VERORDNUNG (EWG) Nr. 1238/92 DER KOMMISSION

vom 8. Mai 1992

zur Festlegung gemeinschaftlicher Analyseverfahren für neutralen Alkohol im Weinsektor

DIE KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft,

gestützt auf die Verordnung (EWG) Nr. 822/87 des Rates vom 16. März 1987 über die gemeinsame Marktorganisation für Wein (1), zuletzt geändert durch die Verordnung (EWG) Nr. 1734/91 (2), insbesondere auf Artikel 35 Absatz 8, Artikel 36 Absatz 6, Artikel 38 Absatz 5, Artikel 39 Absatz 9, Artikel 41 Absatz 10 und Artikel 42 Absatz 6,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die Verordnung (EWG) Nr. 2046/89 des Rates vom 19. Juni 1989 zur Aufstellung allgemeiner Regeln für die Destillation von Wein und Nebenerzeugnissen der Weinbereitung (3) bestimmt, daß durch die verschiedenen Destillationen im Weinsektor unter anderem neutraler Alkohol gewonnen werden kann, der im Anhang zu der genannten Verordnung anhand von Kriterien für seine Zusammensetzung definiert ist. Um die Einhaltung dieser Kriterien überprüfen zu können, sind gemeinschaftliche Analyseverfahren festzulegen.

Diese Methoden müssen für alle Handelsgeschäfte und Kontrollmaßnahmen verbindlich sein. In Anbetracht der Erfordernisse der Kontrolle und der begrenzten Möglichkeiten des Handels ist es jedoch angebracht, eine beschränkte Anzahl gebräuchlicher Verfahren zuzulassen, die eine schnelle und ausreichend sichere Bestimmung der gesuchten Bestandteile des neutralen Alkohols ermöglichen.

Als gemeinschaftliche Analysemethoden sind solche zu wählen, die allgemein anerkannt sind, um ihre einheitliche Anwendung zu gewährleisten.

Die für den neutralen Alkohol im Weinsektor geltenden gemeinschaftlichen Analyseverfahren sind durch die Verordnung (EWG) Nr. 3590/83 der Kommission (4) erlassen worden. Mit Rücksicht auf den wissenschaftlichen Fortschritt hat es sich als notwendig erwiesen, einige Verfahren durch geeignetere Verfahren zu ersetzen, andere Verfahren zu ändern und wieder andere neu einzuführen. Angesichts der großen Anzahl und der Vielfalt dieser Anpassungen ist es zweckmäßig, alle Analyseverfahren in einer neuen Verordnung zusammenzufassen und die Verordnung (EWG) Nr. 3590/83 aufzuheben.

Um die Ergebnisse der Anwendung der in Artikel 74 der Verordnung (EWG) Nr. 822/87 angeführten Analysemethoden vergleichen zu können, empfiehlt es sich, die Begriffe für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der mit diesen Methoden gefundenen Ergebnisse zu definieren.

Die in dieser Verordnung vorgesehenen Maßnahmen entsprechen der Stellungnahme des Verwaltungsausschusses für Wein —

HAT FOLGENDE VERORDNUNG ERLASSEN:

Artikel 1

(1) Die gemeinschaftlichen Analyseverfahren für neutralen Alkohol gemäß der Definition im Anhang der Verordnung (EWG) Nr. 2046/89 sind im Anhang dieser Verordnung aufgeführt.

(2) Die in Absatz 1 genannten Analyseverfahren gelten für neutralen Alkohol, der durch die verschiedenen in der Verordnung (EWG) Nr. 822/87 vorgesehenen Destillationen gewonnen wird.

Artikel 2

Im Sinne dieser Verordnung gelten als:

a) Wiederholbarkeit derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial und unter denselben Bedingungen (derselbe Bearbeiter, dasselbe Gerät, dasselbe Labor, kurze Zeitspanne) erhalten hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf; wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

b) Vergleichbarkeit ist derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man an identischem Material aber unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Bearbeiter, verschiedene Geräte, verschiedene Labors und/oder zu verschiedenen Zeiten) erhalten hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf; wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Unter einem „einzelnen Prüfergebnis" versteht man denjenigen Wert, den man erhalten hat, indem man ein genormtes Prüfverfahren zur Gänze auf eine einzelne Probe angewandt hat.

Artikel 3

Die Verordnung (EWG) Nr. 3590/83 wird aufgehoben.

Artikel 4

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

(1) ABl. Nr. L 84 vom 27. 3. 1987, S. 1.
(2) ABl. Nr. L 163 vom 26. 6. 1991, S. 6.
(3) ABl. Nr. L 202 vom 14. 7. 1989, S. 14.
(4) ABl. Nr. L 363 vom 24. 12. 1983, S. 1.

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

Brüssel, den 8. Mai 1992

Für die Kommission
Ray MAC SHARRY
Mitglied der Kommission

ANHANG

GEMEINSCHAFTLICHE ANALYSEVERFAHREN FÜR NEUTRALEN ALKOHOL IM WEINSEKTOR

Einleitung

1. VORBEREITUNG DER PROBEN ZUR UNTERSUCHUNG

1.1. Allgemeines

Die Menge der Untersuchungsprobe beträgt in der Regel 1,5 Liter, wenn nicht für spezielle Bestimmungen eine größere Menge erforderlich ist.

1.2. Probenvorbereitung

Die Probe muß vor der Untersuchung durchgemischt werden (Durchschnittsprobe).

1.3. Aufbewahrung der Proben

Die vorbereitete Probe ist stets in einem luft- und wasserdichten Behältnis aufzubewahren und so zu lagern, daß keine Beeinträchtigung möglich ist; vor allem dürfen Verschlüsse aus Kork, Gummi oder Kunststoffen nicht unmittelbar mit dem Alkohol in Berührung kommen; die Verwendung von Siegellack ist ausdrücklich untersagt.

2. REAGENZIEN

2.1. Wasser

2.1.1. In allen Fällen, in denen Wasser für Lösungen, Verdünnungen oder zur Spülung benötigt wird, ist destilliertes oder demineralisiertes Wasser von mindestens gleicher Reinheit zu verwenden.

2.1.2. Wenn von einer „Lösung" oder „Verdünnung" ohne Angabe weiterer Hinweise gesprochen wird, ist eine wäßrige Lösung gemeint.

2.2. Chemikalien

Alle Chemikalien müssen die Reinheit p. A. haben, ausgenommen dort, wo sie anders spezifiziert werden.

3. AUSRÜSTUNG

3.1. Geräteverzeichnis

Das Geräteverzeichnis enthält nur solche Geräte, die für einen speziellen Gebrauch oder für besondere Anforderungen benötigt werden.

3.2. Analysenwaagen

Analysenwaagen sind Waagen mit einer Empfindlichkeit von mindestens 0,1 mg.

4. ANGABE DER ERGEBNISSE

4.1. Ergebnisse

Das Ergebnis, das im Analysenzeugnis angegeben wird, ist der Mittelwert aus mindestens zwei Bestimmungen, deren Wiederholbarkeit (r-Faktor) ausreichend ist.

