkmal darf in der Analysenbescheinigung nur anhand der obigen Symbole angegeben werden.

Anmerkung 2: Die relative Dichte lässt sich aus der Volumenmasse ρ_{20} bei 20 °C ableiten:

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

dabei $\rho_{20} = 998,203$ = Volumenmasse des Wassers bei 20 °C.

3.4. Tatsächlicher Alkoholgehalt in Volumen:

Der tatsächliche Alkoholgehalt in Volumen von Spirituosen entspricht der Anzahl Liter Ethylalkohol, die in 100 l eines Wasser-Alkohol-Gemischs mit der gleichen Volumenmasse wie die Spirituose nach Destillation enthalten sind. Die Referenzwerte für den Alkoholgehalt in Volumen (% vol) bei 20 °C nach Maßgabe der Volumenmasse der Wasser-Alkohol-Gemische bei 20 °C entsprechen den Angaben in der von der Internationalen Organisation für das gesetzliche Messwesen in ihrer Empfehlung Nr. 22 verabschiedeten internationalen Tabelle.

Die allgemeine Gleichung für die Beziehung zwischen Alkoholgehalt in Volumen und Volumenmasse des Wasser-Alkohol-Gemischs bei einer gegebenen Temperatur geht aus Kapitel 3 „Alkoholgehalt“ des Anhangs der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 (ABl. L 272 vom 3.10.1990, S. 40) bzw. der Sammlung der Analysemethoden des Internationalen Weinamts (1994), S. 17, hervor.

Anmerkung 3: Bei Likören und Cremes, deren genaues Volumen sehr schwer zu messen ist, muss die Probe gewogen und zunächst der Alkoholgehalt in Masse berechnet werden.

Umrechnungsformel:

$$\text{Alkoholgehalt in Volumen (\% vol)} = \frac{\text{ASM (\% Masse)} \times \rho_{20} (\text{Probe})}{\rho_{20} (\text{Alkohol})}$$

ASM = Alkoholgehalt in Masse

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

4. Prinzip

Nach der Destillation wird der Alkoholgehalt in Volumen des Destillats durch Pyknometrie, durch elektronische Dichtemessung oder durch Dichtemessung mit der hydrostatischen Waage bestimmt.

ANLAGE I: VORBEREITUNG DES DESTILLATS

1. Anwendungsbereich

Das Verfahren eignet sich für die Zubereitung von Destillaten zur Bestimmung des tatsächlichen Alkoholgehalts in Volumen von Spirituosen.

2. Prinzip

Die Spirituosen werden destilliert, um die Extraktstoffe (nichtdestillierende Stoffe) vom Ethylalkohol und anderen flüchtigen Bestandteilen zu trennen.

3. Reagenzien und Material

3.1. Puffergranulat.

3.2. Schaumverhinderungsemulsion in konzentrierter Form (für Likörcremes).

4. Gerätschaften

Übliches Laborgerät, insbesondere:

4.1. Wasserbad, thermostatisierbar auf 10 °C bis 15 °C.

Wasserbad, thermostatisierbar auf 20 °C ($\pm 0,2$ °C).

4.2. Messkolben (100 ml und 200 ml) der Klasse A, Präzisionsgarantie ($\pm 0,1$ % bzw. 0,15 %).

4.3. Destillationsapparat

4.3.1. Allgemeine Anforderungen

Der zu verwendende Destillationsapparat muss folgenden Spezifikationen entsprechen:

- Die Zahl der Stöpsel muss so klein wie möglich gehalten werden, um die Dichtigkeit des Systems zu gewährleisten.
- Einbeziehung einer Einrichtung zur Schaumverhinderung (Mitnahme der kochenden Flüssigkeit durch den Dampf) und zur Regulierung der Destillationsmenge alkoholreicher Dämpfe.
- Beschleunigte und vollständige Kondensierung der Alkoholdämpfe.
- Aufnahme der ersten Destillationsfraktionen in wässrigem Medium.

Die Wärmequelle muss über einen geeigneten Hitzeverteiler verfügen, um jegliches Anbrennen der Extraktstoffe zu vermeiden.

4.3.2. Abbildung 1 zeigt als Beispiel einen geeigneten Destillationsapparat, der Folgendes umfasst:

- einen 1-Liter-Normalschliffkolben;
- eine Rektifizierkolonne von mindestens 20 cm Höhe (z. B. Typ Vigreux);
- einem Anschlusskniestück, an seinem gerade verlaufenden Ende mit einem etwa 10 cm langen, geradrändigen Kühler (Typ West) versehen;
- einem Schlangenkühler von 40 cm Länge;
- einem Röhrchen mit spitz zulaufendem Ende, durch welches das Destillat auf den Boden eines mit etwas Wasser gefüllten Auffangkolbens geleitet werden kann.

Anmerkung: Der vorstehend beschriebene Apparat ist für eine Probemenge von mindestens 200 ml vorgesehen. Das Gerät kann jedoch durch Verwendung eines kleineren Destillationskolbens auf kleinere Größe eingestellt werden, sofern ein Spritzaufsatz oder eine ähnliche Vorrichtung zur Vermeidung des Mitnahmeeffekts verwendet wird.

5. Aufbewahrung der Proben

Vor der Analyse werden die Proben bei Raumtemperatur aufbewahrt.

6. Verfahren

Vorbemerkung:

Die Destillation kann auch nach dem von der IUPAC (1968) veröffentlichten Verfahren erfolgen.

6.1. Überprüfung des Destillationsapparats

Der verwendete Apparat muss folgende Leistungen erbringen:

Bei der Destillation von 200 ml Wasser-Alkohol-Lösung mit bekannter Konzentration von etwa 50 % vol darf der Alkoholverlust nicht mehr als 0,1 % vol betragen.

- 6.2. Spirituosen mit einem Alkoholgehalt von weniger als 50 % vol
200 ml der Spirituose werden in einen Messkolben eingemessen.
Die Temperatur dieser Flüssigkeit ist aufzuzeichnen oder diese ist bei Standardtemperatur (20 °C) zu halten.
Die Probe wird in den Rundbodenkolben des Destillationsapparats gegossen und der Messkolben dreimal mit rund 20 ml destilliertem Wasser ausgespült. Die Spülflüssigkeit ist jeweils mit in den Destillierkolben zu geben.
Anmerkung: Bei Spirituosen mit weniger als 250 g/l Trockenextrakt genügt es, mit 60 ml Spülflüssigkeit zu verdünnen; ansonsten ist zur Verhinderung einer Pyrolyse bei 300 g/l Trockenextrakt mit mindestens 70 ml, bei 400 g/l Trockenextrakt mit mindestens 85 ml und bei 500 g/l Trockenextrakt (Fruchtkörner oder Cremes) mit mindestens 100 ml zu verdünnen. Diese Mengen sind anteilmäßig an abweichende Probevolumen anzupassen.
Ein wenig Puffergranulat (3.1) (und Schaumverhinderungsemulsion bei Cremes) hinzufügen.
In den Original-200-ml-Messkolben, in dem das Destillat aufgefangen wird, werden 20 ml destilliertes Wasser gegeben. Anschließend kommt dieser Kolben in ein Kaltwasserbad (4.1) (10 °C bzw. — bei Spirituosen mit Anis — 15 °C).
Die Destillation vornehmen und dabei Mitnahme oder Verbrennen durch gelegentliches Schütteln des Kolbeninhalts vermeiden, bis das Destillationsniveau wenige Millimeter unter dem Eichstrich des Messkolbens liegt.
Nachdem die Temperatur des Destillats auf die Ausgangstemperatur $\pm 0,5$ °C gefallen ist, muss bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt und sorgfältig gemischt werden.
Dieses Destillat wird zur Bestimmung des Alkoholgehalts in Volumen (Anlage II) verwendet.
- 6.3. Spirituosen mit einem Alkoholgehalt über 50 % vol
100 ml der Spirituosen werden anhand eines 100-ml-Messkolbens abgemessen und in den Rundbodenkolben des Destillationsgeräts übergeführt.
Der Messkolben wird mehrfach mit destilliertem Wasser ausgespült und die Spülflüssigkeit jedes Mal mit in den Destillierkolben gegeben. Genügend Wasser verwenden, damit der Kolbeninhalt ungefähr 230 ml erreicht.
In einen 200-ml-Messkolben, in dem das Destillat aufgefangen wird, werden 20 ml destilliertes Wasser gegeben. Anschließend kommt dieser Kolben in ein Kaltwasserbad (4.1) (10 °C bzw. — bei Spirituosen mit Anis — 15 °C).
Unter gelegentlichem Schütteln destillieren, bis das Destillationsniveau wenige Millimeter unter dem Eichstrich des 200-ml-Messkolbens liegt.
Nachdem die Temperatur des Destillats auf die Ausgangstemperatur $\pm 0,5$ °C gefallen ist, muss bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt und sorgfältig vermischt werden.
Dieses Destillat wird zur Bestimmung des Alkoholgehalts in Volumen (Anlage II) verwendet.
Anmerkung: Der Alkoholgehalt der Spirituosen ist doppelt so hoch wie der Alkoholgehalt des Destillats.

