

REGULAMENTO (CE) N.º 2870/2000 DA COMISSÃO
de 19 de Dezembro de 2000
que estabelece métodos de análise comunitários de referência aplicáveis no sector das bebidas
espirituosas

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia,

Tendo em conta o Regulamento (CEE) n.º 1576/89 do Conselho, de 29 de Maio de 1989, que estabelece as regras gerais relativas à definição, à designação e à apresentação das bebidas espirituosas ⁽¹⁾, com a última redacção que lhe foi dada pelo Acto de Adesão da Áustria, da Finlândia e da Suécia, e, nomeadamente, o n.º 8 do seu artigo 4.º,

Considerando o seguinte:

- (1) O n.º 8 do artigo 4.º do Regulamento (CEE) n.º 1576/89 prevê a adopção de métodos de análise das bebidas espirituosas. Em caso de inspecção oficial ou litígio, devem ser utilizados métodos de referência que garantam a observância do Regulamento (CEE) n.º 1576/89 e do Regulamento (CEE) n.º 1014/90 da Comissão, de 24 de Abril de 1990, que estabelece as normas de aplicação para a definição, designação e apresentação das bebidas espirituosas ⁽²⁾, com a última redacção que lhe foi dada pelo Regulamento (CE) n.º 2140/98 ⁽³⁾.
- (2) Sempre que possível, é conveniente adoptar como métodos de análise comunitários de referência métodos que beneficiem do reconhecimento geral, procedendo para o efeito à respectiva descrição.
- (3) A fim de ter em conta os progressos científicos e as diferenças de equipamento dos laboratórios oficiais, é conveniente permitir, sob a responsabilidade do director do laboratório em questão, a aplicação de métodos baseados em princípios de medição diferentes dos utilizados nos métodos de referência descritos no anexo do presente regulamento, desde que tais métodos ofereçam garantias suficientes quanto a resultados e, em especial, satisfaçam os critérios estabelecidos no anexo da Directiva 85/591/CEE do Conselho, de 20 de Dezembro de 1985, relativa à introdução de modos de colheita de amostras e de métodos de análise comunitários para o controlo dos géneros destinados à alimentação humana ⁽⁴⁾, e que possa ser demonstrado que a exactidão, a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados obtidos por esses métodos não excedem os limites que caracterizam os resultados obtidos pelos métodos de referência descritos no presente regulamento. Desde que tal condição seja respeitada, pode ser autorizada a aplicação de outros métodos de análise. Todavia, é conveniente especificar que, em caso de litígio, os métodos alternativos em questão não substituem os métodos de referência.

- (4) As medidas previstas no presente regulamento estão em conformidade com o parecer do Comité de Execução para as Bebidas Espirituosas,

ADOPTOU O PRESENTE REGULAMENTO:

Artigo 1.º

Os métodos de análise comunitários de referência aplicáveis no sector das bebidas espirituosas:

- em caso de controlo oficial, ou
- em caso de litígio,

a fim de garantir a observância do Regulamento (CEE) n.º 1576/89 e do Regulamento (CEE) n.º 1014/90 figuram no anexo do presente regulamento.

Artigo 2.º

Em derrogação do primeiro travessão do artigo 1.º, são admitidos outros métodos de análise, sob a responsabilidade do director do laboratório, desde que a exactidão e a precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) dos mesmos sejam pelo menos equivalentes às dos métodos de análise de referência correspondentes, constantes do anexo.

Artigo 3.º

Quando não estiverem previstos métodos de análise comunitários de referência para a detecção e quantificação de substâncias presentes numa determinada bebida espirituosa, serão aplicáveis os métodos a seguir indicados:

- a) Métodos de análise validados por processos reconhecidos internacionalmente que satisfaçam, em especial, os critérios estabelecidos no anexo da Directiva 85/591/CEE;
- b) Métodos de análise conformes com as normas recomendadas pela Organização Internacional de Normalização (ISO);
- c) Métodos de análise reconhecidos pela Assembleia Geral da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) e publicados por iniciativa desta;
- d) Na falta dos métodos referidos nas alíneas a), b) ou c), e com base em critérios de exactidão, repetibilidade e reprodutibilidade:
 - um método de análise aprovado pelo Estado-Membro em causa,
 - se necessário, qualquer outro método de análise apropriado.

⁽¹⁾ JO L 160 de 12.6.1989, p. 1.

⁽²⁾ JO L 105 de 25.4.1990, p. 9.

⁽³⁾ JO L 270 de 7.10.1998, p. 9.

⁽⁴⁾ JO L 372 de 31.12.1985, p. 50.

Artigo 4.º

Para efeitos do disposto no presente regulamento, entende-se por:

- a) «Limite de repetibilidade», o valor abaixo ou ao nível do qual se situa, com uma probabilidade de 95 % {ISO 3534-1}, a diferença absoluta entre dois resultados experimentais obtidos em condições de repetibilidade (mesmo operador, mesma aparelhagem, mesmo laboratório, num curto intervalo de tempo);
- b) «Limite de reprodutibilidade», o valor abaixo ou ao nível do qual se situa, com uma probabilidade de 95 % {ISO 3534-1}, a diferença absoluta entre dois resultados experimentais

obtidos em condições de reprodutibilidade (operadores diferentes, aparelhagem diferente e laboratórios diferentes);

- c) «Exactidão», o grau de acordo entre o resultado experimental e o valor de referência reconhecido {ISO 3534-1}.

Artigo 5.º

O presente regulamento entra em vigor no sétimo dia seguinte ao da sua publicação no *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*.

É aplicável a partir de 1 de Janeiro de 2001.

O presente regulamento é obrigatório em todos os seus elementos e directamente aplicável em todos os Estados-Membros.

Feito em Bruxelas, em 19 de Dezembro de 2000.

Pela Comissão

Franz FISCHLER

Membro da Comissão

ANEXO

DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE REFERÊNCIA A SEGUIR INDICADOS

- I. Determinação do título alcoométrico volúmico
Apêndice I: Preparação do destilado
Apêndice II: Determinação da densidade do destilado
— Método A = picnometria
— Método B = densimetria electrónica
— Método C = densimetria com balança hidrostática
 - II. Determinação do extracto seco total (por gravimetria)
 - III. Determinação das substâncias voláteis e do metanol
 - III.1. Observações gerais
 - III.2. Compostos congêneres voláteis: aldeídos, álcoois superiores, acetato de etilo e metanol (cromatografia em fase gasosa)
 - III.3. Acidez volátil (p.m.)
 - IV. Ácido cianídrico (p.m.)
 - V. Anetol (p.m.)
 - VI. Ácido glicirrízico (p.m.)
 - VII. Calconas (p.m.)
 - VIII. Açúcares totais (p.m.)
 - IX. Gema de ovo (p.m.)
-

I. MÉTODO DE REFERÊNCIA PARA A DETERMINAÇÃO DO TÍTULO ALCOOMÉTRICO VOLÚMICO DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS

Introdução

O método de referência inclui dois apêndices:

Apêndice I: Preparação do destilado

Apêndice II: Determinação da densidade do destilado

1. Âmbito

O método é adequado para a determinação do título alcoométrico volúmico real de bebidas espirituosas.

2. Referências normativas

ISO 3696:1987: Water for analytical use — Specifications and test methods (Água para fins analíticos — Especificações e métodos de ensaio)

3. Termos e definições

3.1. Temperatura de referência:

A temperatura de referência para a determinação do título alcoométrico volúmico, da densidade e da densidade relativa de bebidas espirituosas é 20 °C.

Nota 1: O termo «a t °C» é reservado para todas as determinações (de densidade ou título alcoométrico volúmico) expressas a temperaturas diferentes da temperatura de referência de 20 °C.

3.2. Densidade

Entende-se por «massa volúmica» a massa por unidade de volume de uma bebida espirituosa no vácuo a 20 °C. É expressa em quilograma por metro cúbico (símbolo $\rho_{20\text{ °C}}$ ou ρ_{20}).

3.3. Densidade relativa:

Entende-se por «densidade relativa» a relação, expressa como número decimal, entre a densidade da bebida espirituosa a 20 °C e a densidade da água à mesma temperatura. É utilizado o símbolo $d_{20\text{ °C}/20\text{ °C}}$ ou $d_{20/20}$ ou, quando não houver riscos de confusão, simplesmente d. A característica medida será obrigatoriamente especificada no certificado de análise através dos símbolos indicados.

Nota 2: A densidade relativa pode ser obtida a partir da densidade ρ_{20} a 20 °C:

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

em que 998,203 é a densidade da água a 20 °C.