4.2. Berechnung der Ergebnisse

Mit Ausnahme der Fälle, in denen etwas anderes bestimmt ist, werden die Ergebnisse in g/hl reinem Alkohol (r. A.) ausgedrückt.

4.3. Anzahl der signifikanten Stellen

Das Ergebnis soll nicht mehr Stellen enthalten, als der Genauigkeit der verwendeten Methode entsprechen.

Methode Nr. 1: Bestimmung des Alkoholgehalts

Der Alkoholgehalt in % vol wird nach den bestehenden einzelstaatlichen Vorschriften oder in Streitfällen mit Hilfe der Alkoholometer oder Aräometer bestimmt, die der Richtlinie 76/765/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Alkoholometer und Aräometer für Alkohol [1] entsprechen.

Die Angabe des Alkoholgehalts in % vol erfolgt nach der Richtlinie 76/766/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Alkoholtafeln [2].

[1] ABl. Nr. L 262 vom 27. 9. 1976, S. 143.
[2] ABl. Nr. L 262 vom 27. 9. 1976, S. 149.

Methode Nr. 2 : Bestimmung der Farbe und der Klarheit

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode werden die Farbe und die Klarheit von Neuralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Farbe und Klarheit der Probe, wie diese nach der angegebenen Methode bestimmt werden.

3. PRINZIP

Die Farbe und die Klarheit werden visuell durch Vergleich mit Wasser gegen eine weiße Unterlage und gegen eine schwarze Unterlage festgestellt.

4. GERÄTE

Glaszylinder, farblos, mindestens 40 cm hoch.

5. ARBEITSGANG

Man stellt zwei Glaszylinder (4) auf die weiße bzw. schwarze Unterlage und füllt einen Zylinder mit der Probe bis zu ca. 40 cm Höhe und den anderen mit destilliertem Wasser bis zur gleichen Höhe.

Die Probe wird von oben — d. h. in der Längsachse des Zylinders — beobachtet und mit dem Inhalt im Vergleichszylinder verglichen.

6. AUSWERTUNG

Angabe von Farbe und Klarheit der Probe gemäß Methode Nr. 5.

Methode Nr. 3 : Bestimmung der Permanganat-Entfärbungszeit

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird die Permanganat-Entfärbungszeit von Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Die Permanganat-Entfärbungszeit ist die nach der angegebenen Methode ermittelte Anzahl der Minuten, die vergeht, bis die Farbe der Probe, der zuvor 1 ml einer 1 mmol/l Kaliumpermanganatlösung zugegeben worden ist, der Standardfarbe entspricht.

3. PRINZIP

Die Zeit bis zur Farbgleichheit einer Probe, der $KMnO_4$-Lösung zugegeben worden ist, mit einem Farbstandard wird bestimmt und ist definiert als Permanganat-Entfärbungszeit.

4. REAGENZIEN

4.1. Kaliumpermanganat-Lösung 1 mmol/l, Bereitung unmittelbar vor der Anwendung.

4.2. Farblösung A (rot)

— 59,50 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ genau abwiegen
— Mischung aus 25 ml Salzsäure (Dichte 20 °C = 1,19 g/ml) und 975 ml Wasser herstellen
— abgewogene Menge Kobaltchlorid mit einem Teil der HCl-Wasser-Mischung in 1 000 ml Meßkolben überspülen und bei 20 °C mit dem Rest der Mischung bis zur Marke auffüllen.

4.3. Farblösung B (gelb)

— 45,00 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ genau abwiegen
— Mischung aus 25 ml Salzsäure (Dichte 20 °C = 1,19 g/ml) und 975 ml Wasser herstellen und mit der abgewogenen Menge Eisenchlorid weiter wie bei Farblösung A verfahren.

4.4. Standardfarblösung

13 ml Farblösung A und 5,5 ml Farblösung B werden in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert und bei 20 °C mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Anmerkung :

Die Farblösungen A und B sind bei Aufbewahrung im Dunkeln bei 4 °C über mehrere Monate haltbar, der Farbstandard sollte von Zeit zu Zeit neu angesetzt werden.

5. GERÄTE

5.1. Neßler-Zylinder, 100 ml, farbloses transparentes Glas, graduiert bei 50 ml, mit Norm-Schliffstopfen oder Reagenzgläser farblos, ca. 20 mm Durchmesser.

5.2. Pipetten 1, 2, 5, 10 und 50 ml.

5.3. Thermometer, bis 50 °C, unterteilt in 0,1 oder 0,2 °C.

5.4. Analysenwaage.

5.5. Wasserbad, thermostatisch geregelt auf 20 °C ± 0,5 °C.

5.6. Meßkolben, 1 000 ml und 100 ml, mit Norm-Schliffstopfen.

6. ARBEITSGANG

6.1. — 10 ml Probe in ein Reagenzglas oder 50 ml Probe in einen Neßler-Zylinder pipettieren
— im Wasserbad auf 20 °C einstellen
— 1 ml oder 5 ml, je nach der verwendeten Probemenge, 1/mmol/l $KMnO_4$-Lösung zugeben, mischen und im Wasserbad bei 20 °C belassen
— Startzeit notieren
— 10 ml Farbstandard in ein Reagenzglas von gleichem Durchmesser oder 50 ml Farbstandard in einen Neßler-Zylinder pipettieren
— Farbänderung der Probe beobachten und von Zeit zu Zeit mit Farbstandard gegen eine weiße Unterlage vergleichen
— bei Farbgleichheit der Probe mit dem Farbstandard abgelaufene Zeit feststellen.

Anmerkung:

Die Probelösung darf während des Tests nicht der direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

7.1. Auswertung

Die Permanganat-Entfärbungszeit ist die Zeit, die verstreicht, bis sich die Farbe des Probenzylinders der des Standardzylinders angeglichen hat. Bei neutralem Alkohol dauert dies bei einer Temperatur von 20 °C mindestens 18 Minuten.

7.2. Wiederholbarkeit

Der Zeitunterschied bei zwei entweder gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen darf nicht mehr als 2 Minuten betragen.

8. ANMERKUNGEN

8.1. Spuren von Mangandioxid haben katalysierende Wirkung auf die Reaktion; es ist darauf zu achten, daß Pipetten und Neßler-Zylinder oder Reagenzgläser benutzt werden, die sorgfältig gereinigt worden sind und nur diesem Bestimmungszweck dienen. Man reinigt sie mit Salzsäure und spült gründlich mit Wasser nach; auf den Glasgeräten darf keine braune Färbung zu sehen sein.

8.2. Die Qualität des Wassers, das für die Bereitung der verdünnten Permanganatlösung (4.1) verwandt wird, ist sorgfältig zu kontrollieren; es darf in keinem Falle Permanganat verbrauchen. Sollte die erforderliche Qualität nicht verfügbar sein, so ist destilliertes Wasser zum Kochen zu bringen und eine geringe Menge Permanganat hinzuzufügen, um eine schwach lachsfarbige Tönung zu erreichen. Danach abkühlen lassen und zur Verdünnung verwenden.

8.3. Bei manchen Proben kann sich die Entfärbung entwickeln, ohne über die genaue Tönung der Vergleichslösung zu verlaufen.