ANLAGE II: MESSUNG DER VOLUMENMASSE DES DESTILLATS

METHODE A — BESTIMMUNG DES TATSÄCHLICHEN ALKOHOLGEHALTS IN VOLUMEN DER SPIRITUOSEN DURCH PYKNOMETRIE**A.1. Prinzip**

Der Alkoholgehalt wird anhand der Volumenmasse des pyknometrisch gemessenen Destillats bestimmt.

A.2. Reagenzien und Material

Falls nichts anderes angegeben ist, sind in der Analyse lediglich Reagenzien von anerkannter Analysequalität und Wasser von mindestens Grad 3 gemäß ISO-Definition 3696:1987 zu verwenden.

A.2.1. Natriumchloridlösung (2 % w/v)

Für einen Liter Lösung sind 20 g Natriumchlorid abzuwiegen und mit Wasser aufzufüllen.

A.3. Gerät und Ausrüstung

Übliches Laborgerät, insbesondere:

A.3.1. Analysewaage mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mg.**A.3.2. Eingeschliffenes Thermometer mit 1/10 Gradeinteilung und einem Messbereich von 10 bis 30 °C.** Das Thermometer muss geeicht oder anhand eines geeichten Thermometers überprüft worden sein.**A.3.3. Pyknometer aus Pyrexglas mit einem Fassungsvermögen von etwa 100 ml und einem herausnehmbaren eingeschliffenen Thermometer (A.3.2).** Am Pyknometer befindet sich seitlich ein 25 mm langes Röhrchen mit einem Innendurchmesser von höchstens 1 mm, das in einem eingeschliffenen konischen Teil endet. Andere Pyknometer gemäß Beschreibung ISO 3507, zum Beispiel von 50 ml, dürfen bei Eignung verwendet werden.**A.3.4. Taragefaß von gleichem äußerem Volumen (Genauigkeit < 1 ml) wie das Pyknometer und von gleicher Masse wie das mit einer Flüssigkeit mit der Dichte 1,01 (Natriumchloridlösung A.2.1) gefüllte Pyknometer.****A.3.5. Mantel mit Wärmeisolierung, der der Form des Pyknometers angepasst ist.**

Anmerkung 1: Die Methode für die Bestimmung der Volumenmasse in vacuo von Spirituosen erfordert den Einsatz einer zweiarmligen Waage, eines Pyknometers und eines Taragefaßes desselben äußeren Volumens, so dass der Luftdruck jederzeit beseitigt werden kann. Mit einer einarmigen Waage läßt sich dieses einfache Verfahren anwenden, wenn das Taragefaß zur Berücksichtigung der zahlreichen Änderungen des Luftdrucks zusätzlich gewogen wird.

A.4. Verfahren

Vorbemerkungen:

Nachstehendes Verfahren wird für den Einsatz eines 100-ml-Pyknometers zur Bestimmung des Alkoholgehaltes beschrieben; dieses liefert die größte Genauigkeit. Es kann jedoch auch ein kleineres Pyknometer, zum Beispiel von 50 ml, verwendet werden.

A.4.1. Eichung des Pyknometers

Die Eichung des Pyknometers umfasst die Bestimmung folgender Parameter:

- Leergewicht,
- Volumen bei 20 °C,
- Masse des Wassers bei 20 °C.

A.4.1.1. Eichung bei Verwendung einer einarmigen Waage

Bestimmung

- der Masse des sauberen, trockenen Pyknometers (P),
- der Masse des mit Wasser gefüllten Pyknometers bei t °C (P1),
- der Masse des Taragefaßes (T0).

A.4.1.1.1. Das saubere trockene Pyknometer (P) wird gewogen.

- A.4.1.1.2. Das Pyknometer wird sorgfältig mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gefüllt, und das Thermometer wird angebracht.

Das Pyknometer wird sorgfältig abgewischt und in den Mantel mit Wärmeisolierung gesetzt. Das Gefäß wird durch Umkehren so lange geschüttelt, bis die am Thermometer abgelesene Temperatur konstant ist.

Das Pyknometer wird dann exakt auf den oberen Rand des seitlichen Röhrchens eingestellt. Die Temperatur t °C wird sorgfältig abgelesen und gegebenenfalls um die Ungenauigkeit der Thermometerskala korrigiert.

Das mit Wasser gefüllte Pyknometer (P1) wird gewogen.

- A.4.1.1.3. Das Taragefaß (T0) wird gewogen.

- A.4.1.1.4. Berechnung

— Gewicht des leeren Pyknometers = $P - m$,

dabei ist m die Masse der im Pyknometer enthaltenen Luft

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

Anmerkung 2: 0,0012 ist die Volumenmasse der trockenen Luft bei 20 °C und einem Druck von 760 mm Hg.

— Volumen des Pyknometers bei 20 °C:

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

dabei ist F_t der Faktor für die Temperatur t °C aus Tabelle I von Kapitel 1 „Volumenmasse und relative Dichte“ des Anhangs der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 (S. 10).

$V_{20\text{ °C}}$ muss mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ ml bekannt sein.

— Masse des Wassers im Pyknometer bei 20 °C:

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

dabei ist 0,998203 die Volumenmasse des Wassers bei 20 °C.

Anmerkung 3: Erforderlichenfalls kann die Volumenmasse der Luft von 0,99715 verwendet und der Alkoholgehalt im Verhältnis zu dem entsprechenden Massenwert berechnet werden, der aus den „HM Customs and Excise tables in air“ abgelesen werden kann.

- A.4.1.2. Eichverfahren bei Verwendung einer zweiarmigen Waage

- A.4.1.2.1. Das Taragefaß wird auf die linke Schale der Waage und das saubere und trockene Pyknometer mit seinem „Auffangstöpsel“ auf die rechte Schale der Waage gestellt. Das Gleichgewicht wird hergestellt, indem auf die Pyknometer-Schale gekennzeichnete Massestücke, d. h. „p“-Gramm, gesetzt werden.

- A.4.1.2.2. Das Pyknometer wird sorgfältig mit destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gefüllt und das Thermometer angebracht. Das Pyknometer wird sorgfältig abgewischt und in den Mantel mit Wärmeisolierung gesetzt. Das Gefäß wird durch Umkehren so lange geschüttelt, bis die am Thermometer abgelesene Temperatur konstant ist.

Das Pyknometer wird dann exakt auf den oberen Rand des seitlichen Röhrchens eingestellt. Dieses seitliche Röhrchen wird abgewischt, der Auffangstöpsel aufgesetzt; die Temperatur t °C wird sorgfältig abgelesen und gegebenenfalls um die Ungenauigkeit der Thermometerskala korrigiert.

Das mit Wasser gefüllte Pyknometer wird gewogen; dabei ist p' die Masse in Gramm, die zur Herstellung des Gleichgewichts erforderlich ist.

- A.4.1.2.3. Berechnung

— Gewicht des leeren Pyknometers = $p + m$,

dabei ist m die im Pyknometer enthaltene Luftmasse.

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

— Volumen des Pyknometers bei 20 °C:

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

dabei ist F_t der Faktor für die Temperatur t °C aus Tabelle I von Kapitel 1 „Volumenmasse und relative Dichte“ des Anhangs der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 (S. 10).