3.4. Título alcoométrico volúmico real:

Entende-se por «título alcoométrico volúmico real» de uma bebida espirituosa o número de litros de álcool etílico contido em 100 l de uma mistura hidroalcoólica de densidade idêntica à da bebida espirituosa após destilação. Os valores de referência de título alcoométrico volúmico (% vol) a 20 °C em função da densidade a 20 °C a utilizar para diversas misturas hidroalcoólicas figuram no quadro internacional adoptado pela Organização Internacional de Metrologia Legal na sua Recomendação n.º 22.

A equação geral que relaciona o título alcoométrico volúmico e a densidade de uma mistura hidroalcoólica a uma dada temperatura figura na página 40, no capítulo 3, «Título alcoométrico volúmico», do anexo do Regulamento (CEE) n.º 2676/90 da Comissão (JO L 272 de 3.10.1990, p. 1) ou no manual de métodos de análise da OIV (1994, p. 17).

Nota 3: No caso dos cremes e licores, cujos volumes é difícil medir com exactidão, pesa-se a amostra e começa-se por calcular o título alcoométrico mássico.

Fórmula de conversão:

$$\text{Título alcoométrico volúmico (\% vol)} = \frac{\text{TAM (\% m/m)} \times P_{20} \text{ (amostra)}}{P_{20} \text{ (álcool)}}$$

em que:

TAM = título alcoométrico mássico

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

4. Princípio

Destilação e determinação do título alcoométrico volúmico do destilado por picnometria, densimetria electrónica ou densimetria com uma balança hidrostática.

APÊNDICE I: PREPARAÇÃO DO DESTILADO

1. Âmbito

Este método é adequado para a preparação de destilados destinados à determinação do título alcoométrico volúmico real de bebidas espirituosas.

2. Princípio

Destilação da bebida espirituosa para separar o álcool etílico e outros compostos voláteis das substâncias que não destilam.

3. Material e reagentes

- 3.1. Grânulos regularizadores da ebulição.
- 3.2. Emulsão antiespumante concentrada (para os licores cremosos).

4. Aparelhagem e equipamento

Aparelhagem corrente de laboratório, em particular:

- 4.1. Banho de água termostaticável entre 10 °C e 15 °C.
Banho de água termostaticável a 20 °C ($\pm 0,2$ °C).
- 4.2. Balões volumétricos aferidos de 100 ml $\pm 0,1$ % e 200 ml $\pm 0,15$ % (classe A).
- 4.3. Aparelho de destilação:
 - 4.3.1. Generalidades

O aparelho de destilação utilizado deve respeitar as seguintes especificações:

- minimização do número de uniões, com garantia de estanquidade do sistema,
- inclusão de um dispositivo destinado a evitar o arrastamento do líquido em ebulição pelo vapor e a regularizar a destilação dos vapores ricos em álcool,
- condensação rápida e total dos vapores alcoólicos,
- recolha das primeiras fracções de destilado num meio aquoso.

A fonte de calor deve estar equipada com um difusor de calor apropriado, para evitar reacções de tipo pirogénico por parte das matérias não destiladas.

- 4.3.2. A figura 1 representa um exemplo adequado de aparelho de destilação, constituída pelas seguintes partes:
 - balão de fundo redondo de 1 litro, com junta de vidro esmerilado normalizada,
 - coluna de rectificação com pelo menos 20 cm de altura (modelo Vigreux, por exemplo),
 - elemento de união com condensador directo (tipo West) de aproximadamente 10 cm de comprimento, aplicado verticalmente,
 - condensador de serpentina com 40 cm de comprimento,
 - alonga de recolha do destilado com descarga no fundo de um balão graduado no qual foi introduzida uma pequena quantidade de água,

Nota: O aparelho acima descrito está previsto para amostras de, pelo menos, 200 ml. Pode, porém, ser adaptado a uma amostra mais pequena, desde que se utilize um balão de destilação mais pequeno munido de uma cabeça antiprojecções ou de outro dispositivo que evite arrastamentos.

5. Conservação da amostra a analisar

As amostras são mantidas à temperatura ambiente antes da análise.

6. Técnica

Observação preliminar:

A destilação pode ser igualmente efectuada pelo método publicado pela IUPAC (1968).

- 6.1. Verificação do aparelho de destilação.

O aparelho utilizado deve permitir que:

A destilação de 200 ml de uma solução hidroalcoólica de concentração conhecida próxima de 50 % vol não origine perdas de álcool superiores a 0,1 % vol.

- 6.2. Bebidas espirituosas de título alcoométrico inferior a 50 % vol.
- Medir 200 ml da bebida espirituosa num balão volumétrico.
- Registar a temperatura do líquido ou manter o mesmo à temperatura normalizada (20 °C).
- Vazar a amostra para o balão de fundo redondo do aparelho de destilação e lavar o balão volumétrico com três volumes de aproximadamente 20 ml de água destilada. Juntar as águas de lavagem ao conteúdo do balão de destilação.
- Nota: Esta diluição de 60 ml é suficiente para as bebidas espirituosas com menos de 250 g de extracto seco por litro. Caso contrário, para evitar reacções de pirólise, o volume das águas de lavagem deve ser, no mínimo, de 70 ml, se a concentração de extracto seco for de 300 g/l, 85 ml, para 400 g de extracto seco por litro, ou 100 ml, para 500 g de extracto seco por litro (caso de alguns cremes ou licores de frutos). Estes volumes serão ajustados proporcionalmente se o volume da amostra for diferente.
- Introduzir alguns grânulos regularizadores da ebulição (3.1) (e antiespumante no caso dos licores cremosos).
- Introduzir 20 ml de água destilada no balão volumétrico de 200 ml inicial, que será utilizado para recolher o destilado. Colocar o balão num banho de água fria (4.1) (10 °C a 15 °C no caso das bebidas espirituosas anisadas).
- Proceder à destilação, evitando os fenómenos de arrastamento e de carbonização e agitando de vez em quando o conteúdo do balão, até que o nível de destilado se situe alguns milímetros abaixo do traço de aferição do balão volumétrico.
- Quando a temperatura do destilado recolhido tiver baixado para a temperatura inicial do líquido $\pm 0,5$ °C, completar o volume com água destilada até ao traço de aferição e homogeneizar.
- Este destilado será utilizado na determinação do título alcoométrico volúmico (apêndice II).
- 6.3. Bebidas espirituosas de título alcoométrico superior a 50 % vol.
- Medir 100 ml da bebida espirituosa com um balão volumétrico de 100 ml e vazar o líquido para o balão de fundo redondo do aparelho de destilação.
- Lavar várias vezes o balão volumétrico com água destilada e juntar as águas de lavagem ao conteúdo do balão de destilação de fundo redondo. Utilizar água suficiente para que o conteúdo do balão atinja cerca de 230 ml.
- Introduzir 20 ml de água destilada num balão volumétrico de 200 ml, que será utilizado para recolher o destilado. Colocar o balão num banho de água fria (4.1) (10 °C a 15 °C no caso das bebidas espirituosas anisadas).
- Proceder à destilação, agitando de vez em quando o conteúdo do balão, até que o nível de destilado se situe alguns milímetros abaixo do traço de aferição do balão volumétrico de 200 ml.
- Quando a temperatura do destilado recolhido tiver baixado para a temperatura inicial do líquido $\pm 0,5$ °C, completar o volume com água destilada até ao traço de aferição e homogeneizar.
- Este destilado será utilizado na determinação do título alcoométrico volúmico (apêndice II).
- Nota: O título alcoométrico volúmico da bebida espirituosa é o dobro do título alcoométrico volúmico do destilado.

APÊNDICE II: DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO DESTILADO

MÉTODO A: DETERMINAÇÃO DO TÍTULO ALCOOMÉTRICO VOLÚMICO REAL DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR PICNOMETRIA**A.1. Princípio**

Determinação do título alcoométrico volúmico a partir da densidade do destilado, medida por picnometria.

A.2. Material e reagentes

Salvo indicação em contrário, utilizar na análise apenas reagentes *pro analyse* reconhecidos e água de grau não inferior a 3 (escala da norma ISO 3696:1987).

A.2.1. Solução de cloreto de sódio (2 % m/v).

Para preparar 1 litro de solução, pesar 20 g de cloreto de sódio e dissolver com água até completar 1 litro.

