RESOLUTION OIV-OENO 666-2023

MULTIELEMENTANALYSE VON WEIN MITTELS INDUKTIV GEKOPPELTER PLASMA-MASSENSPEKTROSKOPIE (ICP-MS)

HINWEIS: Folgende Resolution wird durch die vorliegende Resolution aufgehoben:
- OIV/OENO 344/2010

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz 2 iv des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

GESTÜTZT auf die Resolution OIV/OENO 344/2010 „Multielementanalyse mittels ICP-MS“, die 2010 angenommen wurde,

GESTÜTZT auf die Analysemethode OIV-MA-AS323-07 „Multielementanalyse mittels ICP-MS“

AUF VORSCHLAG der Unterkommission „Analysemethoden“,

BESCHLIESST, die Resolution OIV/OENO 344/2010 „Multielementanalyse mittels ICP-MS“ aufzuheben und die folgende Resolution anzunehmen:

MULTIELEMENTANALYSE VON WEIN MITTELS INDUKTIV GEKOPPELTER PLASMA-MASSENSPEKTROSKOPIE (ICP-MS)

Typ II-Methode[1]

1. ANWENDUNGSBEREICH

Die Methode dient der Analyse von in Wein enthaltenen Elementen innerhalb der nachfolgend aufgeführten Konzentrationsbereiche:

- Aluminium zwischen 0,25 und 5,0 mg/L
- Arsen zwischen 0,010 und 10 mg/L
- Bor zwischen 10 und 40 mg/L
- Brom zwischen 0,20 und 2,5 mg/L

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

- Cadmium zwischen 0,001 und 0,040 mg/L
- Kobalt zwischen 0,002 und 0,050 mg/L
- Kupfer zwischen 0,10 und 2,0 mg/L
- Strontium zwischen 0,30 und 1,0 mg/L
- Eisen zwischen 0,80 und 5,0 mg/L
- Lithium zwischen 0,010 und 0,050 mg/L
- Magnesium zwischen 50 und 300 mg/L
- Mangan zwischen 0,50 und 1,5 mg/L
- Nickel zwischen 0,010 und 0,20 mg/L
- Blei zwischen 0,010 und 0,20 mg/L
- Rubidium zwischen 0,50 und 1,2 mg/L
- Natrium zwischen 5 und 30 mg/L
- Vanadium zwischen 0,003 und 0,20 mg/L
- Zink zwischen 0,30 und 1,0 mg/L

Die ICP-MS-Technik kann auch für die Analyse anderer Elemente in Wein angewendet werden.

Optional kann bei einigen Proben, z. B. Weinproben mit mehr als 100 g/L Zucker, eine vorherige Mineralisierung von Vorteil sein. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Proben einem Salpetersäureaufschluss in einem geschlossenen Mikrowellensystem zu unterziehen..

Die Methode kann auch bei Mosten nach der Mineralisierung angewendet werden.

2. PRINZIP

Quantitative Multielementbestimmung mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Injektion und Zerstäubung der Probe erfolgt im Hochfrequenzplasma. Das Plasma bewirkt die Desolvatisierung, Atomisierung und Ionisierung der Elemente der Probe. Die Ionen werden anhand eines Vakuumsystems, das mit Ionenlinsen ausgestattet ist, extrahiert. Die Ionen werden nach dem Masse- -Ladungs-Verhältnis in einem

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

Massenspektrometer, zum Beispiel einem Quadrupol, aufgetrennt. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der Ionen erfolgen durch Verwendung eines Elektronenvervielfachers.

3. REAGENZIEN UND LÖSUNGEN

3.1. Wasser Grad I, nach ISO 3696

3.2. Zertifizierte Lösungen (z.B. 100 mg/L) die die zu analysierenden Metalle enthalten. Es können multielementare oder monoelementare Lösungen verwendet werden.

3.3. Interne Standardlösungen (in der Regel 1 g/L). Einige Beispiele für interne Standards, die bei dieser Methode verwendet werden können, sind Indium, Scandium, Tellur, Rhodium, Yttrium, Iridium und Germanium (Tellur, Yttrium und Germanium werden speziell für die Bestimmung von Arsen empfohlen).

3.4. Salpetersäure (HNO_3) ≥ 60 % v/v (Metallverunreinigungen ≤ 0,1 □g/L), CAS 7697-37-2

3.5. Argon, Reinheit von mindestens 99,999 %, CAS 7440-37-1

3.6. Stickstoff (maximaler Gehalt an Verunreinigungen: H_2O ≤ 3 mg/L, O2 ≤ 2 mg/L und CnHm ≤ 0,5 mg/L, CAS 7727-37-9)

3.7. Isopropylalkohol, Reinheit von mindestens 99,8 %, CAS 67-63-0

ANMERKUNG: Das Labor zeigt durch die Untersuchung der Blindreagenzien die Abwesenheit von Kontaminationen der analysierten Elemente für die in der Methode angegebenen Volumina der Standardadditionen auf.