$V_{20\text{ °C}}$ wird auf $\pm 0,001$ ml genau berechnet.

— Masse des im Pyknometer bei 20 °C enthaltenen Wassers:

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

dabei ist 0,998203 die Volumenmasse des Wassers bei 20 °C.

A.4.2. Bestimmung des Alkoholgehalts der Probe

A.4.2.1. Verwendung einer einarmigen Waage

A.4.2.1.1. Das Taragefäß wird gewogen, seine Masse ist T1.

A.4.2.1.2. Das mit dem vorbereiteten Destillat gefüllte Pyknometer (siehe Anhang I) wird gewogen, P2 ist seine Masse bei t °C.

A.4.2.1.3. Berechnung

— $dT = T1 - T0$

— Masse des leeren Pyknometers zum Zeitpunkt der Messung
 $= P - m + dT$

— Masse der Flüssigkeit im Pyknometer bei t °C
 $= P2 - (P - m + dT)$

— Volumenmasse bei t °C in g/ml

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

— Die Volumenmasse bei t °C (ρ_t) ist durch Multiplikation von $\rho_{t\text{ °C}}$ mit 1 000 in Kilogramm je m³ auszudrücken.

— ρ_t ist zu korrigieren, wobei die Tabelle der Volumenmassen ρ_T für Wasser-Alkohol-Gemische (Tabelle II des Anhangs II der Sammlung der Analysemethoden des Internationalen Weinamtes (1994), S. 17 bis 29) verwendet wird.

In der Tabelle sucht man entlang der Zeile, die der ganzzahligen Temperatur T unmittelbar unter der gemessenen Temperatur t °C entspricht, den ρ_t nächsthöheren Volumenmassenwert. Man verwendet die darunterstehende Tabellendifferenz, um die Volumenmasse ρ_t der Spirituose bei dieser ganzzahligen Temperatur T zu berechnen.

— In der Zeile dieser ganzzahligen Temperatur berechnet man die Differenz zwischen der Volumenmasse ρ' in der Tabelle unmittelbar über ρ_t und der berechneten Volumenmasse ρ_t . Diese Differenz wird durch die Tabellendifferenz, die rechts von der Volumenmasse ρ' abgelesen wird, dividiert. Der Quotient gibt die Alkoholvolumenprozentage in Dezimalen an, deren ganze Zahlen oberhalb der Spalte angegeben ist, in der sich der Volumenmassenwert ρ' befindet. (Dieser Alkoholgehalt ist Dt).

Anmerkung 4: Es ist auch möglich, dass das Pyknometer in einem Wasserbad von 20 °C ± 0,2 °C verbleibt, wenn es bis zum Eichstrich gefüllt wird.

A.4.2.1.4. Ergebnis

Der tatsächliche Alkoholgehalt in Volumen wird unter Verwendung der Volumenmasse ρ_{20} anhand der nachstehend angegebenen Tabellen errechnet.

Bei der Tabelle mit dem Wert des Alkoholgehalts (% vol) bei 20 °C als Faktor der Volumenmasse bei 20 °C von Wasser-Alkohol-Gemischen handelt es sich um die Internationale Alkoholtabelle, die von der Internationalen Organisation für das gesetzliche Messwesen in ihrer Empfehlung Nr. 22 verabschiedet wurde.

A.4.2.2. Verwendung einer zweiarmigen Waage

A.4.2.2.1. Das mit dem vorbereiteten Destillat gefüllte Pyknometer (siehe Anhang I) wird gewogen, p'' ist seine Masse bei t °C.

A.4.2.2.2. Berechnung

— Masse der Flüssigkeit im Pyknometer bei t °C
 $= p + m - p''$

— Volumenmasse bei t °C in g/ml

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

— Die Volumenmasse bei t °C ist in kg/m³ auszudrücken. Dann ist wie oben bei der Verwendung einer einarmigen Waage eine Temperaturkorrektur zur Berechnung des Alkoholgehalts bei 20 °C vorzunehmen.

A.5. Leistungsmerkmale der Methode (Präzision)

A.5.1. Statistische Ergebnisse des Ringversuchs

Bei einem internationalen Ringversuch ergaben sich nach einem international abgestimmten Verfahren [1] [2] folgende Daten:

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	20
Anzahl Proben	6

Proben	A	B	C	D	E	F
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	19	20	17	19	19	17
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	1	—	2	1	1	3
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	38	40	34	38	38	34
Mittelwert ($\bar{x}$) in % vol	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in % vol	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Wiederholgrenze (r) in % vol	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Vergleichstandardabweichung (s_R) in % vol	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Vergleichgrenze (R) in % vol	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Art der Proben:

A Fruchtlikör: Splitwert (*).

B Brandy: Blindduplikate.

C Whisky: Blindduplikate.

D Grappa: Splitwert (*).

E Aquavit: Splitwert (*).

F Rum: Splitwert (*).

METHODE B — BESTIMMUNG DES TATSÄCHLICHEN ALKOHOLGEHALTS VON SPIRITUOSEN — ELEKTRONISCHE DICHTMESSUNG (GESTÜTZT AUF DIE FREQUENZ DER SCHWINGUNG IN DER ZELLE EINES BIEGESCHWINGERS)

B.1. Prinzip

Die Volumenmasse der Flüssigkeit wird durch die elektronische Messung der Schwingungen eines schwingenden U-Rohrs bestimmt. Zur Durchführung dieser Messung wird die Probe in ein Schwingungssystem gegeben, dessen Eigenfrequenz durch die Masse der eingeführten Substanz verändert wird.

B.2. Reagenzien und Material

Falls nichts anderes angegeben ist, sind in der Analyse lediglich Reagenzien von anerkannter Analysequalität und Wasser von mindestens Grad 3 gemäß ISO 3696:1987 zu verwenden.

B.2.1. Azeton (CAS 666-52-4) oder reiner Alkohol.

B.2.2. Trockene Luft.

B.3. Gerät und Ausrüstung

Übliches Laborgerät, insbesondere:

B.3.1. Densimeter mit Digitalanzeige

Die zu diesen Messungen einzusetzenden elektronischen Densimeter müssen die Volumenmasse in g/ml bis zu 5 Dezimalstellen anzeigen können.

Anmerkung 1: Das Densimeter muss auf eine völlig stabile und schwingungsfreie Unterlage gestellt werden.

B.3.2. Temperaturregelung

Die Leistungen des Densimeters werden nur eingehalten, wenn die Meßzelle mit einer integrierten Wärmeregelungsvorrichtung ausgerüstet ist, die die gleiche (0,02 °C) oder eine bessere Temperaturstabilität ermöglicht.

Anmerkung 2: Die exakte Feineinstellung und die Kontrolle der Temperatur in der Meßzelle sind außerordentlich wichtige Parameter, da ein Fehler von 0,1 °C zu einer Änderung der Volumenmasse in der Größenordnung von 0,1 kg/m³ führen kann.

B.3.3. Spritzen zur Injektion der Proben oder Autosampler.

B.4. Verfahren**B.4.1. Eichung des Densimeters**

Bei der Erstinbetriebnahme muss das Gerät nach den Anweisungen des Herstellers geeicht werden. Es muss regelmäßig nachgeeicht und eine Kontrolle anhand eines garantierten Referenzstandards oder einer internen Referenzlösung des Labors vorgenommen werden, die mit einem garantierten Referenzstandard verbunden ist.