8.4. Der Permanganattest kann verzerrt werden, wenn die zu analysierende Alkoholprobe nicht in einem einwandfrei sauberen Glaskolben aufbewahrt wurde, der mit einem in Alkohol gespülten Glasstopfen oder einem anderen, von Aluminium oder Zinn umhüllten Stopfen verschlossen war.

Methode Nr. 4: Bestimmung der Aldehyde

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode werden die Aldehyde (ausgedrückt als Acetaldehyd) in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Aldehyd-Gehalt ist der Gehalt (ausgedrückt als Acetaldehyd), wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Die nach der Reaktion mit Schiffs-Reagenz erhaltene Farbe wird mit den Farben von Standardlösungen verglichen, die einen bekannten Acetaldehydgehalt haben.

4. REAGENZIEN

p-Rosanilin (basisches Fuchsin).

Natriumsulfit oder Natriummetadisulfit, wasserfrei.

Salzsäure, Dichte (20 °C) 1,19 g/ml.

Aktivkohle, gepulvert.

Stärkelösung, hergestellt aus 1 g löslicher Stärke und 5 mg HgJ_2 (Konservierung), die in wenig kaltem Wasser aufgeschlämmt werden, mit 500 ml kochendem Wasser versetzt, 5 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten filtriert wird.

Jodlösung, 0,05 mol/l.

1-Amino-Äthanol $CH_3CH(NH_2)OH$ (MG 61.08).

Herstellung des Schiffs-Reagenz

— 5,0 g pulverisiertes p-Rosanilin mit ca. 1 000 ml heißem Wasser in einem 2 000-ml-Meßkolben lösen
— gegebenenfalls bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad stehen lassen
— 30 g Natriumsulfit (oder äquivalente Menge Natriummetadisulfit) wasserfrei, in ca. 200 ml Wasser lösen und zu der erkalteten p-Rosanilin-Lösung geben
— ca. 10 Minuten stehen lassen
— 60 ml Salzsäure (Dichte 20 °C = 1,19 g/ml) hinzufügen
— nach Entfärben der Lösung — eine geringe Braunfärbung kann dabei unberücksichtigt bleiben — mit Wasser bis zur Marke auffüllen
— wenn nötig mit wenig Aktivkohle über Faltenfilter filtrieren, so daß die Lösung farblos wird.

Anmerkungen

1. Das Schiffs-Reagenz soll mindestens 14 Tage vor der Verwendung hergestellt werden.
2. Der Gehalt an freiem SO_2 im Reagenz soll zwischen 2,8 und 6,0 mmol/100 ml, der pH-Wert muß bei 1 liegen.

   Bestimmung des Gehalts an freiem SO_2

   — 10 ml Schiffs-Reagenz in 250 ml Erlenmeyerkolben pipettieren
   — 200 ml Wasser dazufügen
   — 5 ml Stärkelösung hinzufügen
   — mit 0,05 mol/l Jodlösung bis Stärkeendpunkt titrieren
   — liegt der Gehalt an freiem SO_2 außerhalb der angegebenen Grenzen, so ist er
     — entweder mit einer berechneten Menge Natriumsulfit (oder Natriummetadisulfit) anzuheben (0,126 g Na_2SO_3/100 ml Reagenz je fehlendes mol SO_2)
     — oder durch Einblasen von Luft zu senken.

   Berechnung des freien SO_2 im Reagenz:

   mmol freies SO_2/100 ml Reagenz

   $$= \frac{\text{verbrauchte ml (0,05 mol/l) Jodlösung} \cdot 3{,}2 \cdot 100}{64 \cdot 10}$$

   $$= \frac{\text{verbrauchte ml (0,05 mol/l) Jodlösung}}{2}.$$

   Wichtiger Hinweis:

   Falls das Schiffs-Reagenz nach einem anderen Verfahren zubereitet worden ist, ist es angebracht, seine Reaktionsempfindlichkeit vor Beginn des Versuchs zu testen:

   — es darf keine Färbung auftreten bei Zugabe zur Aldehyd-freien Alkoholvergleichsprobe;
   — eine rosa-Färbung muß erkennbar sein bei einem Acetaldehydgehalt der Probe von 0,1 g je hl reinem Alkohol (r. A.).

3. Reinigung von handelsüblichem 1-Amino-Äthanol

   — 5 g 1-Amino-Äthanol in ca. 15 ml entwässertem Alkohol vollständig lösen
   — ca. 50 ml trockenen Diäthyläther hinzufügen (Ausfallung des 1-Amino-Äthanols)
   — für mehrere Stunden in Kühlschrank stellen
   — Kristalle abfiltrieren und mit trockenem Diäthyläther waschen
   — im Exsikkator unter leichtem Vakuum über Schwefelsäure 3-4 Stunden lang trocknen.

Anmerkung:

Das gereinigte 1-Amino-Äthanol muß weiß sein, anderenfalls ist die Umkristillisation zu wiederholen.

5. GERÄTE

5.1. Spezialzylinder mit je einem Mattglasstopfen, Kapazität 20 ml.

5.2. Pipetten zu 1, 2, 3, 4, 5 und 10 ml.

5.3. Wasserbad, thermostatisch eingestellt auf 20 °C ± 0,5 °C.

5.4. Spektralphotometer mit Küvetten von 50 mm Schichtdicke.

6. ARBEITSGANG

6.1. Vorbemerkung

Bei der Ermittlung des Aldehydgehalts nach dieser Methode ist darauf zu achten, daß der Alkoholgehalt der Probe mindestens 90,0 % vol beträgt. Andernfalls ist der Alkoholgehalt durch entsprechende Zugabe von aldehydfreiem Äthanol anzuheben.

6.2. Eichkurve

— 1,3860 g gereinigtes, trockenes 1-Amino-Äthanol genau auf Analysenwaage abwiegen (= 1,0000 g Acetaldehyd)

— mit aldehydfreiem Alkohol in 1 000 ml-Meßkolben überspülen und bei 20 °C bis zur Marke auffüllen; die Lösung enthält 1g Acetaldehyd per Liter

— Verdünnungsreihe in zwei Stufen herstellen, so daß 10 Eichlösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 mg Acetaldehyd je 100 ml Lösung entstehen

— von diesen Eichlösungen gemäß 6.3 Absorptionswerte ermitteln und Diagramm anfertigen.

6.3 Bestimmung des Aldehydgehalts

— 5 ml Probe in Spezialzylinder pipettieren

— 5 ml Wasser hinzumischen und auf 20 °C temperieren

— parallel hierzu Blindwert mit 5 ml aldehydfreiem Äthanol von 96 % vol ansetzen, 5 ml Wasser hinzumischen und ebenfalls auf 20 °C temperieren

— anschließend je 5 ml Schiffs-Reagenz in die Zylinder hinzugeben, mit Schliffstopfen verschließen und gut durchschütteln

— 20 Minuten bei 20 °C im Wasserbad temperieren

— Inhalte in Küvetten füllen

— Absorption bei 546 nm bestimmen.