Die Lösungskonzentrationen und internen Standards sind als Anhaltspunkt angegeben.

Herstellung der Standardlösungen

Die Konzentration der Salpetersäure in den Standards und in der endgültigen Verdünnung der Weinproben müssen gleich sein. Die Konzentration der Salpetersäure, die verwendet werden kann, hängt von der Toleranz des ICP-MS-Instruments ab (normalerweise zwischen 1 bis 5 % v/v. Nachfolgend ein Beispiel:

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

3.8. Stammlösung (5 mg/L)

5 mL Wasser (3.1) und 500 µL Lösung (3.2) in einen 10 mL-Messkolben (4.4) geben und 100 µL HNO_3 (3.4) zugeben. Mit Wasser (3.1) auf 10 mL auffüllen und homogenisieren.

3.9. Interne Standardlösung (1 mg/L)

Mit einer Mikropipette (4.3) 25 mL Wasser (3.1), 50 µL Indium- oder Rhodiumlösung (3.3) und 500 µL HNO_3 (3.4) in einen 50 mL-Messkolben (4.5) geben. Mit Wasser (3.1) auf 50 mL auffüllen und homogenisieren.

3.10. Interne Standardlösung (für die Online-Zugabe des internen Standards)

Die interne Standardlösung kann über einen separaten Kanal der Schlauchpumpe, gemischt mit der Probe und Kalibrierungslösung, unter Verwendung eines Y-Stücks zugeführt werden.

Die Lösung ist herzustellen, indem die Lösung (3.9) entsprechend dem Innendurchmesser (ID) der Einlassschläuche so verdünnt wird, dass die Konzentration des internen Standards im Endgemisch beispielweise 10 µg/L beträgt.

3.11. Standardlösungen für die Kalibrierung

Diese werden durch Verdünnung der Stammlösung (3.8) hergestellt. Die Standardreihe ist entsprechend der Verdünnung der Probe oder der verwendeten Geräte anzupassen.

Es werden 1000 µL - und 100 µL -Pipetten verwendet (4.3).

Interner Standard wird zugesetzt, so dass dessen endgültige Konzentration in der Verdünnung in den Standards und in den Proben (10 µg/L bei diesem Beispiel) gleich ist. Erfolgt die Zugabe des internen Standards online, wie in Ziffer 3.10 erläutert, wird der interne Standard der Kalibrierungslösung nicht zugesetzt.

Die Standardlösungen können auch gravimetrisch hergestellt werden.

4. GERÄTE UND HILFSMITTEL

4.1. Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer mit/ohne Kollisions-/Reaktionszelle

4.2. Autosampler (optional)

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

4.3. 1000 µL-, 500 µL und 100 µL-Mikropipetten

4.4. 10 mL-Messkolben aus Kunststoff mit Stopfen

4.5. 50 mL-Messkolben aus Kunststoff mit Stopfen

4.6. Teflonbeschichtetes Blockaufschlusssystem oder Wasserbad für Anwendungen bis zu 90 °C

5. VORBEREITUNG DER PROBE

Proben, die CO_2 enthalten, sind durch Einleiten von Stickstoff (3.6), Ultraschall oder durch andere geeignete Methoden zu entgasen.

Mit einer Mikropipette (4.3) werden 5 mL Wasser (3.1), 500 µL Wein, 100 - 500 µL HNO3 (3.4) und 100 µL interne Standardlösung (3.9) (mit Ausnahme der Online-Zugabe des internen Standards, siehe Ziffer 3.10) in einen 10 mL-Messkolben (4.4) gegeben, mit Wasser (3.1) zur Marke aufgefüllt und homogenisiert.

Bei gravimetrischer Herstellung der Standards muss die Endverdünnung der Probe ebenfalls gravimetrisch erfolgen.

Für bestimmte Elemente kann aufgrund ihres hohen natürlichen Gehalts in der Probe eine höhere Verdünnung erforderlich sein.

Sonderfälle

A. Brom

Br besitzt ein hohes Ionisierungspotential. Seine Ionisierung im Plasma kann unvollständig sein, weil in Weinen hohe Konzentrationen anderer Elemente mit niedrigem Ionisierungspotential vorhanden sind. Dies kann zu einer fehlerhaften quantitativen Bestimmung von Br führen. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird eine Verdünnung von 1:50 empfohlen (bei Verwendung einer anderen Verdünnung sind die Ergebnisse durch Überprüfung der Wiederfindung nach einer Zugabe zu bestätigen).