B.4.2. Bestimmung der Volumenmasse der Probe**B.4.2.1. Vor der Messung wird die Zelle erforderlichenfalls mit Azeton oder reinem Alkohol und trockener Luft zu reinigen und zu trocknen. Die Zelle mit der Probe wird gespült.****B.4.2.2. Die Probe wird (mit einer Spritze oder einem Autosampler) in die Zelle eingeführt, sodass diese vollständig gefüllt ist. Während des Einfüllens muss sichergestellt werden, dass alle Luftblasen vollständig beseitigt werden. Die Probe muss homogen sein und darf keine festen Teilchen enthalten. Gegebenenfalls müssen alle Schwebstoffe vor der Analyse ausgefiltert werden.****B.4.2.3. Nach der Stabilisierung der Messung ist die Volumenmasse ρ_{20} oder der vom Gerät angezeigte Alkoholgehalt aufzuzeichnen.****B.4.3. Ergebnis**

Wird die Volumenmasse ρ_{20} verwendet, so ist der tatsächliche Alkoholgehalt anhand nachstehender Tabellen zu berechnen:

Als Tabelle mit dem Wert des Alkoholgehalts (% vol) bei 20 °C für eine gegebene Volumenmasse von Wasser-Alkohol-Gemischen bei 20 °C wird die von der Internationalen Organisation für das gesetzliche Messwesen in ihrer Empfehlung Nr. 22 verabschiedete internationale Tabelle verwendet.

B.5. Leistungsmerkmale der Methode (Präzision)**B.5.1. Statistische Ergebnisse des Ringversuchs**

Bei einem internationalen Ringversuch ergaben sich nach einem international abgestimmten Verfahren [1] [2] folgende Daten:

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	16
Anzahl Proben	6

Proben	A	B	C	D	E	F
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	11	13	15	16	14	13
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	2	3	1	—	1	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	22	26	30	32	28	26
Mittelwert ($\bar{x}$) in % vol	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_p) in % vol	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_p) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Wiederholgrenze (r) in % vol	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Vergleichstandardabweichung (s_R) in % vol	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Vergleichgrenze (R) in % vol	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Art der Proben:

A Fruchtlükör: Splitwert (*).

B Brandy: Blindduplikate.

C Whisky: Blindduplikate.

D Grappa: Splitwert (*).

E Aquavit: Splitwert (*).

F Rum: Splitwert (*).

METHODE C — BESTIMMUNG DES TATSÄCHLICHEN ALKOHOLGEHALTS DER SPIRITUOSEN DURCH DICHTEMESSUNG MIT DER HYDROSTATISCHEN WAAGE**C.1. Prinzip**

Der Alkoholgehalt von Spirituosen kann densimetrisch mit Hilfe der hydrostatischen Waage nach dem Archimedes-Prinzip gemessen werden, dem zufolge ein in eine Flüssigkeit eintauchender Körper durch diese einen Auftrieb erfährt, der gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ist.

C.2. Reagenzien und Material

Falls nichts anderes angegeben ist, sind während der Analyse nur Reagenzien von anerkannter Analysequalität und Wasser von mindestens Grad 3 gemäß ISO 3696:1987 zu verwenden.

C.2.1. Schwimmerreinigungslösung (Natriumhydroxid, 30 % w/v)

Für die Zubereitung von 100 ml Lösung werden 30 g Natriumhydroxid gewogen und mit Ethanol von 96 % vol aufgefüllt.

C.3. Gerät und Ausrüstung

Übliches Laborgerät, insbesondere:

C.3.1. Einarmige hydrostatische Waage; Empfindlichkeit 1 mg.**C.3.2. Schwimmer mit einem Volumen von mindestens 20 ml, eigens an die Waage angepasst, aufgehängt an einem Faden mit einem Durchmesser von höchstens 0,1 mm Durchmesser.****C.3.3. Messzylinder mit Eichstrich. Der Schwimmer muss vollständig in die im Glaszylinder befindliche, unter dem Eichstrich stehende Flüssigkeit eintauchen, so dass die Oberfläche der Flüssigkeit lediglich vom Faden durchschnitten wird. Der Innendurchmesser des Glaszylinders muss mindestens 6 mm mehr betragen als der Durchmesser des Schwimmers.****C.3.4. Thermometer (oder Temperaturmesssonde), Einteilung in Grad und Zehntelgrad von 10 bis 40 °C, auf 0,05 °C genau geeicht.****C.3.5. Von einer anerkannten Prüfstelle geeichte Gewichte.**

Anmerkung 1: Auch eine zweiarmige Waage kann verwendet werden; das Prinzip ist in Kapitel 1 „Volumenmasse und relative Dichte“ des Anhangs der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 (S. 7) beschrieben.

C.4. Verfahren

Zwischen jeder Messung sind Schwimmer und Messzylinder mit destilliertem Wasser zu reinigen, mit weichem, fussel freiem Laborpapier anzuwischen und mit der Lösung, deren Volumenmasse zu bestimmen ist, zu spülen. Die Messungen sind durchzuführen, sobald die Apparatur wieder im Gleichgewicht ist, um den Alkoholverlust durch Verdampfen zu beschränken.

C.4.1. Eichung der Waage

Obgleich die Waagen im Allgemeinen mit einem internen Eichsystem ausgerüstet sind, muss die hydrostatische Waage mit Gewichten geeicht werden können, die von einer amtlichen Prüfstelle kontrolliert worden sind.

C.4.2. Eichung des Schwimmers**C.4.2.1. Der Glaszylinder wird bei einer Temperatur von 15 °C bis 25 °C, vorzugsweise aber bei etwa 20 °C, mit bidestilliertem Wasser (oder Wasser gleichwertiger Reinheit, z. B. mikrofiltriertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von 18,2 MΩ/cm) bis zum Eichstrich gefüllt.****C.4.2.2. Schwimmer und Thermometer werden eingetaucht und geschüttelt, danach wird die Volumenmasse der Flüssigkeit vom Gerät abgelesen; erforderlichenfalls wird die Ablesung auf den Wert für Wasser bei Messtemperatur korrigiert.****C.4.3. Kontrolle mittels Wasser-Alkohol-Lösung****C.4.3.1. Der Glaszylinder wird bei einer Temperatur von 15 °C bis 25 °C, vorzugsweise aber bei etwa 20 °C, mit einer Wasser-Alkohol-Lösung bekannten Gehalts bis zum Eichstrich gefüllt.****C.4.3.2. Schwimmer und Thermometer werden eingetaucht und geschüttelt, danach wird die Volumenmasse der Flüssigkeit (oder der Alkoholgehalt, falls das Gerät es erlaubt) vom Gerät abgelesen. Der so festgestellte Alkoholgehalt muß mit dem zuvor bestimmten Alkoholgehalt übereinstimmen.**

Anmerkung 2: Diese Lösung mit bekanntem Alkoholgehalt kann auch anstelle von bidestilliertem Wasser zur Eichung des Schwimmers verwendet werden.

- C.4.4. Messung der Volumenmasse eines Destillats (oder seines Alkoholgehalts, falls das Gerät es erlaubt)
- C.4.4.1. Der Glaszylinder wird bis zum Eichstrich mit der Probe gefüllt.
- C.4.4.2. Schwimmer und Thermometer werden eingetaucht und geschüttelt, danach wird die Volumenmasse der Flüssigkeit (oder der Alkoholgehalt, falls das Gerät es erlaubt) vom Gerät abgelesen. Falls die Volumenmasse bei $t\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ρ_t) berechnet wird, muss die Temperatur aufgezeichnet werden.
- C.4.4.3. Der Wert ρ_t wird mittels der Tabelle über die Volumenmassen ρ_T für Wasser-Alkohol-Gemische (Tabelle II des Anhangs II der Sammlung der internationalen Methoden des Internationalen Weinamts (1994) S. 17 bis 29ff.) umgerechnet.
- C.4.5. Reinigung des Schwimmers und des Glaszylinders
- C.4.5.1. Der Schwimmer wird in die im Glaszylinder befindliche Reinigungslösung eingetaucht.
- C.4.5.2. Eine Stunde lang einwirken lassen, wobei der Schwimmer periodisch in Drehung versetzt wird.
- C.4.5.3. Reichlich unter fließendem Wasser, danach mit destilliertem Wasser spülen.
- C.4.5.4. Mit weichem fusselfreiem Laborpapier abtrocknen.

Dieser Vorgang ist bei jeder Erstbenutzung des Schwimmers und dann nach Bedarf regelmäßig durchzuführen.

C.4.6. Ergebnis

Anhand der Volumenmasse ρ_{20} wird unter Verwendung nachstehender Tabellen der tatsächliche Alkoholgehalt errechnet:

Die Tabelle mit dem Wert des Alkoholgehalts (% vol) bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach Maßgabe der Volumenmasse von Wasser-Alkohol-Gemischen bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die von der Internationalen Organisation für das gesetzliche Messwesen in ihrer Empfehlung Nr. 22 verabschiedete internationale Tabelle.