Anmerkungen:

1. Für die Ermittlung der Aldehyd-Werte ist es erforderlich, bei jeder Untersuchung die Gültigkeit der Eichkurve durch Vergleich mit Testlösungen zu überprüfen, andernfalls ist die Eichkurve neu anzufertigen.

2. Es ist darauf zu achten, daß der Blindwert in jedem Fall farblos ist.

7. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

7.1. Formel und Methode der Berechnung

In einer graphischen Darstellung ist die optische Dichte der Acetaldehydkonzentration gegenüberzustellen und hieraus die Konzentration der Probe zu bestimmen.

Der Gehalt der Probe an Aldehyden (ausgedrückt als Acetaldehyd) in g/hl r.A. ist gegeben als

$$\frac{100\ A}{T}$$

A = der Gehalt an Acetaldehyd in g pro hl in der Probelösung, wie durch Vergleich mit der Standardkurve bestimmt.

T = die nach Methode Nr. 1 bestimmte Volumenkonzentration des Alkohols.

7.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei entweder gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,1 g Aldehyd pro. hl r. A. betragen.

Methode Nr. 5 : Bestimmung der höheren Alkohole

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode werden höhere Alkohole (ausgedrückt als 2-Methylpropanol-1) in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Gehalt an höheren Alkoholen (ausgedrückt als 2-Methylpropanol-1) ist der Gehalt, wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Die Absorbierungen der farbigen Produkte, die aus der Reaktion von höheren Alkoholen mit einem aromatischen Aldehyd in heißer Schwefelsäure hervorgehen (Komarowsky-Reaktion), werden bei 560 nm — berichtigt um den möglichen Gehalt an Aldehyd in der Probe — bestimmt und mit denen aus der Reaktion von 2-Methylpropanol-1 unter den gleichen Bedingungen verglichen.

4. REAGENZIEN

4.1. Salicylaldehyd-Lösung, 1 % mas. Diese wird bereitet, in dem man 1 g Salicyladehyd zu 99 g Äthanol von 96 % vol hinzugibt (das kein Fuselöl enthält).

4.2. Konzentrierte Schwefelsäure (Dichte 1,34 g/ml) mit Plastikstopfen.

4.3. 2-Methylpropanol-1.

4.4. 2-Methylpropanol-1-Standardlösungen :

Man verdünnt 2-Methylpropanol-1 (4.3) mit Äthanol von 96 % vol, um eine Serie von Standards zu erhalten, die 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 und 1,0 g 2-Methylpropanol-1 je hl Lösung enthalten.

4.5. Acetaldehyd-Standardlösungen.

Man bereitet die Acetaldehyd-Standardlösungen wie unter 6.2 der Methode Nr. 4 beschrieben.

4.6. Äthanol, 96 % vol, frei von höheren Alkoholen und Aldehyden.

5. GERÄTE

5.1. UV-VIS-Spektralphotometer. Zur Messung der Absorption von Lösungen bei 560 nm.

5.2. Küvetten mit 10, 20 und 50 mm Schichtdicke.

5.3. Wasserbad, thermostatisch eingestellt auf 20 °C ± 0,5 °C.

5.4. Spezialzylinder aus starkwandigem Glas (PYREX oder ähnliches Glas) mit Schliffstopfen, ca. 50 ml Inhalt.

6. ARBEITSGANG

6.1. Gehalt an Aldehyden

Man bestimmt den Gehalt an Aldehyden (ausgedrückt als Acetaldehyd) in der Probe durch Anwendung der Methode Nr. 4.

6.2. Eichkurve : 2-Methylpropanol-1

Man pipettiert in die Spezialzylinder 10 ml von jeder der 2-Methylpropanol-1-Standardlösungen (4.4) 1 ml der Salicylaldehyd-Lösung (4.1) und danach 20 ml Schwefelsäure (4.2). Der Inhalt wird durch mehrmaliges vorsichtiges Kippen der Zylinder gut durchgemischt (Achtung ! Stopfen lüften), 10 Minuten bei Zimmertemperatur belassen und darauf in ein themostatisch auf 20 °C ± 0,5 °C eingestelltes Wasserbad (5.3) gestellt. Nach 20 Minuten wird der Inhalt in eine Reihe von Spektralphotometer-Küvetten gebracht.

Genau 30 Minuten nach Zusatz der Schwefelsäure wird die Absorption der Lösung bei 560 nm unter Verwendung von Wasser in der Vergleichsküvette bestimmt.

Die Absorption wird in einer Eichkurve gegen die 2-Methylpropanol-1-Konzentration aufgetragen.

6.3. Eichkurve : Aldehyde

Man wiederholt den Vorgang nach 6.2, ersetzt jedoch die 10 ml von jeder der 2-Methylpropanol-1-Standardlösungen durch 10 ml von jeder der Acetaldehyd-Standardlösungen.

Die Absorption wird in einer Eichkurve bei 560 nm gegen die Acetaldehydkonzentration aufgetragen.

6.4. Bestimmung der Probe

Man wiederholt den Vorgang nach 6.2, ersetzt jedoch die 10 ml der 2-Methylpropanol-1-Standardlösungen durch 10 ml der Probe.

Man bestimmt die Absorption der Probe.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

7.1. Formeln und Methoden der Berechnung

7.1.1. Man berichtigt die Absorption der Probe durch Abzug des Absorptionswertes, der mit der Aldehydkonzentration in der Probe übereinstimmt (erhalten durch die gemäß 6.3 angefertigte Eichkurve).

7.1.2. Man bestimmt die Konzentration an höheren Alkoholen (ausgedrückt als 2-Methylpropanol-1) in der Probe aus der nach 6.2 angefertigten Eichkurve, jedoch unter Verwendung der berichtigten Absorption (7.1.1).

7.1.3. Der Gehalt der Probe an höheren Alkoholen (ausgedrückt als 2-Methylpropanol-1) in g/hl reinen Alkohols ist gegeben durch

$$\frac{A \times 100}{T}$$

A = die nach 7.1.2 berechnete Konzentration in der Probe.

T = die nach Methode 1 bestimmte Volumenkonzentration des Alkohols.

7.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen ausfgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,2 g pro hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.

Methode Nr. 6 : Bestimmung der Gesamtsäure

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird die Gesamtsäure (ausgedrückt als Essigsäure) in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Gehalt an Gesamtsäure (ausgedrückt als Essigsäure) ist der Gehalt, wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Die Probe wird nach Entgasung gegen eine Standard-Natriumhydroxidlösung titriert und die Gesamtsäure als Essigsäure berechnet.

4. REAGENZIEN

4.1. Natriumhydroxidlösung 0,01 mol/l und 0,1 mol/l so aufbewahrt, daß der Kontakt mit der Luft auf ein Minimum beschränkt wird.

4.2. Indigokarmin-Lösung (A)

— 0,2 g Indigokarmin abwiegen
— in 40 ml Wasser lösen und mit Äthanol zu 100 g aufwiegen

Phenolrotlösung (B)

— 0,2 g Phenolrot abwiegen
— in 6 ml Natronlauge 0,1 mol/l lösen und mit Wasser im 100 ml Meßkolben bis zur Marke auffüllen.