A.3. Aparelhagem e equipamento

Aparelhagem corrente de laboratório, em particular:

A.3.1. Balança analítica com leitura mínima de 0,1 mg.**A.3.2. Termómetro certificado ou verificado com um termómetro certificado, com junta de vidro esmerilado, calibrado em décimas de grau entre 10 °C e 30 °C.****A.3.3. Picnómetro de vidro Pyrex, com cerca de 100 ml de capacidade, dotado de um termómetro amovível com junta de vidro esmerilado (A.3.2). O picnómetro deve dispor de um tubo lateral com 25 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro interno máximo com extremidade em junta cônica esmerilada. Em caso de necessidade, poderão ser utilizados outros picnómetros descritos na norma ISO 3507, por exemplo de 50 ml.****A.3.4. Frasco-tara com volume exterior idêntico ao do picnómetro (aproximação de 1 ml) e massa igual à do picnómetro cheio com um líquido de densidade 1,01 (solução de cloreto de sódio A.2.1).****A.3.5. Camisa termicamente isolada à qual o picnómetro seja perfeitamente adaptável.**

Nota 1: O método de determinação da densidade de bebidas espirituosas no vácuo requer a utilização de uma balança de dois pratos, de um picnómetro e de um frasco-tara com o mesmo volume exterior, para cancelar permanentemente o efeito da impulsão do ar. Esta técnica simples pode ser aplicada utilizando uma balança de prato único, desde que o frasco-tara seja pesado a seguir, para atender às variações de impulsão do ar ao longo do tempo.

A.4. Técnica

Observações preliminares:

Esta técnica descreve a utilização de um picnómetro de 100 ml na determinação do título alcoométrico, para melhor exactidão. Pode, porém, ser utilizado um picnómetro mais pequeno, por exemplo de 50 ml.

A.4.1. Calibração do picnómetro

A calibração do picnómetro implica a determinação dos seguintes parâmetros:

- tara do picnómetro vazio,
- volume do picnómetro a 20 °C,
- massa do picnómetro cheio de água a 20 °C.

A.4.1.1. Calibração com uma balança de prato único

Determinar:

- massa (P) do picnómetro limpo e seco,
- massa (P1) do picnómetro cheio de água a t °C,
- massa (T0) do frasco-tara.

A.4.1.1.1. Pesar o picnómetro limpo e seco, determinando P.

A.4.1.1.2. Encher cuidadosamente o picnómetro com água destilada à temperatura ambiente e adaptar o termómetro.

Secar cuidadosamente o exterior do picnómetro e colocá-lo na camisa termicamente isolada. Agitar, por inversões, até obter uma leitura de temperatura constante.

Regular o nível do picnómetro pela extremidade superior do seu tubo lateral. Ler cuidadosamente a temperatura e, se necessário, corrigir esta última de eventuais inexactidões da escala de temperaturas.

Pesar o picnómetro cheio de água, determinando P1.

A.4.1.1.3. Pesar o frasco-tara, determinando T0.

A.4.1.1.4. Cálculos

— Tara do picnómetro vazio = P - m

em que m é a massa do ar contido no picnómetro.

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

Nota 2: 0,0012 é a densidade do ar seco a 20 °C à pressão de 760 mm Hg.

— Volume do picnómetro a 20 °C:

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

em que F_t é o factor correspondente à temperatura t °C constante do quadro I do capítulo 1, «Massa volúmica e densidade relativa», do anexo do Regulamento (CEE) n.º 2676/90 (p. 10).

$V_{20\text{ °C}}$ será obrigatoriamente conhecido com uma aproximação de 0,001 ml.

— Massa da água contida no picnómetro a 20 °C:

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

em que 0,998203 é a densidade da água a 20 °C.

Nota 3: Se necessário, pode utilizar-se o valor de 0,99715 para a densidade no ar e calcular o título alcoométrico com base na densidade correspondente no ar constante dos quadros utilizados pelos serviços aduaneiros e de impostos especiais sobre o consumo do Reino Unido; nesse caso, não será feita qualquer correcção pela massa de ar deslocada do picnómetro.

A.4.1.2. Calibração com uma balança de dois pratos

A.4.1.2.1. Colocar o frasco-tara no prato do lado esquerdo e o picnómetro limpo e seco, com a tampa de expansão, no prato do lado direito. Equilibrar os pratos colocando pesos no lado do picnómetro: p gramas

A.4.1.2.2. Encher cuidadosamente o picnómetro com água destilada à temperatura ambiente e adaptar o termómetro. Secar cuidadosamente o exterior do picnómetro e colocá-lo na camisa termicamente isolada. Agitar, por inversões, até obter uma leitura de temperatura constante.

Regular o nível do picnómetro pela extremidade superior do seu tubo lateral. Limpar o tubo lateral e colocar a tampa de expansão. Ler cuidadosamente a temperatura t °C e, se necessário, corrigir esta última de eventuais inexactidões da escala de temperaturas.

Pesar o picnómetro cheio de água, determinando a massa (p'), em grama, necessária para estabelecer o equilíbrio.

A.4.1.2.3. Cálculos

— Tara do picnómetro vazio = p + m

em que m é a massa do ar contido no picnómetro.

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

— Volume do picnómetro a 20 °C:

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

em que F_t é o factor correspondente à temperatura t °C constante do quadro I do capítulo 1, «Massa volúmica e densidade relativa», do anexo do Regulamento (CEE) n.º 2676/90 (p. 10).

$V_{20\text{ °C}}$ será obrigatoriamente conhecido com uma aproximação de 0,001 ml.

— Massa da água contida no picnómetro a 20 °C:

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

em que 0,998203 é a densidade da água a 20 °C.

A.4.2. Determinação do título alcoométrico da amostra em análise

A.4.2.1. Utilização de uma balança de prato único.

A.4.2.1.1. Pesar o frasco-tara, determinando T1.

A.4.2.1.2. Pesar o picnómetro com o destilado preparado (ver o apêndice I), determinando a sua massa, P2, a t °C.

A.4.2.1.3. Cálculos

— $dT = T1 - T0$.

— Massa do picnómetro vazio no momento da medição:

$$= P - m + dT.$$

— (Massa do líquido contido no picnómetro a t °C:

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

— Densidade a t °C em g/ml:

$$P_{t^{\circ}C} = [P2 - (P - m + dT)] / V_{20^{\circ}C}$$

— A densidade a t °C (ρ_t) é expressa em kg/m³ multiplicando $\rho_{t^{\circ}C}$ por 1 000.

— Corrigir ρ_t para ρ_{20} utilizando o quadro de densidades ρ_T para misturas hidroalcoólicas (quadro II do apêndice II do manual de métodos de análise da OIV, 1994, p. 17-29).

Localizar no quadro, na linha horizontal correspondente à temperatura inteira T imediatamente inferior a t °C, a densidade imediatamente superior a ρ_t . Utilizar a diferença constante do quadro situada abaixo dessa densidade para calcular a densidade ρ_t da bebida espirituosa a essa temperatura inteira T.

— Utilizando a linha correspondente a essa temperatura inteira, calcular a diferença entre a densidade ρ' constante do quadro imediatamente superior a ρ_t e a densidade calculada ρ_t . Dividir essa diferença pela diferença constante do quadro à direita da densidade ρ' . O quociente constitui a parte decimal do título alcoométrico; a parte inteira do título alcoométrico encontra-se no topo da coluna em que figura a densidade ρ' (título alcoométrico Dt).

Nota 4: Outra possibilidade é manter o picnómetro num banho de água a 20 °C \pm 0,2 °C quando se estiver a completar o volume até ao traço de aferição.

A.4.2.1.4. Resultado

Calcular o título alcoométrico real com base na densidade ρ_{20} e no quadro de título alcoométrico a seguir especificado:

Quadro internacional do título alcoométrico volúmico (% vol) de misturas hidroalcoólicas a 20 °C em função da densidade a 20 °C adoptado pela Organização Internacional de Metrologia Legal na sua Recomendação n.º 22.

A.4.2.2. Utilização de uma balança com um único prato

A.4.2.2.1. Pesar o picnómetro com o destilado preparado (ver a parte I), determinando a sua massa, p'', a t °C.

A.4.2.2.2. Cálculos

— Massa do líquido contido no picnómetro a t °C:

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

— Densidade a t °C em g/ml:

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

— A densidade a t °C é expressa em kg/m³ e corrigida em função da temperatura, calculando-se o título alcoométrico a 20 °C conforme descrito para o caso da utilização de uma balança com um único prato.

A.5. Características operacionais do método (precisão)

A.5.1. Resultados estatísticos do teste interlaboratorial

Os dados a seguir discriminados foram obtidos com base num estudo internacional das características operacionais do método efectuado segundo uma metodologia internacionalmente acordada [1] [2].