B. Arsen

Bei der Bestimmung von Arsen mittels ICP-MS erhöht das Ethanol in der Probe die Ionisierung von Arsen im Plasma, was zu einer Überschätzung der Arsenkonzentration führt. Es gibt verschiedene Alternativen, um dem entgegenzuwirken, wie beispielweise

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

die 3 folgenden:

B.1. Die Verwendung von Tellur (Te) als interner Standard:

Mit seiner hohen Ionisationsenergie korrigiert Te den Matrixeffekt bei der Bestimmung von Arsen. Te wird Standards und Proben entweder online zugegeben, wie in 3.10 erläutert, oder während der Vorbereitung von Standards und Proben, wie in 3.11 bzw. 5 erläutert.

B.2. Zugabe von Isopropylalkohol zu Standards und Proben:

Um den Matrixeffekt von Weinethanol auf die As-Ionisierung zu maskieren, werden bei der Herstellung der Probelösungen 200 µL Isopropylalkohol (3.7) zugegeben und dann bis zur Marke aufgefüllt.

Den Standardlösungen (3.11) wird ebenfalls Isopropylalkohol (3.7) bis zur gleichen Konzentration wie in den Probelösungen zugesetzt.

Bei der Online-Zugabe des internen Standards unter Verwendung eines Y-Stücks kann der internen Standardlösung (3.10) Isopropylalkohol (3.7) zugesetzt werden, anstatt ihn bei der Herstellung der Standard- und Probelösungen zuzugeben. Zur Berechnung der Konzentration von Isopropylalkohol (3.7) im Endgemisch muss der Innendurchmesser der Einlassschläuche für die Probe und den internen Standard berücksichtigt werden. Es wird eine Konzentration von Isopropylalkohol im Endgemisch von etwa 2 % (v/v) empfohlen. Die Konzentration von Isopropylalkohol (3.7) im Endgemisch lässt sich nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$Cf = Co \times F$$

Wobei:

- Cf: Konzentration von Isopropylalkohol (3.7) im Endgemisch
- Co: Konzentration des Isopropylalkohols (3.7), der der internen Standardlösung (3.10) zugesetzt wurde
- F: Verdünnungsfaktor, der anhand der folgenden Gleichung berechnet wird:

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

$$F = \frac{(\frac{DI_1}{2})^2}{\left[(\frac{DI_2}{2})^2 + (\frac{DI_2}{2})^2\right]}$$

Wobei:

DI_1: Innendurchmesser des Einlassschlauchs für den internen Standard

DI_2: Innendurchmesser des Einlassschlauchs für die Probe

B.3. Mineralisierung der Probe

Die folgenden Bedingungen werden als Beispiel angeführt:

Vorbereitung der Probe: Der Stopfen ist vorsichtig zu entfernen, um eine Kontamination des Weins mit Korkresten auszuschließen. Die Weinproben werden direkt aus der Flasche pipettiert, ohne sie in einen Zwischenbehälter umzufüllen. Mit einer Mikropipette (4.3) werden 2,5 mL Wein, 2,5 mL konzentrierte HNO3 (3.4), 2 mL entionisiertes Wasser (3.1) und 500 µL interne Standardlösung (3.9) in einen 50-mL-Messkolben (4.4) gegeben.

Einige Minuten warten, da eine exotherme Reaktion ein Überlaufen verursachen kann.

Die Messkolben werden dicht verschlossen oder mit einem Rückflusssystem versehen. Die Lösungen werden in ein Heizsystem (4.6) gegeben, das 180 Minuten auf 90 °C erhitzt wird.

Nach Beendigung des Aufschlusses die Proben auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Mit Wasser (3.1) auf 50 mL auffüllen und homogenisieren.

6. DURCHFÜHRUNG

Das Verfahren wird hier als Beispiel angeführt.

Das Gerät wird entsprechend den Anweisungen des Herstellers eingeschaltet (Pumpe in Betrieb und Plasma eingeschaltet).

Das System wird 20 Minuten mit 2 %iger (v/v) HNO_3 (3.4) gereinigt.

Prüfen, ob das Gerät einwandfrei funktioniert.

Eine Blindprobe und die Reihe von Standardlösungen, in der Reihenfolge steigender Konzentrationen, sowie die von den Laboratorien festgelegten internen Qualitätskontrollen werden analysiert.

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

Element	m/z*
Aluminium	27
Arsen	75 / 91 (für AsO in Reaktion mit Sauerstoff)
Bor	11
Brom	79
Cadmium	114
Kobalt	59
Kupfer	63
Strontium	88
Eisen	56/57
Lithium	7
Magnesium	24
Mangan	55
Nickel	60
Blei	Mittelwert von 206, 207 and 208
Rubidium	85
Natrium	23
Vanadium	51
Zink	64

* Die obige Tabelle dient nur als Anhaltspunkt. Je nach Gerät können andere Isotope

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

erforderlich sein.