5. GERÄTE

5.1. Bürette oder Titrierautomat.

5.2. Pipette 100 ml.

5.3. Rundkolben 250 ml mit Schliff

5.4. Rückflußkühler mit Schliff.

6. ARBEITSGANG

— 100 ml Probe in 250-ml-Rundkolben pipettieren
— Siedesteinchen zusetzen und am Rückflußkühler kurz bis zum Sieden erhitzen
— in die heiße Lösung je einen Tropfen der Indikator-Lösungen A und B zugeben
— anschließend mit Natronlauge 0,01 mol/l bis zum ersten Umschlag von grünlich-gelb nach violett titrieren.

7. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

7.1. Formeln und Methoden zur Berechnung

Der Gehalt der Probe an Gesamtsäure, berechnet als Essigsäure, in g/hl r. A. ist gegeben durch

$$\frac{V \cdot 60}{T}$$

V = die Zahl der ml von 0,01 mol/l Natriumhydroxid, das zur Neutralisierung benötigt wird.
T = die nach Methode 1 bestimmte Volumenkonzentration des Alkohols.

7.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,1 g/hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.

Methode Nr. 7 : Bestimmung der Ester

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode werden Ester (ausgedrückt als Äthylacetat) in neutralem Alkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Gehalt an Estern (ausgedrückt als Äthylacetat) ist der Gehalt, wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Ester reagieren quantitativ mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in alkalischer Lösung unter Bildung von Hydroxamin-Säuren. Diese bilden mit Eisen-(III)-chlorid in saurer Lösung gefärbte Komplexe. Die Absorption dieser Komplexe wird bei 525 nm gemessen.

4. REAGENZIEN

4.1. Salzsäure, 4 mol/l.

4.2. Eisen-(III)-Chlorid-Lösung, 0,37 mol/l in 1 mol/l Salzsäure.

4.3. Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung, 2 mol/l, Aufbewahrung im Kühlschrank.

4.4. Natriumhydroxyd-Lösung, 3,5 mol/l.

4.5. Standardlösungen von Äthylacetat mit 0,0, 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 g Äthylacetat pro hl in esterfreiem Äthanol von 96 % vol.

5. GERÄTE

5.1. Spektralphotometer zur Messung der Absorption von Lösungen mit Küvetten von 50 mm Schichtdicke.

6. ARBEITSGANG

6.1. Eichkurve

— 1,0 g Äthylacetat genau auf Analysenwaage abwiegen

— mit esterfreiem Alkohol in 1 000 ml Meßkolben überspülen und bei 20 °C bis zur Marke auffüllen

— Verdünnungsreihe in zwei Stufen herstellen, so daß 20 Eichlösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 2,0 mg Äthylacetat je 100 ml Lösung entstehen

— von dieser Eichlösung gemäß 6.2. Extinktionswerte ermitteln und Diagramm anfertigen.

6.2. Bestimmung des Estergehalts

— 10 ml Probe in Zylinder mit Schliffstopfen pipettieren

— 2 ml Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung dazugeben

— parallel hierzu Blindwert mit 10 ml esterfreiem 96 %igem Äthanol und 2 ml Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung ansetzen

— anschließend je 2 ml Natronlauge hinzugeben, Zylinder mit Schliffstopfen verschließen und gut durchschütteln

— 15 min bei 20 °C im Wasserbad temperieren

— jedem Zylinder 2 ml Salzsäure hinzufügen, kurz umschütteln

— 2 ml Eisen-(III)-Chlorid-Lösung zugeben, gut durchmischen

— Inhalte in Küvetten füllen

Bestimmung der Absorption bei 525 nm.

7. ANGABE DER RESULTATE

7.1. Formeln und Berechnungsmethode

Die Absorptionswerte der Standardlösungen werden gegen deren Konzentration aufgetragen.

Der der Absorption entsprechende Gehalt an Estern (ausgedrückt als Äthylacetat = A) wird aus dem Diagramm abgelesen und nach der Formel

$$\frac{A \cdot 100}{T}$$

errechnet und in g/hl reinem Alkohol angegeben.

T = Alkoholgehalt der Probe in % vol, bestimmt nach der Methode A.

7.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,1 g Ester (Äthylacetat) pro hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.

Methode Nr. 8 : Bestimmung der flüchtigen Basen

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird der Gehalt an flüchtigen Basen ausgedrückt als Stickstoff in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Gehalt an flüchtigen Basen, ausgedrückt als Stickstoff, ist der Gehalt, wie er nach dieser Methode festgelegt wird.

3. PRINZIP

Die mit Schwefelsäure versetzte Probe wird bis zu einer geringen Menge eingedampft und dann der Ammoniakgehalt nach der Conway-Mikrodiffusionstechnik bestimmt.

4. REAGENZIEN

4.1. Schwefelsäure, 1 mol/l.

4.2. Borsäureindikatorlösung. Es werden 10 g Borsäure, 8 mg Bromkresolgrün und 4 mg Methylrot in Propanol-2 von 30 % vol aufgelöst und bis zu 1 000 ml mit Propanol-2 von 30 % vol aufgefüllt.

4.3. Kaliumhydroxid-Lösung, 500 g/l, frei von Kohlendioxid.

4.4. Salzsäure, 0,02 mol/l.

5. GERÄTE

5.1. Abdampfschale, die für 50 ml der Probe ausreicht.

5.2. Wasserbad.

5.3. Conway-Reaktionsgefäß mit dicht schließendem Deckel; Beschreibung und vorgeschlagene Abmessungen siehe Abbildung 1.

5.4. Bang-Bürette (Mikrobürette für 2-5 ml, unterteilt in 0,01 ml).

6. ARBEITSGANG

6.1. Man pipettiert 50 ml der Probe — oder 200 ml bei einem zu erwartenden Stickstoffgehalt von weniger als 0,2 g per hl der Probe — in eine Glasschale und fügt 1 ml einer 1 mol/l Schwefelsäure (4.1) hinzu; die Schale (5.1) wird dann auf ein Wasserbad (5.2) gesetzt und der Inhalt bis auf etwa 1 ml eingedampft.

6.2. In die innere Kammer des Conway-Gefäßes (5.3) wird 1 ml Borsäureindikatorlösung (4.2) gegeben und in die äußere Kammer wird der Rückstand des eingedampften Alkohols (6.1) überspült. Das Conway-Gefäß wird leicht gekippt, und man gibt ca. 1 ml der Kaliumhydroxid-Lösung (4.3) in die äußere Kammer, und zwar so schnell wie möglich und so weit wie möglich von der Hauptmenge der Flüssigkeit in der äußeren Kammer entfernt. Das Conway-Gefäß wird dann sogleich mit dem Deckel, der eingefettet ist, dicht verschlossen.

6.3. Man vermischt die beiden Lösungen in der äußeren Kammer; es ist jedoch darauf zu achten, daß keine Flüssigkeit von der einen Kammer in die andere gelangt. Danach zwei Stunden lang stehen lassen.

6.4. Man titriert das Ammoniak aus einer Bang-Bürette (5.4) mit 0,02 mol/Salzsäure (4.4) bis zur Neutralisierung. Die angewandte Säuremenge sollte zwischen 0,2 und 0,9 ml liegen; die verbrauchte Säuremenge sei V_1 ml.