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	20
Número de amostras	6

Amostras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	19	20	17	19	19	17
Número de casos anómalos (laboratórios)	1	—	2	1	1	3
Número de resultados aceite	38	40	34	38	38	34
Valor médio (\bar{x}) % vol	23,77	40,04	40,29	39,20	42,24	57,03
	26,51 (*)			42,93 (*)	45,73 (*)	63,03 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) % vol	0,106	0,176	0,072	0,103	0,171	0,190
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	0,42	0,44	0,18	0,25	0,39	0,32
Limite de repetibilidade (r) % vol	0,30	0,49	0,20	0,29	0,48	0,53
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) % vol	0,131	0,236	0,154	0,233	0,238	0,322
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	0,52	0,59	0,38	0,57	0,54	0,53
Limite de reprodutibilidade (R) % vol	0,37	0,66	0,43	0,65	0,67	0,90

Tipos de amostra:

A Licor de frutos; duplicados com teores diferentes (*).

B Brandy; duplicados cegos.

C Whisky; duplicados cegos.

D Grappa; duplicados com teores diferentes (*).

E Aquavit; duplicados com teores diferentes (*).

F Rum; duplicados com teores diferentes (*).

MÉTODO B: DETERMINAÇÃO DO TÍTULO ALCOOMÉTRICO VOLÚMICO REAL DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR DENSIMETRIA ELECTRÓNICA (BASEADO NA FREQUÊNCIA DE OSCILAÇÃO DE RESSONÂNCIA DA AMOSTRA NUMA CÉLULA DE OSCILAÇÃO)

B.1. Princípio

Determinação da densidade do líquido por medição electrónica das oscilações de um tubo em U sujeito a vibração. Esta medição baseia-se na alteração, pela massa da amostra adicionada, da frequência específica de oscilação de um sistema em oscilação.

B.2. Material e reagentes

Salvo indicação em contrário, utilizar na análise apenas reagentes *pro analyse* reconhecidos e água de grau não inferior a 3 (escala da norma ISO 3696:1987).

B.2.1. Acetona (CAS 666-52-4) ou álcool absoluto.

B.2.2. Ar seco.

B.3. Aparelhagem e equipamento

Aparelhagem corrente de laboratório, em particular:

B.3.1. Densímetro de visor digital

O densímetro electrónico utilizado nas medições deve ser tal que a densidade possa ser expressa em g/ml com cinco casas decimais.

Nota 1: O densímetro deve ser colocado numa posição perfeitamente estável, isolado de qualquer vibração.

B.3.2. Regulação da temperatura

As leituras do densímetro só serão validadas se a célula de medição estiver ligada a um regulador de temperatura incorporado que garanta, pelo menos, uma estabilidade de temperatura de $\pm 0,02$ °C.

Nota 2: Uma regulação e um controlo precisos da temperatura na célula de medição assumem grande importância, pois um erro de 0,1 °C pode originar uma variação de densidade da ordem de 0,1 kg/m³.

B.3.3. Seringas de injeção de amostras ou injector automático de amostras.

B.4. Técnica**B.4.1. Calibração do densímetro**

Calibrar o aparelho de acordo com as instruções de funcionamento do fabricante quando da primeira colocação em serviço. Proceder à sua recalibração regular e ao confronto com um padrão de referência certificado ou com uma solução de referência interna do laboratório aferida por um padrão de referência certificado.

B.4.2. Determinação da densidade da amostra

B.4.2.1. Se necessário, limpar a célula com acetona ou álcool absoluto e secar com ar seco antes da medição. Lavar a célula com a amostra.

B.4.2.2. Injectar a amostra na célula com uma seringa ou um injector automático, enchendo-a completamente. Eliminar todas as bolhas de ar durante o enchimento. A amostra deve apresentar-se homogénea e não deve conter partículas sólidas. As matérias em suspensão eventualmente presentes devem ser removidas por filtração antes da análise.

B.4.2.3. Logo que a leitura estabilizar, registar a densidade ρ_{20} ou o título alcoométrico indicado pelo densímetro.

B.4.3. Resultados

Quando for utilizada a densidade ρ_{20} , calcular o título alcoométrico real com base nos quadros de título alcoométrico a seguir especificados.

Quadro internacional do título alcoométrico volúmico (% vol) de misturas hidroalcoólicas a 20 °C em função da densidade a 20 °C adoptado pela Organização Internacional de Metrologia Legal na sua Recomendação n.º 22.

B.5. Características operacionais do método (precisão)**B.5.1. Resultados estatísticos do teste interlaboratorial**

Os dados a seguir discriminados foram obtidos com base num estudo internacional das características operacionais do método efectuado segundo uma metodologia internacionalmente acordada [1] [2].

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	16
Número de amostras	6

Amostras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	11	13	15	16	14	13
Número de casos anómalos (laboratórios)	2	3	1	—	1	2
Número de resultados aceite	22	26	30	32	28	26
Valor médio (\bar{x}) % vol	23,81	40,12	40,35	39,27	42,39	56,99
	26,52 (*)			43,10 (*)	45,91 (*)	63,31 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) % vol	0,044	0,046	0,027	0,079	0,172	0,144
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	0,17	0,12	0,07	0,19	0,39	0,24
Limite de repetibilidade (r) % vol	0,12	0,13	0,08	0,22	0,48	0,40
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) % vol	0,054	0,069	0,083	0,141	0,197	0,205
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	0,21	0,17	0,21	0,34	0,45	0,34
Limite de reprodutibilidade (R) % vol	0,15	0,19	0,23	0,40	0,55	0,58

Tipos de amostra:

A Licor de frutos; duplicados com teores diferentes (*).

B Brandy; duplicados cegos.

C Whisky; duplicados cegos.

D Grappa; duplicados com teores diferentes (*).

E Aquavit; duplicados com teores diferentes (*).

F Rum; duplicados com teores diferentes (*).

MÉTODO C: DETERMINAÇÃO DO TÍTULO ALCOOMÉTRICO VOLÚMICO REAL DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR DENSIMETRIA COM UMA BALANÇA HIDROSTÁTICA**C.1. Princípio**

Determinação, por densimetria, com base no princípio de Arquimedes (segundo o qual um corpo imerso num líquido está sujeito a uma impulsão vertical do líquido, dirigida para cima, igual ao peso do líquido deslocado), do título alcoométrico de bebidas espirituosas com uma balança hidrostática.

C.2. Material e reagentes

Salvo indicação em contrário, utilizar na análise apenas reagentes *pro analyse* reconhecidos e água de grau não inferior a 3 (escala da norma ISO 3696:1987).

C.2.1. Solução de lavagem do flutuador (hidróxido de sódio a 30 %, m/v)

Para preparar 100 ml, pesar 30 g de hidróxido de sódio e completar o volume com etanol a 96 % (v/v).

C.3. Aparelhagem e equipamento

Aparelhagem corrente de laboratório, em particular:

C.3.1. Balança hidrostática de prato único com sensibilidade de 1 mg.**C.3.2. Flutuador com volume mínimo de 20 ml, especialmente adaptado à balança, suspenso por um fio de diâmetro não superior a 0,1 mm.****C.3.3. Proveta cilíndrica de medição com uma marca de nível. A proveta deve ser tal que o flutuador caiba completamente no volume localizado abaixo da marca de nível. A superfície do líquido só pode ser atravessada pelo fio de suspensão. O diâmetro interno da proveta deve exceder em pelo menos 6 mm o diâmetro do flutuador.****C.3.4. Termómetro (ou sonda de medição da temperatura) graduado em graus e décimas de grau entre 10 °C e 40 °C, calibrado com uma exactidão de 0,05 °C.****C.3.5. Pesos calibrados por um organismo de certificação reconhecido.**

Nota 1: Também pode ser utilizada uma balança de dois pratos, cujo princípio de aplicação é descrito no capítulo I, «Massa volúmica e densidade relativa», do anexo do Regulamento (CEE) n.º 2676/90 (p. 7).

C.4. Técnica

Entre cada medição, lavar o flutuador e a proveta com água destilada, secar com um papel macio de laboratório que não liberte fibras e enxaguar com a solução cuja densidade se pretende determinar. Proceder às medições logo que a aparelhagem estabilize, para limitar as perdas de álcool por evaporação.

C.4.1. Calibração da balança

Embora as balanças possuam, em geral, um sistema de calibração interno, a balança hidrostática utilizada deve poder ser calibrada com pesos certificados por um organismo oficial.