Bei Verwendung von Geräten ohne Kollisions-/Reaktionszelle können für einige Elemente Korrekturgleichungen erforderlich sein.

ANMERKUNG:

Spektrale Interferenzen können die Quantifizierung bestimmter Elemente stören. Dabei könnte es sich um Folgendes handeln:

- Isobare Interferenz (2 Elemente ähnlicher Masse; z. B.: 115In und 115Sn). In diesem Fall muss die Wahl des untersuchten Isotops angepasst werden.
- Interferenzen durch Doppelladungen und Interferenzen durch Oxide. Der Gehalt an Oxiden und Doppelladungen kann vor der Analyse mit Hilfe von Kontrolllösungen überprüft werden; eine Optimierung der Parameter des Instruments (Durchflussrate der Zerstäubung, Einstellungen Linsen, Position des Brenners, des Zerstäubers usw.) ermöglicht es, diese Störungen zu reduzieren.
- Polyatomare Interferenzen, die durch die Verwendung von Korrekturgleichungen oder sogar Kollisions-/Reaktionszellen korrigiert werden können.

7. ERGEBNISSE

Die Ergebnisse werden direkt durch die Software berechnet.

Die Ergebnisse müssen in den gleichen Einheiten angegeben werden, wie die in den Vorschriften angegebenen Obergrenzen.

Die Konzentrationen der Elemente der verdünnten Probe werden durch Interpolation anhand der Kalibrierkurve ermittelt. Die Berechnung der Konzentration der Elemente in der Probe erfolgt anhand folgender Gleichung:

$$C = \frac{C_m x V_t}{V_m}$$

Wobei:

- C = Konzentration der Elemente in der Probe
- C_m= Konzentration der Elemente in der verdünnten Probe
- V_t= endgültiges Volumen der Messlösung, in mL

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

- V_m= Volumen des aliquoten Teils Wein, in mL

8. PRÄZISION

Die Ergebnisse für statistische Parameter des Ringversuchs sind in Anhang A aufgeführt.

In Tabelle 1 sind die relative Standardabweichung der Wiederholbarkeit und der Reproduzierbarkeit (RSDr% und RSDR%) der Methode aufgeführt. (*) C = Konzentration

Tabelle 1: Relative Standardabweichung der Wiederholbarkeit und der Vergleichbarkeit

Element	Konzentration	RSD_r %	RSD_R %
Aluminium	0,25 – 5,0 mg/L	4	10
Bor	10 - 40 mg/L	3,8	6,3
Brom	0,20– 1,0 mg/L	4,1	16,3
	≥ 1,0 – 2,5 mg/L	2.1	8,0
Cadmium	0,001 – 0,020 mg/L	0,06 C*+0,18	10
	≥ 0,020 – 0,040 mg/L	1,5	10
Kobalt	0,002 – 0,050 mg/L	3,2	13,2
Kupfer	0,10 – 0,50 mg/L	3,8	11,4
	≥ 0,50 – 2,0 mg/L	2,0	11,4
Strontium	0,30 – 1,0 mg/L	2,5	7,5

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

Eisen	0,80– 1,0 mg/L	4,2	15,7
	≥ 1,0-5,0 mg/L	4,2	7,8
Lithium	0,010 – 0,050 mg/L	7	12
Magnesium	50 - 300 mg/L	2	6
Mangan	0,50-1,5 mg/L	3	7
Nickel	0,010 – 0,20 mg/L	5	8
Blei	0,010 – 0,050 mg/L	8	7
	≥ 0,050 – 0,20 mg/L	2	7
Rubidium	0,50 – 1,2 mg/L	3	6
Natrium	5 - 10 mg/L	2	10
	≥ 10 - 30 mg/L	0,3 C*-2,5	10
Vanadium	0,003 – 0,010 mg/L	8	10
	≥ 0,010 – 0,20 mg/L	3	10
Zink	0,30 – 1,0 mg/L	5	12

Die Ergebnisse der statistischen Parameter einer internen Validierung für Arsen sind in Anhang B angegeben.

9. LITERATUR

- ISO 5725:1994, Präzision von Prüfverfahren – Bestimmung der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit für ein Standardprüfverfahren durch Ringversuche
- ISO 17294:2004 Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 1: Allgemeine Anleitun