6.5. Man führt eine Leer-Titration unter Wiederholung der in den Nummern 6.1 bis 6.4 genannten Vorgänge und Bedingungen aus, ersetzt dabei jedoch die 50 ml der Probe nach 6.1 durch die gleiche Menge an Wasser. Das verbrauchte Volumen an Salzsäure sei V_2 ml.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

7.1. Formel und Berechnungsmethode

Der Gehalt der Probe an flüchtigen Basen in g/hl r. A., berechnet und ausgedrückt als Stickstoff, ist gegeben durch:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot 2\,800}{E \cdot T}$$

wobei

V_1 die Menge der zur Neutralisierung der Probe verbrauchten Salzsäure in ml,

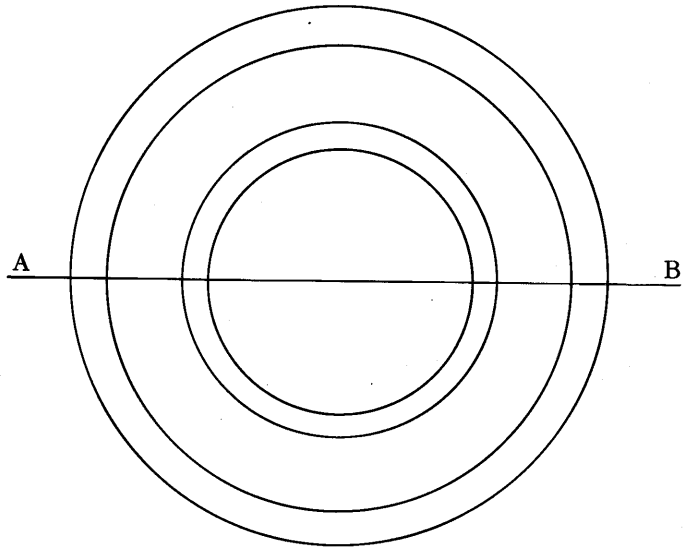
V_2 die Menge der im Leertest verbrauchten Salzsäure in ml,

T die nach Methode Nr. 1 bestimmte Volumenkonzentration des Alkohols und

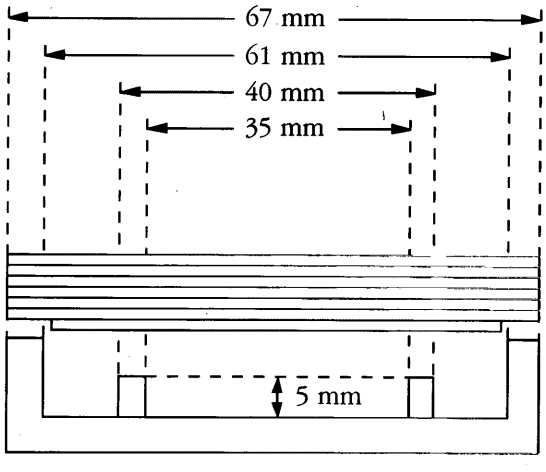
E die eingesetzte Probenmenge in ml ist.

7.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,05 g pro hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.



Aufsicht des Gefäßes



Querschnitt auf der Achse A – B

Übliche Abmessungen *Abbildung 1:*

Reaktionsgefäß nach Conway

Methode Nr. 9: Bestimmung des Methanols

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird der Methanolgehalt in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Methanolgehalt ist der Gehalt, wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Die Methanolkonzentration wird bestimmt durch direkte Einspritzung der Probe in ein GC-Gerät.

4. ARBEITSGANG

Jede GC-Methode ist geeignet, sofern mit der gaschromatographischen Säule und den eingehaltenen Bedingungen eine klare Trennung zwischen Methanol, Acetaldehyd, Äthanol und Äthylacetat erreicht werden kann. Die Erfassungsgrenze für Methanol in Äthanol muß unter 2 g/hl liegen.

5. WIEDERHOLBARKEIT

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei entweder gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 2 g Methanol pro hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.

Methode Nr. 10 : Bestimmung des Abdampfrückstandes

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird der Gehalt an Abdampfrückstand in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Der Abdampfrückstand ist der Rückstand, wie er nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Eine genau gewogene Menge der Probe wird bei 103 °C getrocknet und der Rückstand gewichtsmäßig ermittelt.

4. GERÄTE

4.1. Wasserbad (zum Sieden).

4.2. Abdampfschale mit ausreichendem Fassungsvermögen.

4.3. Exsikkator, mit frischaktiviertem Silicagel (oder einem gleichwertigen Trockenmittel) und Indikator zur Feuchtigkeitsanzeige.

4.4. Analysenwaage.

4.5. Trockenofen, der thermostatisch auf 103 °C ± 2 °C eingestellt ist.

5. ARBEITSGANG

Eine saubere trockene Abdampfschale (4.2) wird auf 0,1 mg genau gewogen (M_0), dann eine angemessene passende Menge (ca. 100 - 250 ml) (V_0 ml) eventuell schrittweise einpipettieren. Auf das Wasserbad stellen (4.1) und abdampfen ; danach 30 Minuten lang in den Trockenofen (4.5) bei 103 °C ± 2 °C und anschließend in Exskikkator stellen (4.3) und 30 Minuten abkühlen lassen ; danach die Schale mit Rückstand auf 0,1 mg genau wiegen (M_1).

6. ANGABE DES ERGEBNISSES

6.1. Formel und Berechnungsmethode

Der Gehalt an Abdampfrückstand in g/hl reinem Alkohol beträgt

$$\frac{(M_1 - M_0) \cdot 10^7}{V_0 \cdot T}$$

M_0 = Masse in g der Abdampfschale ;
M_1 = Masse in g der Schale und Rückstand nach Trocknen ;
V_0 = Volumen der Probe vor dem Eindampfen ;
T = Volumenkonzentration des Alkohols in % vol bestimmt nach Methode Nr. 1.

6.2. Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen den Ergebnissen aus zwei entweder gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Bestimmungen darf nicht mehr als 0,5 g/hl, bezogen auf reinen Alkohol, betragen.

Methode Nr. 11 : Bestimmung von Furfural

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird Furfural in Neutralalkohol bestimmt.

2. DEFINITION

Die Grenzwertkonzentration von Furfural ist das Ergebnis des Grenzwerttests, wie es nach der angegebenen Methode bestimmt wird.

3. PRINZIP

Die Alkoholprobe wird mit Anilin und Eisessig gemischt. Eine lachsfarbene Tönung innerhalb von 20 Minuten nach dem Mischen weist auf das Vorhandensein von Furfural hin.

4. REAGENZIEN

4.1. Anilin, frisch destilliert.

4.2. Eisessig.

5. GERÄTE

Röhrchen mit Norm-Schliffstopfen.

6. ARBEITSGANG

Man pipettiert 10 ml der Probe in ein Röhrchen (5); fügt 0,5 ml Anilin und 2ml Eisessig hinzu. Das Röhrchen wird zum Mischen geschüttelt.