C.4.2. Calibração do flutuador**C.4.2.1. Encher a proveta até à marca com água bidestilada (ou água de pureza equivalente, por exemplo microfiltrada, com uma condutividade de 18,2 MΩ/cm), a uma temperatura compreendida entre 15 °C e 25 °C, de preferência a 20 °C.****C.4.2.2. Mergulhar o flutuador e o termómetro, agitar, efectuar a leitura da densidade do líquido no aparelho e, se necessário, corrigir a leitura, de modo que seja igual à da água à temperatura de medição.****C.4.3. Verificação de controlo com uma solução hidroalcoólica****C.4.3.1. Encher a proveta até à marca com uma mistura hidroalcoólica de título conhecido a uma temperatura compreendida entre 15 °C e 25 °C, de preferência a 20 °C.****C.4.3.2. Mergulhar o flutuador e o termómetro, agitar e efectuar a leitura da densidade do líquido no aparelho (ou do título alcoométrico, se o aparelho o permitir). O título alcoométrico assim determinado deve ser idêntico ao anterior.**

Nota 2: Esta solução de título alcoométrico conhecido pode ser utilizada para calibrar o flutuador, em vez de água bidestilada.

- C.4.4. Determinação da densidade do destilado (ou do título alcoométrico, se o aparelho o permitir)
- C.4.4.1. Verter a amostra em análise para a proveta até ao traço de graduação.
- C.4.4.2. Mergulhar o flutuador e o termómetro, agitar e efectuar a leitura da densidade do líquido no aparelho (ou do título alcoométrico, se tal for possível). Se a densidade (ρ_t) for determinada a t °C, registar a temperatura.
- C.4.4.3. Corrigir ρ_t para ρ_{20} utilizando o quadro de densidades ρT para misturas hidroalcoólicas (quadro II do apêndice II do manual de métodos de análise da OIV, 1994, p. 17-29).
- C.4.5. Lavagem do flutuador e da proveta de medição
- C.4.5.1. Mergulhar o flutuador na solução de limpeza do mesmo contida na proveta.
- C.4.5.2. Manter o flutuador mergulhado durante uma hora, rodando-o de vez em quando.
- C.4.5.3. Enxaguar com quantidades generosas de água da torneira, seguida de água destilada.
- C.4.5.4. Secar com um papel macio de laboratório que não liberte fibras.

Proceder desta forma antes da primeira utilização do flutuador e depois, regularmente, sempre que necessário.

C.4.6. Resultados

Calcular o título alcoométrico real com base na densidade ρ_{20} e no quadro de título alcoométrico a seguir especificado.

Quadro internacional do título alcoométrico volúmico (% vol) de misturas hidroalcoólicas a 20 °C em função da densidade a 20 °C adoptado pela Organização Internacional de Metrologia Legal na sua Recomendação n.º 22.

C.5. **Características operacionais do método (precisão)**

C.5.1. Resultados estatísticos do teste interlaboratorial

Os dados a seguir discriminados foram obtidos com base num estudo internacional das características operacionais do método efectuado segundo uma metodologia internacionalmente acordada [1] [2].

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	12
Número de amostras	6

Amostras	A	B	C	D	E	F
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	12	10	11	12	11	9
Número de casos anómalos (laboratórios)	—	2	1	—	1	2
Número de resultados aceite	24	20	22	24	22	18
Valor médio (\bar{x}) % vol	23,80	40,09	40,29	39,26	42,38	57,16
	26,51 (*)			43,09 (*)	45,89 (*)	63,44 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_p) % vol	0,048	0,065	0,042	0,099	0,094	0,106
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_p) (%)	0,19	0,16	0,10	0,24	0,21	0,18
Limite de repetibilidade (r) % vol	0,13	0,18	0,12	0,28	0,26	0,30
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) % vol	0,060	0,076	0,073	0,118	0,103	0,125
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	0,24	0,19	0,18	0,29	0,23	0,21
Limite de reprodutibilidade (R) % vol	0,17	0,21	0,20	0,33	0,29	0,35

Tipos de amostra:

A Licor de frutos; duplicados com teores diferentes (*).

B Brandy; duplicados cegos.

C Whisky; duplicados cegos.

D Grappa; duplicados com teores diferentes (*).

E Aquavit; duplicados com teores diferentes (*).

F Rum; duplicados com teores diferentes (*).

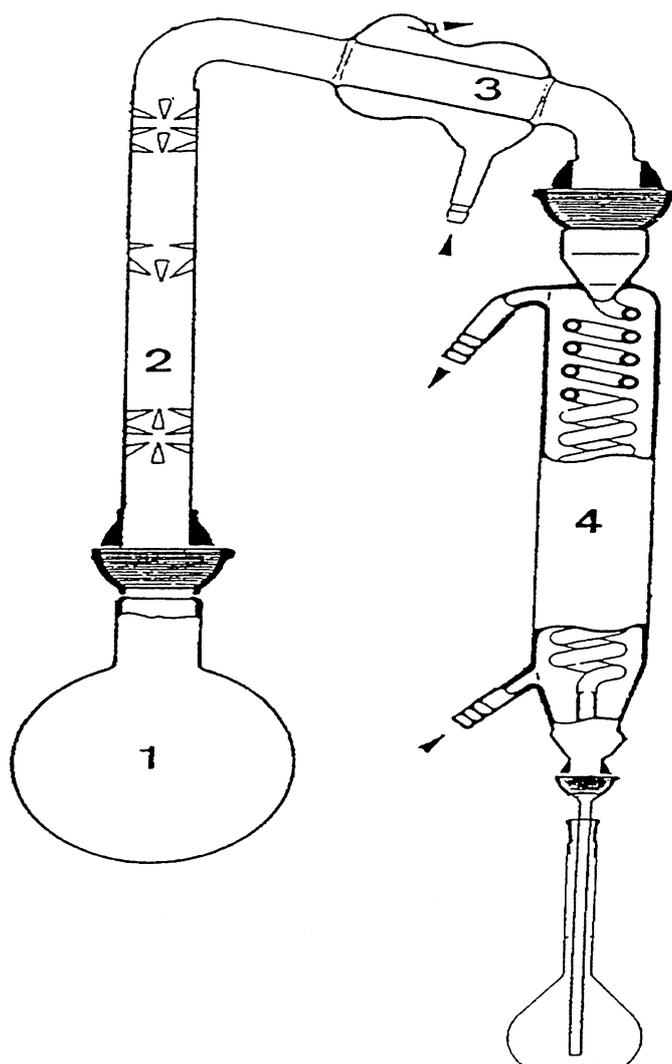


Figura 1. Aparelho de destilação para a determinação do título alcoométrico volúmico de bebidas espirituosas

1. Balão de fundo redondo de 1 litro com junta esférica de vidro esmerilado normalizada.
2. Coluna de rectificação de Vigreux com 20 cm.
3. Condensador directo (tipo West) de 10 cm.
4. Condensador de serpentina de 40 cm.

II. DETERMINAÇÃO DO EXTRACTO SECO TOTAL DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR GRAVIMETRIA**1. Âmbito**

O Regulamento (CEE) n.º 1576/89 só prevê a aplicação deste método à aquavit, cujo extracto seco não poderá exceder 15 g/l.

2. Referências normativas

ISO 3696:1987 Water for analytical use — Specifications and test methods (Água para fins analíticos — Especificações e métodos de ensaio).

3. Definição

O extracto seco total ou matéria seca total inclui todas as matérias não voláteis em condições físicas especificadas.

4. Princípio

Evaporação da bebida espirituosa num banho de água em ebulição, secagem em estufa e pesagem do extracto.

5. Aparelhagem e equipamento

- 5.1. Placa de evaporação cilíndrica de fundo plano com 55 mm de diâmetro.
- 5.2. Banho de água em ebulição.
- 5.3. Pipeta de 25 ml da classe A.
- 5.4. Estufa.
- 5.5. Exsicador.
- 5.6. Balança analítica com exactidão de 0,1 mg.

6. Colheita de amostras e amostras

Antes da análise conservar as amostras à temperatura ambiente.

7. Técnica

- 7.1. Pipetar 25 ml da bebida espirituosa, cujo extracto seco deve ser inferior a 15 g/l, para uma placa de evaporação cilíndrica de fundo plano com 55 mm de diâmetro, previamente tarada. Durante a primeira hora de evaporação, a placa deve permanecer sobre a tampa do banho de água, para evitar que o líquido entre em ebulição, o que poderia provocar perdas por projecção. Seguidamente, deixar a placa mais uma hora em contacto directo com o vapor produzido pelo banho de água.
- 7.2. Colocar a placa numa estufa regulada para $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ e completar a secagem durante duas horas. Colocar a placa de evaporação num exsicador, deixar arrefecer e pesar a placa com o seu conteúdo.

8. Cálculos

A massa do extracto multiplicada por 40 corresponde ao extracto seco da bebida espirituosa, sendo este expresso em g/l, com uma casa decimal.

9. Características operacionais do método (precisão)

- 9.1. Resultados estatísticos do teste interlaboratorial

Os dados a seguir discriminados foram obtidos com base num estudo internacional das características operacionais do método efectuado segundo uma metodologia internacionalmente acordada [1] [2].