C.5. **Leistungsmerkmale der Methode (Präzision)**

C.5.1. Statistische Ergebnisse des Ringversuchs

Bei einem internationalen Ringversuch ergaben sich nach einem international abgestimmten Verfahren [1] [2] folgende Daten:

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	12
Anzahl Proben	6

Proben	A	B	C	D	E	F
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	12	10	11	12	11	9
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	—	2	1	—	1	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	24	20	22	24	22	18
Mittelwert ($\bar{x}$) in % vol	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_p) in % vol	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_p) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Wiederholgrenze (r) in % vol	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Vergleichstandardabweichung (s_R) in % vol	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Vergleichgrenze (R) in % vol	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Art der Proben:

A Fruchtlükör: Splitwert (*).

B Brandy: Blindduplikate.

C Whisky: Blindduplikate.

D Grappa: Splitwert (*).

E Aquavit: Splitwert (*).

F Rum: Splitwert (*).

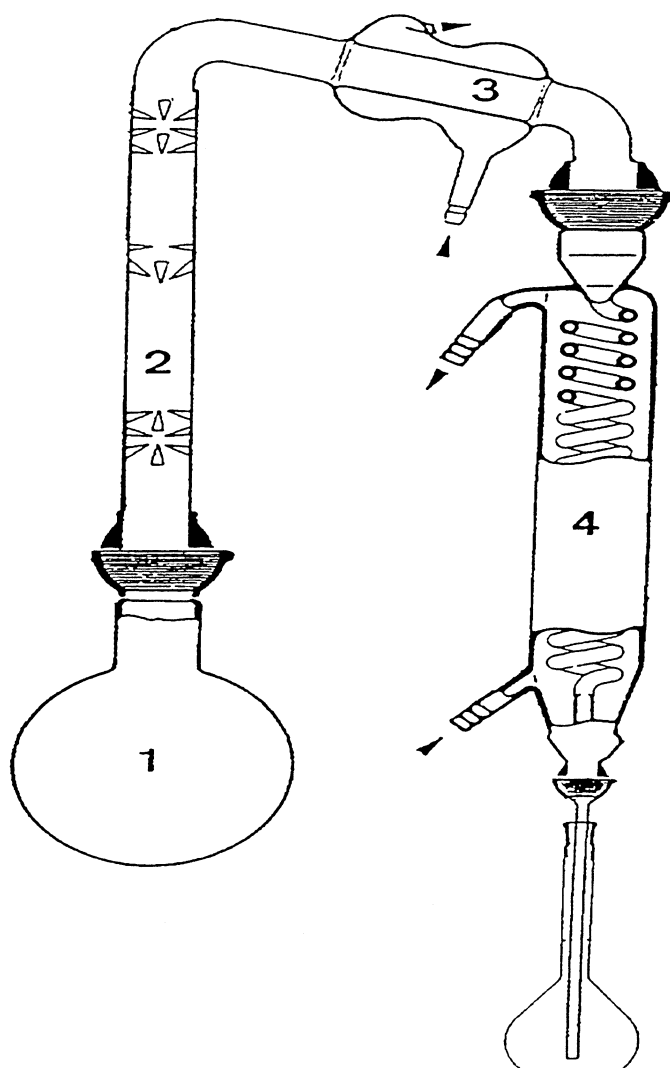


Schaubild 1: Destillationsgerät zur Messung des tatsächlichen Alkoholgehalts in Volumen von Spirituosen

1. 1-l-Normalschliffkolben mit genormtem Rundglasstöpsel.
2. 20-cm-Vigreux-Rektifizierkolonne.
3. 10-cm-West-Kondensator mit geradem Rand.
4. 40-cm-Schlangenkühler.

II. BESTIMMUNG DES GESAMT-TROCKENEXTRAKTS VON SPIRITUOSEN DURCH GRAVIMETRIE**1. Anwendungsbereich**

Entsprechend der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 ist diese Methode lediglich für Aquavit vorgesehen, bei dem der Trockenextrakt nicht mehr als 15 g/l betragen darf.

2. Normen

ISO 3696:1987: Wasser für Analysezwecke — Spezifikationen und Testverfahren

3. Definition

Der Gesamt-Trockenextrakt oder die Gesamt-Trockensubstanz stellt die Gesamtmenge aller Substanzen dar, die sich unter bestimmten physikalischen Bedingungen nicht verflüchtigen.

4. Prinzip

Der nach Verdampfen der Spirituose über kochendem Wasserbad und Trocknen im Trockenofen verbleibende Rückstand wird gewogen.

5. Gerät und Ausrüstung

- 5.1. Flache zylindrische Verdampfungsschale mit 55 mm Durchmesser.
- 5.2. Kochendes Wasserbad.
- 5.3. 25-ml-Pipette, Klasse A.
- 5.4. Trockenofen.
- 5.5. Trockner.
- 5.6. Analysewaage mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mg.

6. Probenahmen und Proben

Die Proben werden vor der Analyse bei Raumtemperatur aufbewahrt.

7. Verfahren

- 7.1. 25 ml der Spirituose mit weniger als 15 g/l Trockenmasse wird in eine zuvor gewogene flache zylindrische Verdampfungsschale mit 55 mm Durchmesser pipettiert. In der ersten Verdampfungsstunde wird die Verdampfungsschale an den Rand eines kochenden Wasserbades gesetzt, damit die Flüssigkeit nicht kocht, um Spritzverluste zu vermeiden. Danach wird die Schale eine Stunde lang unmittelbar in Kontakt mit dem Dampf des kochenden Wasserbades gebracht.
- 7.2. Der Trockenvorgang wird vervollständigt, indem die Schale für zwei Stunden in einen Trockenofen bei 105 °C ± 3 °C gestellt wird. Die Verdampfungsschale in einem Exsikkator abkühlen lassen und die Verdampfungsschale und ihren Inhalt wägen.

8. Berechnung

Die Rückstandsmasse vervielfältigt mit 40 entspricht dem in der Spirituose enthaltenen Trockenextrakt und wird bis zu einer Dezimalstelle in g/l ausgedrückt.

9. Leistungsmerkmale der Methode (Präzision)

- 9.1. Statistische Ergebnisse des Ringversuchs

Bei einem internationalen Ringversuch ergaben sich nach einem international abgestimmten Verfahren [1] [2] folgende Daten:

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	10
Anzahl Proben	4

Proben	A	B	C	D
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	9	9	8	9
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	1	1	2	—
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	18	18	16	18
Mittelwert ($\bar{x}$) in g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Wiederholstandardabweichung (s_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Wiederholgrenze (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Vergleichstandardabweichung (s_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Vergleichgrenze (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Rum: Splitwert.

C Grappa: Splitwert.

D Aquavit: Splitwert.

III. BESTIMMUNG DER FLÜCHTIGEN BESTANDTEILE VON SPIRITUOSEN

III.1. ALLGEMEINE BEMERKUNGEN

1. Definitionen

In der Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 sind für eine Reihe von Spirituosen (Rum, Branntwein aus Weinbauerzeugnissen, Obstbrand usw.) ein Mindestgehalt an flüchtigen Bestandteilen außer Ethylalkohol und Methanol festgesetzt worden. Lediglich für diese Reihe von Getränken werden die genannten Werte herkömmlicherweise als äquivalent zur Summe der Konzentrationen folgender Stoffe angesehen:

1. flüchtige Säuren ausgedrückt als Essigsäure;
2. Aldehyde, ausgedrückt als Ethanal durch die Summe von Ethanal (Azetaldehyd) und die Ethanalfraktion in 1,1-Diethoxyethan (Azetal);
3. folgende höhere Alkohole: Propanol-1, Butanol-1, Butanol-2, Methyl-2-Propanol-1, geprüft am einzelnen Alkohol und Methyl-2-Butanol-1, Methyl-3-Butanol-1, geprüft am einzelnen Alkohol oder an der Summe von beiden;
4. Ethylazetat.