7. ANGABE DER ERGEBNISSE

7.1. Auswertung des Grenzwerttests

Tritt in weniger als 20 Minuten eine lachsfarbene Töung im Röhrchen auf, so ist der Test positiv und enthält die Probe Furfural.

7.2. Anmerkungen

Die Ergebnisse aus zwei gleichzeitig oder kurz nacheinander von derselben Person mit derselben Probe und unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen müssen identisch sein.

Methode Nr 12: Absorptionstest im ultravioletten Licht

1. ANWENDUNGSBEREICH

Nach dieser Methode wird die optische Durchlässigkeit von Neutralalkohol bestimmt.

2. PRINZIP

Die optische Durchlässigkeit der Probe im Wellenlängenbereich von 270 bis 220 nm wird gegen eine definierte Vergleichssubstanz hoher optischer Durchlässigkeit gemessen.

3. GERÄTE

3.1. UV-VIS-Spektralphotometer zur Messung der Absorption von Lösungen.

3.2. Quarzküvetten, 10 mm Schichtdicke, gleicher spektraler Durchlässigkeit.

4. REAGENZIEN

n-Hexan für Spektroskopie.

5. ARBEITSGANG

— saubere Küvette mit Probenlösung vorspülen und Probe einfüllen, Küvette außen trocknen
— Vergleichsküvette(n) mit n-Hexan in gleicher Weise behandeln und füllen
— Absorptionswerte bestimmen und Diagramm anfertigen.

6. AUSWERTUNG UND ERGEBNIS

Die bei 270, 240, 230 und 220 nm festgestellten Absorptionswerte dürfen folgende Werte nicht übersteigen: 0,02, 0,08, 0,18 und 0,3.

Die Absorptionskurve muß einen glatten und gleichmäßigen Verlauf nehmen.

Methode Nr. 13 : Bestimung des ^{14}C- Gehalts in Äthanol

1. VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG DER ALKOHOLART

Die Ermittlung des ^{14}C-Gehalts in Äthanol ermöglicht die Unterscheidung von Alkohol aus fossilen Rohstoffen (sogenanntem Synthesealkohol) und Alkohol aus rezenten Rohstoffen (sogenanntem Gärungsalkohol).

2. BEGRIFF

Unter dem ^{14}C-Gehalt von Äthanol wird der nach dem hier beschriebenen Verfahren ermittelte ^{14}C-Gehalt verstanden.

Der natürliche ^{14}C-Gehalt der Atmosphäre (Referenzwert), der über die Assimilation von den lebenden Pflanzen aufgenommen wird, ist kein konstanter Wert. Der Referenzwert wird deshalb an Äthanol aus Rohstoffen der jeweils letzten Wachstumsperiode bestimmt. Dieser Referenzwert, der sogenannte Jahresreferenzwert, wird jedes Jahr durch Analysen festgestellt, die in Zusammenarbeit des Referenzbüros der Gemeinschaft mit der Gemeinsamen Forschungsstelle in Ispra erstellt werden.

3. KURZBESCHREIBUNG

In alkoholhaltigen Proben mit mindestens 85 % mas Äthanol wird der ^{14}C-Gehalt direkt durch Flüssigszintillationszählung ermittelt.

4. REAGENZIEN

4.1. Toluolszintillator.

5,0 g 2,5-Diphenyloxazol (PPO).

0,5 g p-Bis-[4-methyl-5-phenyloxazolyl(2)]-benzol (Dimethyl-POPOP) in 1 Liter Toluol p.a.

Es können auch handelsübliche, gebrauchsfertige Toluolszintillatoren dieser Zusammensetzung verwendet werden.

4.2. ^{14}C-Standard.

n-Hexadecan ^{14}C mit einer Aktivität von etwa 1×10^6 dpm/g (etwa $1{,}67 \cdot 10^6$ cBq/g) und einer garantierten Genauigkeit der bestimmten Aktivität von ± 2 % rel.

4.3. ^{14}C-freies Äthanol.

Synthesealkohol aus Rohstoffen fossiler Herkunft mit mindestens 85 % mas Äthanol zur Bestimmung des Nulleffekts.

4.4. Alkohol aus rezenten Rohstoffen der jeweils letzten Wachstumsperiode mit mindestens 85 % mas Äthanol als Referenzmaterial.

5. GERÄTE UND HILFSMITTEL

5.1. Mehrkanal-Flüssigszintillationsspektrometer mit Rechner und automatischer externer Standardisierung und Angabe des sogenannten Externen-Standard-Kanal-Verhältnisses (übliche Ausführung : 3 Meßkanäle und 2 Externe-Standard-Kanäle).

5.2. Kaliumarme Zählfläschchen zum Gerät passend, mit dunklen Schraubkappen, die eine Polyäthyleneinlage aufweisen.

5.3. Vollpipetten 10 ml.

5.4. Automatische Dosiereinrichtung 10 ml.

5.5. 250 ml Rundkolben mit Schliff.

5.6. Alkoholdestillationsapparatur mit Heizhaube z. B. nach Micko.

5.7. Mikroliterspritze 50 µl.

5.8. Pyknometertrichter, Pyknometer 25 ml und 50 ml.

5.9. Thermostat mit einer Temperaturkonstanz von ± 0,01 °C.

5.10 Gebrauchsalkoholtafeln nach Maßgabe der Richtlinie 76/766/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Alkoholtafeln (ABl. Nr. L 262 vom 27. 9. 1976, S. 149), herausgegeben von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (ISBN 92-825-0146-9).

6. VORBEREITUNG DER MESSUNG

6.1. Geräteeinstellung

Die Geräteeinstellung wird nach der Vorschrift des jeweiligen Herstellers vorgenommen. Optimale Meßbedingungen liegen vor, wenn der Wert E^2/B, die sogenannte Gütezahl, ein Maximum aufweist.

E = Efficiency (Zählausbeute),

B = Background (Nulleffekt).

Es werden nur 2 Meßkanäle optimiert. Der 3. Meßkanal bleibt für Kontrollzwecke voll geöffnet.

6.2. Selektierung der Zählfläschchen

Eine größere Anzahl von Zählfläschchen als später benötigt, wird mit je 10 ml ^{14}C-freiem Syntheseäthanol und 10 cm^3 Toluolszintillator gefüllt und jeweils mindestens 4 × 100 Minuten vermessen. Fläschchen, die im Nulleffekt um mehr als ± 1 % rel. vom Mittelwert abweichen, werden ausgesondert. Zur Selektierung werden nur fabrikneue Zählfläschchen aus ein und derselben Charge verwendet.

6.3. Ermittlung des Externen-Standard-Kanal-Verhältnisses [ESKV]

Bei der unter 6.1 vorgenommenen Kanal-Einstellung wird gleichzeitig bei der Ermittlung der Zählausbeute mit Hilfe des entsprechenden Rechenprogramms das Externe-Standard-Kanal-Verhältnis [ESKV] bestimmt. Als externer Stand ist ^{137}Cäsium zu verwenden, welches vom Gerätehersteller bereits fest eingebaut ist.

6.4. Vorbereitung der Probe

Zur Vermessung kommen Proben, die mindestens einen Äthanolgehalt von 85 % mas aufweisen und frei von Verunreinigungen sind, die unter 450 nm absorbieren.