- ALMEIDA C. M. R., VASCONCELOS M. T. S. D., BARBASTE M. und MEDINA B. (2002), Anal. Bioanal Chem., 374, 314-322.
- CASTIÑEIRA M. M., BRANDT R., VON BOHLEN A. und JAKUBOWSKI N. (2001), Frenesius J. Anal. Chem., 370, 553-558.
- CASTIÑEIRA M. M., BRANDT R., VON BOHLEN A. und JAKUBOWSKI N. und ANDERSSON J. T. (2004), J. Agric Food Chem., 52, 2962-2974.
- ALMEIDA C. M. R. und VASCONCELOS M. T. S. D. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 3012-3023.
- ALMEIDA C. M. R. und VASCONCELOS M. T. S. D. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 4788-4798.
- PÉREZ-JORDAN M. Y., SOLDEVILLA J., SALVADOR A., PASTOR A. und de la GUARDIA M. (1998), J. Anat. At. Spectrom., 13, 33-39.
- PEREZ-TRUJILLO J.-P., BARBASTE M. und MEDINA B. (2003), Anal. Lett. 36(3), 679-697.
- TAYLOR V. F., LONGERICH H. P. und GREENOUGH J. D. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 856-860.
- THIEL G., GEISLER G., BLECHSCHMIDT I. und DANZER K. (2004), Anal. Bioanal. Chem, 378, 1630-1636.

ANHANG A: ERGEBNISSE DES RINGVERSUCHS

Die Methode wurde durch zwei Ringversuche überprüft, indem die Präzision gemäß ISO 5725 bewertet wurde. Die Richtigkeit der Methode wurde durch Wiederfindungsstudien ermittelt.

Erster Ringversuch

Es wurden 8 Proben (A, B, C, D, E, F, MH1 und MH2) folgenden Ursprungs verwendet:

- Drei Rotweinproben, mit und ohne Zusatz
- Drei Weißweinproben, mit und ohne Zusatz
- Zwei Proben eines synthetischen Wasser-Alkohol-Gemischs, hergestellt aus

© OIV 2023

Ethanol und Wasser

Bei der hydroalkoholischen Probe MH1 traten während des Versuchs Instabilitätsprobleme auf, so dass die Ergebnisse nicht berücksichtigt wurden.

	MH2	A	B	C	D	E	F
Metall (mg/L)	Wasser-Alkohol-Gemisch	RW2	RW3	WW2	WW3	Rotwein	Weißwein
Aluminium	5	0.5	2	2	1	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Cadmium	0,001	0,005	0,02	0,05	0,01	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Strontium	0,300	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Lithium	0,020	0,01	0,02	0,04	0,01	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Magnesium	50	100	200	50	25	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Mangan	0,500	0,5	1	1	0,5	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Nickel	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Blei	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Rubidium	1,0	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Natrium	20	10	10	20	5	Kein Zusatz	Kein Zusatz
Vanadium	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Kein Zusatz	Kein Zusatz

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

Zink	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Kein Zusatz	Kein Zusatz

Zweiter Ringversuch

Es wurden sechzehn Proben (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P) folgenden Ursprungs verwendet:

- Vier Rotweinproben, mit und ohne Zusatz
- Vier Portweinproben, mit und ohne Zusatz
- Sechs Weißweinproben, mit und ohne Zusatz
- Zwei Champagnerproben

Den Proben zugesetzte Mengen:

Proben	Code	Zugabe	B	Br	Co	Cu	Fe
			mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L
Weißwein	F-N	Keine Zugabe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C-I	Zugabe 1	5,0	0,5	5,0	5,0	1,0
	A-O	Zugabe 2	10,0	1,0	10,0	1,0	2,0
Liquörwein	B-K	Keine Zugabe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	E-L	Zugabe 3	15,0	1,5	20,0	1,5	3,0
Rotwein	D-M	Keine Zugabe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

	H-J	Zugabe 4	20,0	2,0	50,0	2,0	5,0
Schaumwein	G-P	Keine Zugabe	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Präzisionsparameter (Tabellen 1 - 17)

Die Horratr und HorratR-Werte wurden anhand der Horwitz-Gleichung unter Berücksichtigung der Änderung von Thompson für Konzentrationen unter 120 µg/L ermittelt.

Tabelle 1: Aluminium (mg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD$_r$(%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	0,68	0,020	0,06	2,9	11	0,26	0,077	0,22	11	17	0,66
B	11	9	2,1	0,043	0,12	2,0	9,4	0,22	0,21	0,61	10	14	0,71
C	11	9	2,1	0,032	0,09	1,5	9,5	0,16	0,21	0,59	10	14	0,69
D	11	10	1,2	0,041	0,12	3,4	10	0,34	0,10	0,29	8,3	16	0,56
E	11	10	0,34	0,014	0,04	4,1	12	0,34	0,029	0,08	8,5	19	0,46
F	11	10	0,27	0,006	0,02	2,2	13	0,17	0,028	0,08	10	20	0,52
MH2	11	8	5,2	0,26	0,73	5,0	8,2	0,60	0,56	1,6	11	13	0,86