Die herkömmlichen Methoden zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile sind folgende:

- flüchtige Säuren mittels der flüchtigen Gesamtsäure;
- Aldehyde (Ethanal und Azetal), Ethylazetat und Alkohole mittels Gaschromatographie (CG).

2. Analyse der flüchtigen Bestandteile durch Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen anderer als der oben genannten flüchtigen Bestandteile können sich als besonders aufschlussreiches Mittel zur Bestimmung sowohl des Ursprungs des bei der Destillation verwendeten Rohmaterials als auch der tatsächlichen Destillationsbedingungen erweisen.

Verschiedene Spirituosen enthalten andere flüchtige Bestandteile wie Aromabestandteile, die für die jeweils zur Alkoholgewinnung verwendeten Ausgangsstoffe, das Aroma der Spirituose und die besonderen Merkmale der Spirituosenzubereitung kennzeichnend sind. Diese Bestandteile sind für die Beurteilung der Anforderungen nach Verordnung (EWG) Nr. 1576/89 von Bedeutung.

III.2. BESTIMMUNG DER FLÜCHTIGEN AROMABESTANDTEILE VON SPIRITUOSEN DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

1. Anwendungsbereich

Diese Methode eignet sich für die Bestimmung von 1,1-Diethoxyethan (Azetal), Methyl-2-Butanol-1 (Amylalkohol), Methyl-3-Butanol-1 (Isoamylalkohol), Methanol (Methylalkohol), Ethylethanoat (Ethylazetat), Butanol-1 (n-Butanol), Butan-2 (Trockenbutanol), Methyl-2-Propanol-1 (Isobutylalkohol), Propanol-1 (n-Propanol) und Ethanal (Azetaldehyd) in Spirituosen mittels Gaschromatographie. Bei der Methode wird ein interner Standard, z. B. Pentanol-3, verwendet. Die Analytenkonzentrationen werden als Gramm je 100 Liter Alkohol abs. ausgedrückt; der Alkoholgehalt des Erzeugnisses muss vor der Analyse bestimmt werden. Mit dieser Methode können folgende Spirituosen analysiert werden: Whisky, Brandy, Rum, Branntwein, Obstbrand und Tresterbrand.

2. Normen

ISO 3696:1987: Wasser für Laboranalysenverwendung — Spezifikationen und Testmethoden.

3. Definition

Aromabestandteile sind während der Gärung, Destillation und Reifung von Spirituosen gleichzeitig mit Ethanol gebildete flüchtige Stoffe.

4. Prinzip

Aromabestandteile in Spirituosen werden durch Direkteinspritzung der Spirituose oder einer entsprechend verdünnten Spirituose in einen Gaschromatographen (CG) bestimmt. Der Spirituose wird vor der Einspritzung ein angemessener interner Standard hinzugefügt. Die Aromabestandteile werden mit Hilfe eines Temperaturprogramms an geeigneter Kolonne abgetrennt und mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) nachgewiesen. Dabei wird die Konzentration des einzelnen Aromabestandteils gegenüber dem internen Standard anhand von Reaktionsfaktoren bestimmt, die bei der Eichung unter identischen Chromatographiebedingungen wie bei der Analyse der Spirituose festgestellt werden.

5. Reagenzien und Material

Wenn nichts anderes angegeben ist, werden lediglich Reagenzien mit einer Reinheit von über 97 %, die bei einem von der ISO zugelassenen Lieferanten erworben wurden, für die ein Reinheitszeugnis gilt und die anlässlich der Testverdünnung frei von anderen Aromabestandteilen sind (dies lässt sich durch Einspritzung einzelner Aromabestandteilstandards bei Testverdünnung unter Gaschromatographiebedingungen gemäß 6.4 bestätigen), und ausschließlich Wasser von mindestens Grad 3 gemäß Definition ISO 3696 verwendet. Azetal und Azetaldehyd müssen im Dunkeln bei weniger als 5 °C, alle anderen Reagenzien bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

- 5.1. Reines Ethanol (CAS 64-17-5).
- 5.2. Methanol (CAS 67-56-1).
- 5.3. Propanol-1 (CAS 71-23-8).
- 5.4. Methyl-2-Propanol-1 (CAS 78-33-1).
- 5.5. Pentanol-3 (CAS 584-02-1). Geeignete interne Standards: Pentanol-3 (CAS 584-02-1), Pentanol-1 (CAS 71-41-0), Methyl-4-Pentanol-1 (CAS 626-89-1) oder Methylnonanoat (CAS 1731-84-6).
- 5.6. Methyl-2-Butanol-1 (CAS 137-32-6).
- 5.7. Methyl-3-Butanol-1 (CAS 123-51-3).
- 5.8. Ethylazetat (CAS 141-78-6).
- 5.9. Butanol-1 (CAS 71-36-3).
- 5.10. Butanol-2 (CAS 78-92-2).
- 5.11. Azetaldehyd (CAS 75-07-0).
- 5.12. Azetal (CAS 105-57-7).
- 5.13. Ethanollösung 40 % v/v.

Für die Zubereitung von 400 ml/l Ethanollösung werden 400 ml Ethanol (5.1) in einen 1-l-Meßkolben gegossen, das Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

- 5.14. Zubereitung und Aufbewahrung von Standardlösungen (Verfahren für die validierte Methode).

Alle Standardlösungen müssen bei weniger als 5 °C aufbewahrt und jeden Monat frisch zubereitet werden: Die Masse der Bestandteile und Lösungen ist bis 0,1 mg aufzuzeichnen.

5.14.1. Standardlösung — A

In einen 100-ml-Meßkolben mit ungefähr 60 ml Ethanollösung (5.13) werden folgende Reagenzien pipettiert, um die Verdampfung der Bestandteile so gering wie möglich zu halten; danach wird das Volumen mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt. Das Gewicht des Kolbens, jedes einzelnen zugesetzten Stoffes und das Gesamtgewicht des Inhalts ist aufzuzeichnen.

Bestandteil	Masse (ml)
Methanol (5.2)	3,0
Propanol-1 (5.3)	3,0
Methyl-2-Propanol-1 (5.4)	3,0
Methyl-2-Butanol-1 (5.6)	3,0
Methyl-3-Butanol-1 (5.7)	3,0
Ethylazetat (5.8)	3,0
Butanol-1 (5.9)	3,0
Butanol-2 (5.10)	3,0
Acetaldehyd (5.11)	3,0
Azetal (5.12)	3,0

Anmerkung 1: Azetal und Azetaldehyd sollten vorzugsweise zuletzt hinzugefügt werden, um die Verdampfungsverluste so klein wie möglich zu halten.

5.14.2. Standardlösung — B

In einen 100-ml-Messkolben mit ungefähr 80 ml Ethanollösung (5.13) werden 3 ml Pentanol-3 oder ein anderer geeigneter interner Standard (5.5) pipettiert und das Volumen mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, das Gewicht von Pentanol-3 oder eines anderen internen Standards sowie das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

5.14.3. Standardlösung — C

In einen 100-ml-Messkolben mit ungefähr 80 ml Ethanollösung (5.13) werden 1 ml Lösung A (5.14.1) und 1 ml Lösung B (5.14.2) pipettiert und das Volumen mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, jeder zugefügte Bestandteil und das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

5.14.4. Standardlösung — D

Zum Schutz der Analysekontinuität wird eine Qualitätskontrollnorm vorbereitet, wobei die früher hergestellte Norm A (5.14.1) verwendet wird. Dabei wird in einen 100-ml-Messkolben mit ungefähr 80 ml Ethanollösung (5.13) und 1 ml Lösung A (5.14.1) pipettiert und mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, jeder zugefügte Bestandteil und das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

5.14.5. Standardlösung — E

In einen 100-ml-Messkolben mit ungefähr 80 ml Ethanollösung (5.13) werden 10 ml Lösung B (5.14.2) pipettiert und mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, jedes einzelnen zugefügten Bestandteils und das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

5.14.6. Zur Überprüfung der Linearreaktion von FID verwendete Standardlösungen

In getrennte 100-ml-Messkolben mit ungefähr 80 ml Ethanollösung (5.13) werden 0, 0,1, 0,5, 1,0 bzw. 2,0 ml Lösung A (5.14.1) und 1 ml Lösung B (5.14.2) pipettiert, mit Ethanollösung (5.13) aufgefüllt und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, jedes einzelnen zugefügten Bestandteils und das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

5.14.7. QC-Standardlösung

In eine Waagschale werden 9 ml Standardlösung D (5.14.4) und 1 ml Standardlösung E (5.14.5) pipettiert und sorgfältig vermischt.