Der geringe Restgehalt an Aldehyden und Estern wirkt nicht störend. Nach Verwerfen einiger cm^3 Vorlauf wird direkt ins Pyknometer destilliert und der Alkoholgehalt der Probe pyknometrisch bestimmt. Die zu ermittelnden Werte werden aus den Amtlichen Alkoholtafeln entnommen.

7. MESSUNG DER PROBEN MIT EXTERNEM STANDARD

7.1. Schwach gelöschte Proben, wie sie praktisch die unter 6.4 beschriebenen darstellen, mit einem ESKV-Wert von etwa 1,8, können über das Externe-Standard-Kanal-Verhältnis, welches ein Maß für die Zählausbeute ist, vermessen werden.

7.2. Durchführung der Messung

Je 10 ml der nach 6.4 vorbereiteten Proben werden in ein Null-Effekt kontrolliertes (selektiertes) Zählfläschchen abpipettiert und jeweils 10 cm^3 Toluolszintillator mittels einer automatischen Dosiervorrichtung dazugegeben. Durch geeignete Drehbewegungen werden die Proben im Zählfläschchen homogenisiert, wobei die Flüssigkeit den Polyäthyleneinsatz des Schraubverschlusses nicht benetzen darf. Auf die gleiche Art wird zur Ermittlung des Nulleffekts ein Zählfläschchen mit ^{14}C-freiem fossilem Äthanol vorbereitet. Zur Überprüfung des jeweiligen ^{14}C-Jahreswertes wird ein Duplikat von rezentem Äthanol der letzten Wachstumsperiode angesetzt, wobei ein Zählfläschchen mit internem Standard gemäß 8. versetzt wird.

Die Kontrollproben, sowie die Nulleffektprobe werden an den Anfang der Meßreihe gestellt. Die Meßreihe soll nicht mehr als 10 Analysenproben umfassen. Die Gesamtmeßzeit pro Probe beträgt mindestens 2 × 100 Minuten, wobei die Vermessung der einzelnen Probe in Teilschritten von jeweils 100 Minuten vorzunehmen ist, um eine eventuell vorhandene Gerätedrift oder anderweitige Störung erkennen zu können. (Ein Zyklus umfaßt demnach pro Probe jeweils ein Meßintervall von 100 Minuten).

Nulleffekt- und Kontrollproben sind nach 4 Wochen zu erneuern.

Dieses Meßverfahren erfordert nur geringen Material- und Zeitaufwand. Es ist besonders geeignet für Routinelabors mit erhöhtem Probenanfall.

Bei schwach gelöschten Proben (ESKV-Wert etwa 1,8) wird die Zählausbeute durch die Änderung dieses Wertes nur unwesentlich beeinflußt. Liegt diese Änderung innerhalb ± 5 % rel., kann mit gleicher Zählausbeute gerechnet werden. Bei stärker gelöschten Proben, wie sie z. B. vergällte Alkohole darstellen, kann die Zählausbeute über die sogenannte Löschkorrekturkurve ermittelt werden. Steht kein entsprechendes Rechenprogramm zur Verfügung, muß mit internem Standard vermessen werden, wodurch die Zählausbeute eindeutig bestimmt ist.

8. MESSUNG DER PROBEN MIT INTERNEM STANDARD HEXADECAN ^{14}C

8.1. Durchführung der Messung

Kontroll- und Nulleffektprobe (rezentes und fossiles Äthanol) sowie das unbekannte Material werden je als Duplikat vermessen. Eine Probe des Duplikats wird in einem nicht selektierten Fläschchen angesetzt, der eine genau dosierte Menge (30µl) Hexadecan ^{14}C als interner Standard zugesetzt wurde (zugesetzte Aktivität etwa 26269 dpm/g C (etwa 43782 cBq/gC)). Hinsichtlich der übrigen Probenvorbereitung und Meßzeit ist wie in 7.2 beschrieben zu verfahren, wobei bei den Proben mit internem Standard die Meßzeit durch die eingestellte Vorwahl von 10^5 Impulsen auf etwa 5 Minuten begrenzt wird. Pro Meßreihe (10 Analysenproben) wird je ein Duplikat an Kontroll- und Nulleffektproben angesetzt und an den Anfang der Meßreihe gestellt.

8.2. Handhabung des internen Standards und der Zählfläschchen

Bei Messungen mit internem Standard muß zur Vermeidung von Kontaminationen die Lagerung und Handhabung desselben räumlich streng getrennt vom Zubereiten und Vermessen der Analysenproben erfolgen. Nach der Messung können die Null-Effekt kontrollierten Fläschchen wieder verwendet werden. Die Schraubkappen und die den internen Standard enthaltenden Fläschchen werden verworfen.

9. AUSWERTUNG

9.1. Die Einheit der Aktivität einer radioaktiven Substanz ist das Becquerel, 1 Bq = 1 $Zerfall_{/sec}$

Die Angabe der spezifischen Radioaktivität erfolgt in Becquerel bezogen auf 1 Gramm Kohlenstoff = Bq/gC

Um praxisnähere Werte zu erhalten, ist es vorteilhaft, das Ergebnis in Zenti-Becquerel = cBq/g C anzugeben.

Die bisher in der Literatur angegebenen Bezeichnungen und Berechnungsformeln, die auf dpm-Angaben beruhen, können vorerst beibehalten werden. Um den entsprechenden Wert in Zenti-Becquerel zu erhalten, braucht lediglich das gefundene dpm-Ergebnis mit dem Faktor $\frac{100}{60}$ multipliziert zu werden.

9.2. Auswertung mit externem Standard

$$cBq/g\ C = \frac{(cpm_{pr} - cpm_{NE}) \cdot 1{,}918 \cdot 100}{V \cdot F \cdot Z \cdot 60}$$

9.3. Auswertung mit internem Standard

$$cBq/g\ C = \frac{(cpm_{pr} - cpm_{NE}) \cdot dpm_{iS} \cdot 1{,}918 \cdot 100}{(cpm_{iS} - cpm_{pr}) \cdot V \cdot F \cdot 60}$$

9.4. Es bedeutet

cpm_{pr} = Die über die gesamte Meßzeit gemittelte Probenzählrate
cpm_{NE} = Die ebenso gemittelte Impulsrate des Nulleffekts
cpm_{iS} = die Zählrate der mit internem Standard versehenen Probe
dpm_{iS} = die Menge an zugesetztem internem Standard (Eichradioaktivität dpm)
V = das Volumen der eingesetzten Proben in cm^3
F = der Gehalt an Gramm Reinalkohol je cm^3 entsprechend seiner Konzentration
Z = die Zählausbeute entsprechend dem ESKV-Wert
1,918 = Gramm Alkohol/1 g Kohlenstoff.

10. ZUVERLÄSSIGKEIT DER METHODE

10.1. Wiederholbarkeit (r)

$r = 0{,}632$ cBq/g C; $S_{(r)} = \pm 0{,}223$ cBq/g C.

10.2. Vergleichbarkeit (R)

$R = 0{,}821$ cBq/g C; $S_{(R)} = \pm 0{,}290$ cBq/g C.