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	10
Número de amostras	4

Amostras	A	B	C	D
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	9	9	8	9
Número de casos anómalos (laboratórios)	1	1	2	—
Número de resultados aceite	18	18	16	18
Valor médio (\bar{x}) g/l	9,0	9,1	10,0	11,8
		7,8	9,4	11,1
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) g/l	0,075	0,441	0,028	0,123
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	0,8	5,2	0,3	1,1
Limite de repetibilidade (r) g/l	0,2	1,2	0,1	0,3
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) g/l	0,148	0,451	0,058	0,210
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	1,6	5,3	0,6	1,8
Limite de reprodutibilidade (R) g/l	0,4	1,3	0,2	0,6

Tipos de amostra:

A Brandy; duplicados cegos.

B Rum; duplicados com teores diferentes.

C Grappa; duplicados com teores diferentes.

D Aquavit; duplicados com teores diferentes.

III. DETERMINAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS E DE METANOL DE BEBIDAS ESPIRITUOSAS

III.1. OBSERVAÇÕES GERAIS

1. Definições

O Regulamento (CEE) n.º 1576/89 estabelece teores mínimos de compostos voláteis, além do etanol e do metanol, para uma série de bebidas espirituosas (rum, bebidas espirituosas de origem vitícola, bebidas espirituosas derivadas de frutos, etc.). Por convenção, e apenas para essas bebidas, considera-se que os teores em questão equivalem à soma das seguintes concentrações:

1. Ácidos voláteis, expressos em ácido acético;
2. Aldeídos, expressos em etanal através do somatório do etanal (acetaldeído) e das fracções etanólicas do 1,1-dietoxietano (acetal);
3. Os seguintes álcoois superiores: 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, expressos enquanto álcoois individualizados, e 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol, determinados enquanto álcoois individualizados ou os dois em conjunto;
4. Acetato de etilo.

Os métodos convencionados para a determinação dos compostos voláteis são os seguintes:

- ácidos voláteis: acidez volátil,
- aldeídos (etanal e acetal), acetato de etilo e álcoois: cromatografia em fase gasosa.

2. Análise de compostos voláteis por cromatografia em fase gasosa

A pesquisa por cromatografia em fase gasosa de compostos voláteis distintos dos acima indicados poderá ser um método particularmente interessante para determinar a origem das matérias-primas utilizadas na destilação e das condições reais em que esta última decorreu.

Algumas bebidas espirituosas contêm outros compostos voláteis, nomeadamente compostos aromáticos, característicos das matérias-primas utilizadas na obtenção do álcool, dos aromatizantes da bebida e de aspectos específicos da preparação desta. Esses compostos são importantes para avaliar a satisfação dos requisitos do Regulamento (CEE) n.º 1576/89.

III.2. DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS APARENTADOS EM BEBIDAS ESPIRITUOSAS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA: ALDEÍDOS, ÁLCOOIS SUPERIORES, ACETATO DE ETILO E METANOL

1. Âmbito

Este método é adequado para a determinação de 1,1-dietoxietano (acetal), 2-metil-1-butanol (álcool amílico), 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico), metanol (álcool metílico), etanoato de etilo (acetato de etilo), 1-butanol (n-butanol), 2-butanol (sec-butanol), 2-metil-1-propanol (álcool isobutílico), 1-propanol (n-propanol) e etanal (acetaldeído) em bebidas espirituosas por cromatografia em fase gasosa. O método recorre a um padrão interno, por exemplo o 3-pentanol. As concentrações dos analitos são expressas em grama por 100 litros de álcool absoluto. Antes da análise é necessário determinar o título alcoométrico do produto. Entre as bebidas que podem ser analisadas por este método contam-se o whisky, o brandy, o rum, a aguardente de vinho, as aguardentes de frutos e a aguardente de bagaço de uvas.

2. Referências normativas

ISO 3696:1987: Water for analytical laboratory use — Specifications and test methods (Água para fins laboratoriais analíticos — Especificações e métodos de ensaio).

3. Definição

Entende-se por «compostos aparentados» as substâncias voláteis formadas juntamente com o etanol durante a fermentação, destilação ou maturação de bebidas espirituosas.

4. Princípio

A determinação dos compostos aparentados presentes numa bebida espirituosa é efectuada por injeção directa da mesma, eventualmente diluída, num sistema de cromatografia em fase gasosa. Antes da injeção é adicionado à bebida espirituosa um padrão interno adequado. A separação dos compostos aparentados é efectuada por programação da temperatura numa coluna apropriada e a detecção é efectuada com um detector de ionização de chama. A concentração de cada composto aparentado em relação ao padrão interno é determinada com base nos factores de resposta obtidos durante uma calibração efectuada em condições cromatográficas idênticas às seguidas na análise da bebida espirituosa.

5. Material e reagentes

Salvo indicação em contrário, utilizar apenas reagentes de pureza superior a 97 % adquiridos a um fornecedor acreditado (ISO) e acompanhados de um certificado de pureza, isentos de outros compostos aparentados na diluição utilizada nas análises (a confirmar por injeção de padrões de cada composto aparentado, à diluição utilizada nas análises, nas condições especificadas no ponto 6.4 para a cromatografia em fase gasosa), e exclusivamente água de grau não inferior a 3 (escala da norma ISO 3696). O acetal e o acetaldeído serão conservados ao abrigo da luz e a temperatura inferior a 5 °C; os restantes reagentes podem ser mantidos à temperatura ambiente.

- 5.1. Etanol absoluto (CAS 64-17-5).
- 5.2. Metanol (CAS 67-56-1).
- 5.3. 1-Propanol (CAS 71-23-8).
- 5.4. 2-Metil-1-propanol (CAS 78-33-1).
- 5.5. Padrões internos aceitáveis: 3-pentanol (CAS 584-02-1), 1-pentanol (CAS 71-41-0), 4-metil-1-pentanol (CAS 626-89-1) ou nonanoato de metilo (CAS 1731-84-6).
- 5.6. 2-Metil-1-butanol (CAS 137-32-6).
- 5.7. 3-Metil-1-butanol (CAS 123-51-3).
- 5.8. Acetato de etilo (CAS 141-78-6).
- 5.9. 1-Butanol (CAS 71-36-3).
- 5.10. 2-Butanol (CAS 78-92-2).
- 5.11. Acetaldeído (CAS 75-07-0).
- 5.12. Acetal (CAS 105-57-7).
- 5.13. Solução a 40 % (v/v) de etanol.

Para preparar uma solução de etanol 400 ml/l, deitar 400 ml de etanol (5.1) num balão volumétrico de 1 litro, completar o volume com água e homogeneizar bem.

- 5.14. Preparação e conservação das soluções-padrão (processo utilizado no método validado)

As soluções-padrão serão conservadas a uma temperatura inferior a 5 °C e preparadas de fresco todos os meses. As massas dos componentes e soluções serão registadas com uma aproximação de 0,1 mg.

- 5.14.1. Solução-padrão A

Pipetar os reagentes a seguir indicados para um balão volumétrico de 100 ml que contenha já cerca de 60 ml da solução de etanol (5.13), para minimizar a evaporação de componentes, completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar. Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.

Componente	Volume (ml)
Metanol (5.2)	3,0
1-Propanol (5.3)	3,0
2-Metil-1-propanol (5.4)	3,0
2-Metil-1-butanol (5.6)	3,0
3-Metil-1-butanol (5.7)	3,0
Acetato de etilo (5.8)	3,0
1-Butanol (5.9)	3,0
2-Butanol (5.10)	3,0
Acetaldeído (5.11)	3,0
Acetal (5.12)	3,0

Nota 1: Para minimizar as perdas por evaporação, é preferível adicionar o acetal e o acetaldeído em último lugar.

- 5.14.2. Solução-padrão B
- Pipetar 3 ml de 3-pentanol (ou de outro padrão interno adequado) (5.5) para um balão volumétrico de 100 ml que contenha já cerca de 80 ml da solução de etanol (5.13), completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de 3-pentanol (ou outro padrão interno adicionado) e a massa total final do conteúdo.
- 5.14.3. Solução-padrão C
- Pipetar 1 ml de solução A (5.14.1) e 1 ml de solução B (5.14.2) para um balão volumétrico de 100 ml que contenha já cerca de 80 ml da solução de etanol (5.13), completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.
- 5.14.4. Solução-padrão D
- Para manter a continuidade analítica, preparar um padrão de controlo de qualidade utilizando o padrão A anteriormente preparado (5.14.1). Pipetar 1 ml de solução A (5.14.1) para um balão volumétrico de 100 ml que contenha já cerca de 80 ml da solução de etanol (5.13), completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.
- 5.14.5. Solução-padrão E
- Pipetar 10 ml de solução B (5.14.2) para um balão volumétrico de 100 ml que contenha já cerca de 80 ml da solução de etanol (5.13), completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.
- 5.14.6. Soluções-padrão utilizadas para verificar a linearidade da resposta do detector de ionização de chama
- Pipetar 0, 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0 ml de solução A (5.14.1) e 1 ml de solução B (5.14.2) para uma série de balões volumétricos de 100 ml que contenham já cerca de 80 ml da solução de etanol (5.13), completar o volume com a mesma solução de etanol e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.
- 5.14.7. Solução-padrão de controlo de qualidade
- Pipetar 9 ml de solução-padrão D (5.14.4) e 1 ml de solução-padrão E (5.14.5) para um balão de pesagem e homogeneizar.
- Registrar a massa do balão e de cada componente adicionado e a massa total final do conteúdo.