Das Gewicht des Kolbens, jedes einzelnen zugefügten Bestandteils und das Gesamtengewicht des Inhalts werden aufgezeichnet.

6. Gerät und Ausrüstung

6.1. Gerät für die Bestimmung der Volumenmasse und des Alkoholgehalts.

6.2. Analysewaage zur Messung bis vier Dezimalstellen.

6.3. Gaschromatograph mit Temperaturprogramm mit einem Flammenionisationsdetektor und Integrator oder sonstigem Datenverarbeitungssystem zur Bestimmung von Peakflächen oder Peakhöhen.

6.4. Gaschromatographiesäule(n) zur Abtrennung von Analyten, wobei die Mindestauflösung zwischen den Einzelbestandteilen (außer Methyl-2-Butanol-1 und Methyl-3-Butanol-1) mindestens 1,3 betragen muss.

Anmerkung 2: Folgende Säulen und GC-Bedingungen sind Beispiele, die sich als geeignet erwiesen haben:

1. Eine Retentionslücke $1\text{ m} \times 0,32\text{ mm i.d.}$ wird an eine CP-WAX-57-CB-Säule $50\text{ m} \times 0,32\text{ mm i.d.}$ $0,2\text{ }\mu\text{m}$ Filmstärke (stabilisiertes Polyäthylenglycol) und danach an eine Carbowax 400-Säule $50\text{ m} \times 0,32\text{ mm i.d.}$ $0,2\text{ }\mu\text{m}$ Filmstärke angeschlossen. (Die Säulen werden mit Press-fit-Anschlüssen verbunden.)

Trärgas und Druck:	Helium (135 kPa)
Säulentemperatur:	35 °C während 17 min, 35 °C bis 70 °C bei 12 °C/min, 70 °C während 25 min
Injektortemperatur:	150 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Injektionsvolumen:	1 µl, Split 20 bis 100:1

2. Eine Retentionslücke 1 m × 0,32 mm i.d. wird an eine CP-WAX-57-CB-Säule 50 m × 0,32 mm i.d. 0,2 µm Filmstärke (stabilisiertes Polyethylenglycol) angeschlossen. (Die Retentionslücke wird mit Press-fit-Anschluss verbunden.)

Trärgas und Druck:	Helium (65 kPa)
Säulentemperatur:	35 °C während 10 min, 35 bis 110 °C bei 5 °C/min, 110 °C bis 190 °C bei 30 °C/min, 190 °C während 2 min
Injektortemperatur:	260 °C
Detektortemperatur:	300 °C
Injektionsvolumen:	1 µl, split 55:1

3. Eine bepackte Säule (5 % CW 20M, Carbopak B), 2 m × 2 mm i.d.

Säulentemperatur:	65 °C während 4 min, 65 °C bis 140 °C bei 10 °C/min, 140 °C während 5 min, 140 °C bis 150 °C bei 5 °C/min, auf 150 °C während 3 min
Injektortemperatur:	65 °C
Detektortemperatur:	200 °C
Injektionsvolumen:	1 µl

7. Probenahmen und Proben

7.1. Laboratoriumsprobe

Der Alkoholgehalt jeder einzelnen Probe wird beim Erhalt gemessen (6.1).

8. Verfahren (Verfahren für die validierte Methode)

8.1. Testmenge

- 8.1.1. Eine geeignete versiegelte Waagschale wird gewogen und das Gewicht aufgezeichnet.
- 8.1.2. In die Schale werden 9 ml der Laborprobe pipettiert und das Gewicht (M_{PROBE}) aufgezeichnet.
- 8.1.3. 1 ml der Standardlösung E (5.14.5) werden hinzugefügt und das Gewicht (M_{IS}) aufgezeichnet.
- 8.1.4. Die Probe wird kräftig geschüttelt (mindestens 20 Bewegungen). Die Proben müssen vor der Analyse bei weniger als 5 °C aufbewahrt werden, um Flüchtigkeitsverluste so klein wie möglich zu halten.

8.2. Blindversuch

- 8.2.1. Auf einer Stellwaage mit vier Dezimalstellen (6.2) wird eine geeignete versiegelte Waagschale gewogen und das Gewicht aufgezeichnet.
- 8.2.2. 9 ml der 400-ml/l-Ethanollösung (5.13) werden in die Schale pipettiert und das Gewicht aufgezeichnet.
- 8.2.3. 1 ml Standardlösung E (5.14.5) werden hinzugefügt und das Gewicht aufgezeichnet.
- 8.2.4. Das Testmaterial wird kräftig (mindestens 20 Bewegungen) geschüttelt. Die Proben müssen vor der Analyse bei weniger als 5 °C aufbewahrt werden, um Flüchtigkeitsverluste so klein wie möglich zu halten.

8.3. Vorversuch

Die Standardlösung C (5.14.3) wird eingespritzt, um sicherzustellen, dass sämtliche Analyten (mit Ausnahme von Methyl-2-Butanol-1 und Methyl-3-Butanol-1) mit einer Mindestauflösung von 1,3 getrennt werden.

8.4. Eichung

Die Eichung ist nach folgendem Verfahren zu überprüfen: Jede der den internen Standard (IS) enthaltenden Linearstandardlösungen (5.14.6) wird nacheinander dreifach analysiert, wobei die Reaktion linear ausfallen muss. Aufgrund der Integratorpeakflächen oder -peakhöhen wird für jede Injektion das Verhältnis R für die einzelnen Aromabestandteile berechnet und eine Kurve aus R und dem Konzentrationsverhältnis des Aromabestandteils zum internen Standard (IS), C, erstellt. Dabei müsste sich eine lineare Kurve mit einem Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,99 ergeben.

$$R = \frac{\text{Peakfläche oder -höhe des Aromabestandteils}}{\text{Peakfläche oder -höhe von IS}}$$

$$C = \frac{\text{Konzentration des Aromabestandteils } (\mu\text{g/g})}{\text{Konzentration von IS } (\mu\text{g/g})}$$

8.5. Bestimmung

Die Standardlösung C (5.14.3) und 2 QC-Standardlösungen (5.14.7) werden eingespritzt. Anschließend werden unbekannte Proben (Zubereitung gemäß 8.1 und 8.2) zugefügt, wobei für analytische Stabilität bei jeder zehnten Probe ein QC-Standard eingesetzt wird. Nach jeder fünften Probe wird eine Standardlösung C (5.14.3) eingespritzt.

9. Berechnung

Für die Behandlung der Daten kann ein automatisches System verwendet werden, sofern die Daten anhand der in nachstehender Methode beschriebenen Prinzipien überprüfbar sind.

Für die Peaks der Aromabestandteile und der internen Standards sind entweder die Peakflächen oder die Peakhöhen zu messen.

9.1. Berechnung des Reaktionsfaktors

Aus dem Chromatogramm der Injektion der Standardlösung C (5.14.3) werden die Reaktionsfaktoren für jeden Aromabestandteil anhand der Gleichung (1) berechnet.

$$(1) \text{ Reaktionsfaktor} = \frac{\text{Peakfläche oder -höhe IS}}{\text{Peakfläche oder -höhe Aromabestandteil}} \times \frac{\text{Konz. Aromabest. } (\mu\text{g/g})}{\text{Konz. IS } (\mu\text{g/g})}$$

dabei sind:

IS = Interner Standard

Konz. Aromabest. = Konzentration des Aromabestandteils C (5.14.3)

Konz. IS = Konzentration des internen Standards in der Lösung C (5.14.3).

9.1.2. Probenanalyse

Die Konzentration des einzelnen Aromabestandteils in den Proben wird mit nachstehender Gleichung (2) errechnet.