Tabelle 2: Bor (mg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD$_r$(%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A-O	8	6	18	0,77	2,2	4,3	6,8	0,62	0,94	2,69	5,2	10	0,50
B-K	8	4	4,5	0,27	0,76	6,0	8,4	0,72	0,40	1,14	8,9	13	0,70
C-I	8	4	13	0,31	0,89	2,4	7,2	0,33	0,33	0,94	2,5	11	0,24
D-M	8	7	11	0,26	0,74	2,4	7.4	0,31	1,1	3,11	10	11	0,90
E-L	8	5	21	0,47	1,3	2,2	6.7	0,33	0,85	2,43	4,0	10	0,40

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

F-N	8	5	8,3	0,43	1,2	5,2	7.7	0,68	0,47	1,34	5,7	12	0,48
G-P	7	4	3,1	0,094	0,27	3,0	8.9	0,34	0,18	0,51	5,8	14	0,43
H-J	8	5	31	1,0	3,0	3,2	6.3	0,54	1,6	4,43	5,2	9,6	0,52

Tabelle 3: Brom (mg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A-O	6	2	1,21	0,028	0,08	2,3	10,3	0,22	0,041	0,12	3,4	15,6	0,22
B-K	5	2	0,19	0,006	0,02	2,9	13,6	0,21	0,0043	0,012	2,3	20,5	0,11
C-I	6	3	0,81	0,017	0,05	2,1	10,9	0,19	0,062	0,18	7,7	16,5	0,47
D-M	6	4	0,38	0,017	0,05	4,5	12,2	0,37	0,066	0,19	17,4	18,5	0,94
E-L	6	3	1,72	0,030	0,09	1,7	9,7	0,17	0,22	0,62	12,8	14,8	0,86
F-N	6	3	0,22	0,014	0,04	6,4	13,3	0,48	0,046	0,13	20,9	20,1	1
H-J	6	2	2,30	0,061	0,17	2,7	9,3	0,28	0,092	0,26	4	14,1	0,28

Tabelle 4: Cadmium (µg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A	12	11	6	0,2	0,6	3,3	15	0,22	1	3	17	22	0,77
B	12	11	16	0,4	1	2,5	15	0,17	2	6	13	22	0,59
C	12	9	40	0,4	1	1,0	15	0,07	3	8	7,5	22	0,34
D	12	10	10	0,3	0,8	3,0	15	0,20	0,9	3	9,0	22	0,41
E	8	7	0,3	0,20	0,6	67	15	4,47	0,20	0,67	67	22	3,05
F	8	6	0,3	0,04	0,1	13	15	0,87	0,20	0,45	67	22	3,05
MH2	9	5	0,9	0,08	0,2	8,9	15	0,59	0,10	0,29	11	22	0,50

Tabelle 5: Kobalt (µg/L)

© OIV 2023

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A-O	10	6	22	0,5	1	2,3	15	0,15	2	6	9,1	22	0,41
B-K	10	6	8	0,3	0,9	3,8	15	0,25	1	4	13	22	0,59
C-I	10	8	19	0,4	1	2,1	15	0,14	3	7	16	22	0,73
D-M	10	3	3	0,07	0,2	2,3	15	0,15	0,1	0,3	3,3	22	0,15
E-L	10	8	27	1	3	3,7	15	0,25	3	9	11	22	0,50
F-N	10	7	12	0,5	2	4,2	15	0,28	1	4	8,3	22	0,38
G-P	9	5	2	0,2	0,5	10	15	0,67	0,3	0,8	15	22	0,68
H-J	10	6	49	0,5	1	2,3	15	0,15	6	18	12	22	0,55

Tabelle 6: Kupfer (mg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A-O	10	8	1,1	0,013	0,040	1,2	10	0,12	0,11	0,32	10	16	0,63
B-K	10	8	0,21	0,006	0,020	2,9	13	0,22	0,021	0,060	10	20	0,50
C-I	10	7	0,74	0,009	0,030	1,2	10	0,12	0,046	0,13	6,2	17	0,36
D-M	10	8	0,14	0,007	0,020	5,0	14	0,36	0,015	0,043	11	22	0,50
E-L	10	9	1,7	0,061	0,17	3,6	7,8	0,5	0,16	0,46	9,0	15	0,60
F-N	10	7	0,16	0,006	0,020	3,8	14	0,27	0,029	0,083	18	21	0,86
G-P	9	4	0,042	0,004	0,010	9,5	15	0,63	0,006	0,017	14	22	0,64
H-J	10	7	2,1	0,018	0,050	0,86	9,5	0,09	0,24	0,69	11	14	0,79

Tabelle 7: Strontium (µg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	12	11	1091	33	93	3,0	10	0,30	78	222	7,2	16	0,45
B	12	8	1139	66	188	5,8	10	0,58	69	195	6,1	16	0,38
C	12	9	328	6	18	1,8	13	0,14	19	54	5,8	19	0,31
D	12	10	313	7	20	2,2	13	0,17	22	61	7,0	19	0,37
E	12	10	1176	28	80	2,4	10	0,24	86	243	7,3	16	0,46
F	12	10	293	3	9	1,0	13	0,08	22	62	7,5	19	0,39