6. Aparelhagem e equipamento

- 6.1. Aparelhagem preparada para a determinação da densidade e do título alcoométrico.
- 6.2. Balança analítica com uma aproximação de quatro casas decimais.
- 6.3. Cromatógrafo de fase gasosa com programação de temperatura equipado com um detector de ionização de chama e um integrador ou outro sistema de tratamento de dados para a medição das áreas ou alturas dos picos.
- 6.4. Coluna(s) para cromatografia em fase gasosa capaz(es) de efectuar a separação dos analitos com uma resolução mínima entre componentes individuais (excepto o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol) de 1,3.

Nota 2: Foram consideradas adequadas as seguintes colunas e condições cromatográficas em fase gasosa exemplificativas:

1. Pré-coluna com 1 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno ligada a uma coluna CP-WAX 57 CB com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,2 µm de espessura de filme (polietilenoglicol estabilizado), seguida de uma coluna Carbowax 400 com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,2 µm de espessura de filme. (Ligação entre as colunas a estabelecer com elementos de encaixe forçado).

Gás vector e pressão de gás:	Hélio (135 kPa)
Temperatura na coluna:	35 °C durante 17 minutos, aumento de 35 °C para 70 °C à razão de 12 °C/minuto, manutenção a 70 °C durante 25 minutos
Temperatura no injector:	150 °C
Temperatura no detector:	250 °C
Volume injectado:	1 µl (divisão da amostra: 20 a 100:1).

2. Pré-coluna com 1 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno ligada a uma coluna CP-WAX 57 CB com 50 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,2 µm de espessura de filme (polietilenoglicol estabilizado). (Ligação da pré-coluna a estabelecer com um elemento de encaixe forçado).

Gás vector e pressão de gás:	Hélio (65 kPa)
Temperatura na coluna:	35 °C durante 10 minutos, aumento de 35 °C para 110 °C à razão de 5 °C/minuto, aumento de 110 °C para 190 °C à razão de 30 °C/minuto, manutenção a 190 °C durante 2 minutos
Temperatura no injector:	260 °C
Temperatura no detector:	300 °C
Volume injectado:	1 µl (divisão da amostra: 55:1).

3. Coluna de enchimento (5 % de CW 20M, Carbowpak B) com 2 m de comprimento e 2 mm de diâmetro interno.

Temperatura na coluna:	65 °C durante 4 minutos, aumento de 65 °C para 140 °C à razão de 10 °C/minuto, manutenção a 140 °C durante 5 minutos, aumento de 140 °C para 150 °C à razão de 5 °C/minuto, manutenção a 150 °C durante 3 minutos
Temperatura no injector:	65 °C
Temperatura no detector:	200 °C
Volume injectado	1 µl.

7. Colheita de amostras e amostras

- 7.1. Amostra remetida ao laboratório
Determina-se (6.1) o título alcoométrico da cada amostra recebida.

8. Técnica (processo utilizado no método validado)

- 8.1. Toma para análise
- 8.1.1. Pesar um recipiente de pesagem adequado, devidamente rolhado, e registar a sua massa.
- 8.1.2. Pipetar 9 ml da amostra remetida ao laboratório para o recipiente e registar a sua massa (M_{AMOSTRA}).
- 8.1.3. Adicionar 1 ml da solução-padrão E (5.14.5) e registar a sua massa (M_{PI}).
- 8.1.4. Agitar vigorosamente a amostra (pelo menos 20 inversões). Antes das análises, conservar as amostras a temperatura inferior a 5 °C, para minimizar as perdas de matérias voláteis.
- 8.2. Branco
- 8.2.1. Utilizando uma balança com aproximação de quatro casas decimais (6.2), pesar um recipiente de pesagem adequado, devidamente rolhado, e registar a sua massa.
- 8.2.2. Pipetar 9 ml da solução 400 ml/l de etanol (5.13) para o recipiente e registar a sua massa.
- 8.2.3. Adicionar 1 ml da solução-padrão E (5.14.5) e registar a sua massa.
- 8.2.4. Agitar vigorosamente o conteúdo em análise (pelo menos 20 inversões). Antes das análises, conservar as amostras a temperatura inferior a 5 °C, para minimizar as perdas de matérias voláteis.
- 8.3. Teste preliminar
- Injectar solução-padrão C (5.14.3) para confirmar a separação de todos os analitos (excepto o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol) com uma resolução mínima de 1,3.

8.4. Calibração

Verificar o estado de calibração conforme descrito a seguir. Confirmar a linearidade da resposta analisando sucessivamente, em triplicado, cada uma das soluções-padrão (5.14.6) com padrão interno utilizadas para o efeito. Com base nas áreas ou alturas dos picos obtidos pelo integrador para cada injeção, calcular a relação R correspondente a cada composto aparentado e representar graficamente R em função da relação (C) entre as concentrações do composto aparentado e do padrão interno. O traçado obtido deve ser linear, com um coeficiente de correlação não inferior a 0,99.

$$R = \frac{\text{Área ou altura do pico do composto aparentado}}{\text{Área ou altura do pico do padrão interno}}$$

$$C = \frac{\text{Concentração do composto aparentado } (\mu\text{g / g})}{\text{Concentração do padrão interno } (\mu\text{g / g})}$$

8.5. Determinação

Injectar solução-padrão C (5.14.3) e duas soluções-padrão de controlo de qualidade (5.14.7). Prosseguir com as amostras desconhecidas (preparadas conforme descrito nos pontos 8.1 e 8.2), intervalando cada 10 amostras com um padrão de controlo de qualidade, para garantir estabilidade analítica. Injectar uma solução-padrão C (5.14.3) após cada conjunto de cinco amostras.

9. Cálculos

Pode recorrer-se a um sistema automático de tratamento de dados, desde que estes possam ser verificados com base nos princípios a seguir descritos.

Medir as áreas ou as alturas dos picos dos compostos aparentados e do padrão interno.

9.1. Cálculo dos factores de resposta

A partir do cromatograma resultante da injeção da solução-padrão C (5.14.3), calcular os factores de resposta de cada composto aparentado através da equação (1).

(1) Factor da resposta =

$$\frac{\text{Área ou altura do pico do PI}}{\text{Área ou altura do pico do composto aparentado}} \times \frac{\text{Concentração do composto aparentado } (\mu\text{g / g})}{\text{Concentração do PI } (\mu\text{g / g})}$$

em que:

PI = padrão interno

Concentração do composto aparentado = concentração do composto aparentado na solução C (5.14.3)

Concentração do PI = concentração do padrão interno na solução C (5.14.3).

9.1.2. Análise das amostras

Calcular a concentração de cada composto aparentado nas amostras através da equação (2).

(2) Concentrações dos compostos aparentados ($\mu\text{g/g}$) =

$$\frac{\text{Área ou altura do pico do composto aparentado}}{\text{Área ou altura do pico do padrão interno}} \times \frac{M_{\text{PI}} (\text{g})}{M_{\text{AMOSTRA}} (\text{g})} \times \text{Concentração do PI } (\mu\text{g / g}) \times \text{FR}$$

em que:

M_{AMOSTRA} = massa da amostra (8.1.2)

M_{PI} = massa do padrão interno (8.1.3)

Concentração do PI = concentração do padrão interno na solução E (5.14.5)

FR = factor de resposta calculado através da equação (1).

9.1.3. Análise da solução-padrão de controlo de qualidade

Calcular a percentagem de recuperação do valor-alvo de cada composto aparentado presente nos padrões de controlo de qualidade (5.14.7) através da equação (3).

(3) Percentagem de recuperação da amostra de controlo de qualidade =

$$\frac{\text{concentração do analito no padrão de controlo de qualidade}}{\text{concentração do analito na solução D}} \times 100$$

A concentração do analito no padrão de controlo de qualidade é calculada através das equações (1) e (2).