(2) Konzentrationen der Aromabestandteile ($\mu\text{g/g}$) =

$$\frac{\text{Peakfläche oder -höhe des Aromabestandteils}}{\text{Peakfläche oder -höhe IS}} \times \frac{M_{\text{IS}} (\text{g})}{M_{\text{PROBE}} (\text{g})} \times \text{Konz. IS } (\mu\text{g/g}) \times \text{RF}$$

dabei sind

M_{PROBE} = Gewicht der Probe (8.1.2)

M_{IS} = Gewicht des internen Standards (8.1.3)

Konz. IS = Konzentration des internen Standards in Lösung E (5.14.5)

RF = Reaktionsfaktor berechnet mit Gleichung 1.

9.1.3. Analyse der Qualitätskontrollstandardlösung

Mit der nachstehenden Gleichung (3) wird der Rückgewinnungsprozentsatz des Zielwertes für jeden einzelnen Aromabestandteil in den Qualitätskontrollnormen (5.14.7) errechnet:

$$(3) \% \text{ Rückgewinnung der Qualitätskontrollprobe} = \frac{\text{Konz. des Analyten im Qualitätskontrollstandard}}{\text{Konz. des Analyten in Lösung D}} \times 100$$

Die Konzentration des Analyten im Qualitätskontrollstandard wird anhand obiger Gleichungen (1) und (2) errechnet.

9.2. Abschließende Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden aus µg/g anhand folgender Gleichungen (4) in g je 100 Liter Alkohol abs. umgerechnet:

(4) Konzentration in g je 100 Liter Alkohol abs. =

$$\text{Konz (µg/g)} \times \rho \times 10 / (\text{Gehalt (in \% vol)} \times 1\,000),$$

dabei ist

ρ = Volumenmasse in Kg/m³.

Die Ergebnisse werden in drei signifikanten Zahlen mit höchstens einer Dezimalstelle ausgedrückt, und zwar 11,4 g je 100 Liter Alkohol abs.

10. Qualitätssicherung und -kontrolle (bei der validierten Methode)

Mit obiger Gleichung (2) wird die Konzentration des einzelnen Aromabestandteils in den Qualitätskontrollstandardlösungen, wie sie nach dem Verfahren gemäß 8.1.1 bis 8.1.4 hergestellt wurden, errechnet. Mit der Gleichung (3) wird der Rückgewinnungssatz des Zielwertes errechnet. Liegen die erzielten Ergebnisse innerhalb $\pm 10\%$ der theoretischen Werte der einzelnen Aromabestandteile, so kann die Analyse fortgesetzt werden. Falls nicht, muss nach der Ursache für die Ungenauigkeit gesucht und entsprechende Abhilfe geschaffen werden.

11. Leistungsmerkmale der Methode (Präzision)

Statistische Ergebnisse des Ringversuchs: In den nachstehenden Tabellen sind die Werte für folgende Verbindungen zusammengefasst: Ethanal, Ethylazetat, Azetal, Gesamthethanal, Methanol, Butanol-2, Propanol-1, Butanol-1, Methyl-2-Propanol-1, Methyl-2-Butanol-1, Methyl-3-Butanol-1.

Bei einem internationalen Ringversuch ergaben sich nach einem international abgestimmten Verfahren folgende Daten:

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	32
Anzahl Proben	5
Analyt	Ethanal

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	28	26	27	27	28
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	2	4	3	3	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	56	52	54	54	56
Mittelwert ($\bar{x}$) µg/g	63,4	71,67	130,4	38,4 13,8 (*)	28,6 52,2 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) µg/g	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD _r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Wiederholgrenze (r) µg/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Vergleichstandardabweichung (s_R) µg/g	12	14	22	6,8	8,9
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD _R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Vergleichgrenze (R) µg/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyte Ethylazetat

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	24	24	25	24	24
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	2	2	1	2	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	48	48	50	48	48
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	96,8	1 046	120,3	112,5 91,8 (*)	99,1 117,0 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD _r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Wiederholgrenze (r) in µg/g	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD _R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Vergleichgrenze (R) in µg/g	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Azetal

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	20	21	22	17	21
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	4	3	2	4	3
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	40	42	44	34	42
Mittelwert ($\bar{x}$) µg/g	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60 (*)	15,1 28,3 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD _r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Wiederholgrenze (r) in µg/g	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD _R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Vergleichgrenze (R) in µg/g	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Gesamthethanal

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	23	19	22	21	22
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	1	5	2	3	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	46	38	44	42	44
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD _r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Wiederholgrenze (r) in µg/g	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	13	15	24,1	7,3	9,0
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD _R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Vergleichgrenze (R) in µg/g	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Methanol

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	26	27	27	28	25
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	4	3	3	1	4
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	52	54	54	56	50
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	4,4	27	22	1,5	1,3
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD _r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Wiederholgrenze (r) in µg/g	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	13	99	60	4,5	2,8
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD _R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Vergleichgrenze (R) in µg/g	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 4
 Analyt Butanol-2

Proben	A	B	C	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	21	27	29	22
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	4	3	1	3
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	42	54	58	44
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	0,40	2,2	0,87	0,64
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Wiederholgrenze (r) in µg/g	1,1	6,1	2,5	1,8
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	0,89	13	3,2	0,87
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Vergleichgrenze (R) in µg/g	2,5	35,5	8,9	2,4

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.
 B Kirsch: Blindduplikate.
 C Grappa: Blindduplikate.
 E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Propanol-1

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	29	27	27	29	29
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	2	4	3	2	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	58	54	54	58	58
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Wiederholgrenze (r) in µg/g	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Vergleichgrenze (R) in µg/g	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.
 B Kirsch: Blindduplikate.
 C Grappa: Blindduplikate.
 D Whisky: Splitwerte (*).
 E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	32
Anzahl Proben	3
Analyt	Butanol-1

Proben	A	B	C
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	20	22	22
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	4	4	6
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	40	44	44
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	3,79	5,57	7,54
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	0,43	0,20	0,43
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Wiederholgrenze (r) in µg/g	1,1	0,6	1,2
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	0,59	0,55	0,82
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Vergleichgrenze (R) in µg/g	1,7	1,5	2,3

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

Jahr des Ringversuchs	1997
Anzahl Laboratorien	32
Anzahl Proben	53
Analyt	Methyl-2-Propanol-1

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	28	31	30	26	25
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	3	0	1	5	6
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	56	62	60	52	50
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Wiederholgrenze (r) in µg/g	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Vergleichgrenze (R) in µg/g	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.

B Kirsch: Blindduplikate.

C Grappa: Blindduplikate.

D Whisky: Splitwerte (*).

E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Methyl-2-Butanol-1

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	25	26	25	27	25
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	3	2	3	1	2
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	50	52	50	54	50
Mittelwert ($\bar{x}$) µg/g	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Wiederholgrenze (r) in µg/g	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Vergleichgrenze (R) in µg/g	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.
 B Kirsch: Blindduplikate.
 C Grappa: Blindduplikate.
 D Whisky: Splitwerte (*).
 E Rum: Splitwerte (*).

Jahr des Ringversuchs 1997
 Anzahl Laboratorien 32
 Anzahl Proben 5
 Analyt Methyl-3-Butanol-1

Proben	A	B	C	D	E
Anzahl der nach Beseitigung der Ausreißer berücksichtigten Laboratorien	23	23	24	27	21
Anzahl Ausreißer (Laboratorien)	5	5	4	1	6
Anzahl berücksichtigter Ergebnisse	46	46	48	54	42
Mittelwert ($\bar{x}$) in µg/g	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Wiederholstandardabweichung (s_r) in µg/g	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Relative Wiederholstandardabweichung (RSD_r) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Wiederholgrenze (r) in µg/g	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Vergleichstandardabweichung (s_R) in µg/g	29,8	13	21	8,5	6,7
Relative Vergleichstandardabweichung (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Vergleichgrenze (R) in µg/g	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Art der Proben:

A Brandy: Blindduplikate.
 B Kirsch: Blindduplikate.
 C Grappa: Blindduplikate.
 D Whisky: Splitwerte (*).
 E Rum: Splitwerte (*).