© OIV 2023

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

MH2	12	9	352	7	19	2,0	12	0,17	24	69	6,8	19	0,36

Tabelle 8: Eisen (mg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A-O	10	6	3,2	0,017	0,05	0,53	8,9	0,06	0,23	0,66	7,2	13	0,55
B-K	10	6	1,5	0,085	0,24	5,7	9,9	0,58	0,11	0,31	7,3	15	0,49
C-I	10	5	2,1	0,036	0,10	1,7	9,4	0,18	0,18	0,51	8,6	14	0,61
D-M	10	5	3,1	0,033	0,094	1,1	8,9	0,12	0,29	0,83	9,4	14	0,67
E-L	10	5	4,3	0,120	0,34	2,8	8,5	0,33	0,29	0,83	6,7	13	0,52
F-N	10	6	1,1	0,051	0,15	4,6	10	0,46	0,16	0,46	15	16	0,94
G-P	9	6	0,83	0,024	0,07	2,9	11	0,26	0,14	0,40	17	16	1,06
H-J	10	7	7,8	0,180	0,52	2,3	7,8	0,29	1,2	3,52	15	12	1,25

Tabelle 9: Lithium (µg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	34	2	5	5,9	15	0,39	4	11	11	22	0,50
B	11	11	42	3	8	7,1	15	0,47	4	12	10	22	0,45
C	11	11	47	1	4	2,1	15	0,14	5	13	9,8	22	0,45
D	11	11	18	1	4	5,6	15	0,37	2	7	14	22	0,64
E	11	11	25	1	3	4,0	15	0,27	3	9	12	22	0,55
F	11	9	9	0,3	1	3,8	15	0,25	0,6	2	7,2	22	0,33
MH2	11	7	22	1	3	4,6	15	0,31	1	3	5,3	22	0,24

Tabelle 10: Magnesium (mg/L)

PROBE	LAB	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	10	7	182	2,9	8,1	1,6	4,3	0,37	9,3	26	5,1	7,3	0,70

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

B	10	6	280	3,9	11	1,4	4,5	0,31	6,0	17	2,1	6,9	0,30
C	10	7	104	2,4	6,9	2,3	5,3	0,43	6,8	19,25	6,5	8,0	0,81
D	10	6	85	1,4	4,0	1,7	5,4	0,31	2,2	6,1	2,6	8,2	0,32
E	10	7	94	2,2	6,2	2,3	5,3	0,43	5,5	16	5,9	8,1	0,73
F	10	7	65	0,95	2,7	1,5	5,6	0,27	3,8	11	5,9	8,5	0,69
MH2	10	7	51	0,90	2,5	1,8	5,8	0,31	2,4	6,9	4,7	8,9	0,53

Tabelle 11: Mangan (mg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD $_r$ (%)**	Horwitz RSD_r (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD_R (%)**	Horwitz$_R$ RSD_R (%)	**Horrat$_R$**
A	11	10	1,3	0,014	0,040	1,1	10	0,11	0,13	0,37	10	15	0,67
B	11	9	1,8	0,14	0,40	7,8	9,7	0,80	0,20	0,56	11	15	0,73
C	11	8	1,5	0,028	0,080	1,9	9,9	0,19	0,084	0,24	5,6	15	0,37
D	11	8	1,0	0,035	0,10	3,5	11	0,32	0,049	0,14	4,9	16	0,31
E	11	9	0,84	0,019	0,050	2,3	11	0,21	0,057	0,16	6,8	16	0,43
F	11	9	0,59	0,015	0,040	2,5	11	0,23	0,031	0,090	5,3	17	0,31
MH2	11	8	0,52	0,029	0,080	5,6	12	0,47	0,037	0,10	7,1	18	0,39

Tabelle 12: Nickel (µg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD $_r$ (%)**	Horwitz RSD_r (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD_R (%)**	Horwitz$_R$ RSD_R (%)	**Horrat$_R$**
A	11	10	40	2	6	5,0	15	0,33	5	13,90	13	22	0,59
B	12	10	194	7	20	3,6	14	0,26	17	48,96	8,8	21	0,42
C	12	8	148	4	10	2,7	14	0,19	5	15,12	3,4	21	0,16
D	12	8	157	4	12	2,6	14	0,19	8	23,10	5,1	21	0,24
E	11	8	15	0,6	2	4,0	15	0,27	1	3,33	6,7	22	0,30
F	12	9	66	1	4	1,5	15	0,10	4	10,58	6,1	22	0,28
MH2	11	7	71	5	14	7,0	15	0,47	4	11,41	5,6	22	0,25