9.2. Apresentação final dos resultados

A conversão dos resultados obtidos para as amostras de µg/g para grama por 100 l de álcool absoluto é efectuada através da equação (4)

$$(4) \text{ Concentração em grama por 100 l de álcool absoluto} = \\ \text{Concentração } \mu\text{g/g} \times \rho \times 10 / [\text{título (\% vol)} \times 1\,000]$$

em que

ρ = densidade em kg/m³.

Os resultados são apresentados com três algarismos significativos e um máximo de uma casa decimal (por exemplo: 11,4 g por 100 l de álcool absoluto).

10. Garantia de qualidade e controlo de qualidade (no método validado)

Através da equação (2), calcular a concentração de cada composto aparentado nas soluções-padrão de controlo de qualidade preparadas conforme descrito nos pontos 8.1.1 a 8.1.4. Através da equação (3), calcular a percentagem de recuperação do valor-alvo. A análise poderá prosseguir se os resultados analisados relativamente a cada composto aparentado não se afastarem mais de 10 % dos valores teóricos respectivos. Caso contrário, será necessário investigar a origem da inexactidão e tomar medidas correctivas apropriadas.

11. Características operacionais do método (precisão)

Resultados estatísticos do teste interlaboratorial: os quadros seguintes reúnem os valores referentes aos seguintes compostos: etanal, acetato de etilo, acetal, etanal total, metanol, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol.

Os dados a seguir discriminados foram obtidos com base num estudo internacional das características operacionais do método efectuado segundo uma metodologia internacionalmente acordada.

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	etanal

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	28	26	27	27	28
Número de casos anómalos (laboratórios)	2	4	3	3	2
Número de resultados aceite	56	52	54	54	56
Valor médio (\bar{x}) µg/g	63,4	71,67	130,4	38,4	28,6
				13,8 (*)	52,2 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) µg/g	3,3	1,9	6,8	4,1	3,6
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	5,2	2,6	5,2	15,8	8,9
Limite de repetibilidade (r) µg/g	9,3	5,3	19,1	11,6	10,1
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) µg/g	12	14	22	6,8	8,9
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	18,9	19,4	17,1	26,2	22,2
Limite de reprodutibilidade (R) µg/g	33,5	38,9	62,4	19,1	25,1

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	Acetato de etilo

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	24	24	25	24	24
Número de casos anómalos (laboratórios)	2	2	1	2	2
Número de resultados aceite	48	48	50	48	48
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	96,8	1 046	120,3	112,5 91,8 (*)	99,1 117,0 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	2,2	15	2,6	2,1	2,6
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	2,3	1,4	2,1	2,0	2,4
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	6,2	40,7	7,2	5,8	7,3
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	6,4	79	8,2	6,2	7,1
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	6,6	7,6	6,8	6,2	6,6
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	17,9	221,9	22,9	17,5	20,0

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	acetato

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	20	21	22	17	21
Número de casos anómalos (laboratórios)	4	3	2	4	3
Número de resultados aceite	40	42	44	34	42
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	35,04	36,46	68,5	20,36 6,60 (*)	15,1 28,3 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	0,58	0,84	1,6	0,82	1,9
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	1,7	2,3	2,3	6,1	8,7
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	1,6	2,4	4,4	2,3	5,3
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	4,2	4,4	8,9	1,4	3,1
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	12,1	12,0	13,0	10,7	14,2
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	11,8	12,2	25,0	4,0	8,7

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	etanal total

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	23	19	22	21	22
Número de casos anómalos (laboratórios)	1	5	2	3	2
Número de resultados aceite	46	38	44	42	44
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	76,5	85,3	156,5	45,4	32,7
				15,8 (*)	61,8 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	3,5	1,3	6,5	4,4	3,6
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	4,6	1,5	4,2	14,2	7,6
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	9,8	3,5	18,3	12,2	10,0
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	13	15	24,1	7,3	9,0
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	16,4	17,5	15,4	23,7	19,1
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	41,8	67,4	20,3	25,2

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferente (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	metanol

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	26	27	27	28	25
Número de casos anómalos (laboratórios)	4	3	3	1	4
Número de resultados aceite	52	54	54	56	50
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	319,8	2 245	1 326	83,0	18,6
				61,5 (*)	28,9 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	4,4	27	22	1,5	1,3
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	1,4	1,2	1,7	2,1	5,6
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	12,3	74,4	62,5	4,3	3,8
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	13	99	60	4,5	2,8
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	3,9	4,4	4,6	6,2	11,8
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	35,2	278,3	169,1	12,5	7,9

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	4
Analito	2-butanol

Amostras	A	B	C	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	21	27	29	22
Número de casos anómalos (laboratórios)	4	3	1	3
Número de resultados aceite	42	54	58	44
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	5,88	250,2	27,57	5,83 14,12 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	0,40	2,2	0,87	0,64
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	6,8	0,9	3,2	6,4
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	6,1	2,5	1,8
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	0,89	13	3,2	0,87
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	15,2	5,1	11,5	8,7
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	2,5	35,5	8,9	2,4

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	1-propanol

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	29	27	27	29	29
Número de casos anómalos (laboratórios)	2	4	3	2	2
Número de resultados aceite	58	54	54	58	58
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	86,4	3 541	159,1	272,1 229,3 (*)	177,1 222,1 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	3,0	24	3,6	2,3	3,3
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	3,4	0,7	2,3	0,9	1,6
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	8,3	68,5	10,0	6,4	9,1
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	5,3	150	6,5	9,0	8,1
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	6,1	4,1	4,1	3,6	4,1
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	14,8	407,2	18,2	25,2	22,7

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	1-butanol

Amostras	A	B	C
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	20	22	22
Número de casos anómalos (laboratórios)	4	4	6
Número de resultados aceite	40	44	44
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	3,79	5,57	7,54
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	0,43	0,20	0,43
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	11,2	3,6	5,6
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	1,1	0,6	1,2
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	0,59	0,55	0,82
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	15,7	9,8	10,8
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	1,7	1,5	2,3

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	2-metil-1-propanol

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	28	31	30	26	25
Número de casos anómalos (laboratórios)	3	0	1	5	6
Número de resultados aceite	56	62	60	52	50
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	174,2	111,7	185,0	291,0	115,99
				246,8 (*)	133,87 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	2,3	1,6	2,5	1,8	0,74
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	1,3	1,4	1,3	0,7	0,6
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	6,4	4,5	6,9	5,0	2,1
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	8,9	8,9	9,7	6,0	6,2
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	5,1	8,0	5,2	2,2	5,0
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	24,9	24,9	27,2	16,9	17,4

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	2-metil-1-butanol

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	25	26	25	27	25
Número de casos anómalos (laboratórios)	3	2	3	1	2
Número de resultados aceite	50	52	50	54	50
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	113,0	48,3	91,6	72,1	39,5
				45,2 (*)	61,5 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	2,1	1,5	1,7	2,3	2,3
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	1,9	3,1	1,8	3,9	4,5
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	6,0	4,2	4,7	6,4	6,3
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	7,4	3,8	6,6	4,7	4,5
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	6,6	7,9	7,2	8,1	8,8
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	20,8	10,7	18,4	13,3	12,5

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).

Ano de realização do teste interlaboratorial	1997
Número de laboratórios participantes	32
Número de amostras	5
Analito	3-metil-1-butanol

Amostras	A	B	C	D	E
Número de laboratórios considerado após eliminação dos casos anómalos	23	23	24	27	21
Número de casos anómalos (laboratórios)	5	5	4	1	6
Número de resultados aceite	46	46	48	54	42
Valor médio (\bar{x}) $\mu\text{g/g}$	459,4	242,7	288,4	142,2	212,3
				120,4 (*)	245,6 (*)
Desvio-padrão da repetibilidade (S_r) $\mu\text{g/g}$	5,0	2,4	3,4	2,4	3,2
Desvio-padrão relativo da repetibilidade (RSD_r) (%)	1,1	1,0	1,2	1,8	1,4
Limite de repetibilidade (r) $\mu\text{g/g}$	13,9	6,6	9,6	6,6	9,1
Desvio-padrão da reprodutibilidade (S_R) $\mu\text{g/g}$	29,8	13	21	8,5	6,7
Desvio-padrão relativo da reprodutibilidade (RSD_R) (%)	6,5	5,2	7,3	6,5	2,9
Limite de reprodutibilidade (R) $\mu\text{g/g}$	83,4	35,4	58,8	23,8	18,7

Tipos de amostra:

A Brandy, duplicados cegos.

B Kirsch, duplicados cegos.

C Grappa, duplicados cegos.

D Whisky, duplicados com teores diferentes (*).

E Rum, duplicados com teores diferentes (*).