© OIV 2023

Tabelle 13: Blei (µg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	12	9	59	1	4	1,7	15	0,11	3	9	5,1	22	0,23
B	12	10	109	2	6	1,8	15	0,12	8	23	7,3	22	0,33
C	12	9	136	3	9	2,2	14	0,16	13	37	9,6	22	0,44
D	12	9	119	2	6	1,7	15	0,11	5	13	4,2	22	0,19
E	12	10	13	1	3	7,7	15	0,51	1	4	7,7	22	0,35
F	12	9	92	1	4	1,1	15	0,07	4	11	4,4	22	0,20
MH2	12	10	13	1	3	7,7	15	0,51	1	3	7,7	22	0,35

Tabelle 14: Rubidium (µg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	6	717	14	41	2,0	11	0,18	13	36	1,8	17	0,11
B	11	7	799	25	70	3,1	11	0,28	30	86	3,8	17	0,22
C	11	8	677	10	27	1,5	11	0,14	34	96	5,0	17	0,29
D	11	7	612	18	51	2,9	11	0,26	18	50	2,9	17	0,17
E	11	9	741	19	53	2,6	11	0,24	66	187	8,9	17	0,52
F	11	9	617	10	28	1,6	11	0,15	43	123	7,0	17	0,41
MH2	11	7	1128	10	28	0,89	10	0,09	64	181	5,7	16	0,36

Tabelle 15: Natrium (mg/L)

PROBE	LAB.	Ange-nommen	Vref	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	10	9	19	0,59	1,7	3,1	6,8	0,46	2,2	5,7	12	10	1,20
B	10	9	20	1,3	3,6	6,5	6,7	0,97	2,2	6,3	11	10	1,10

© OIV 2023

C	10	7	28	0,33	0,93	1,2	6,4	0,19	1,9	5,4	6,8	9,7	0,70
D	10	8	11	0,24	0,68	2,2	7,4	0,30	1,1	3,0	10	11	0,91
E	10	8	9,8	0,19	0,53	1,9	7,5	0,25	0,89	2,5	9,1	11	0,83
F	10	8	6,1	0,093	0,26	1,5	8,1	0,19	0,74	2,1	12	12	1,00
MH2	10	8	24	1,8	5,0	7,5	6,6	1,14	2,6	7,2	11	9,9	1,11

Tabelle 16: Vanadium (µg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A	12	11	46	1	3	2,2	15	0,15	5	13	11	22	0,50
B	12	11	167	5	15	3,0	14	0,21	19	54	11	21	0,52
C	12	11	93	3	8	3,2	15	0,21	12	33	13	22	0,59
D	12	9	96	3	8	3,1	15	0,21	8	22	8,3	22	0,38
E	10	7	3	0,2	0,7	6,7	15	0,45	0,3	0,9	10	22	0,45
F	10	8	3	0,2	0,6	6,7	15	0,45	0,2	0,7	6,7	22	0,30
MH2	12	9	11	0,3	1	2,7	15	0,18	0,9	3	8,2	22	0,37

Tabelle 17: Zink (µg/L)

PROBE	**LAB.**	**Ange-nommen**	**Vref**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A	11	8	405	22	61	5,4	12	0,45	45	128	11	18	0,61
B	11	9	1327	49	138	3,7	10	0,37	152	429	11	15	0,73
C	11	9	990	14	41	1,4	11	0,13	86	243	8,7	16	0,54
D	11	9	1002	28	79	2,8	11	0,25	110	310	11	16	0,69
E	11	9	328	13	37	4,0	13	0,31	79	224	24	19	1,26
F	11	9	539	15	42	2,8	12	0,23	61	172	11	18	0,61
MH2	11	8	604	72	204	12	11	1,09	89	251	15	17	0,88

© OIV 2023

ANHANG B ERGEBNISSE EINER INTERNEN VALIDIERUNG FÜR ARSEN

BESTIMMUNG VON ARSEN IN WEIN DURCH ICP-MS NACH METHODE OIV/OENO 344/2010 UNTER VERWENDUNG VON TELLUR ALS INTERNER STANDARD

Die Proben wurden an 5 nicht aufeinanderfolgenden Tagen zweifach präpariert und analysiert. Die Quantifizierung wurde mit 2 verschiedenen ICP-MS durchgeführt.

Die Proben wurden ohne vorherige Mineralisierung gemäß der Methode OIV/OENO 344/2010 vorbereitet, indem 1 mL Wein in 20 mL 3 %iger HNO_3 verdünnt wurde.

Interner Standard: Te, online hinzugefügt.

Ergebnisse der Validierung:

Produkt	Referenz-wert µg/L	Ergebnis µg/L	Zugabe µg/L	Wiederfindung %	RSD_r%	RSD_R%
Rotwein		<5	10	101	3,27	8,1
			200	100	0,98	3,1
			1000	102	3,1	5,8
Weißwein		<5	10	99	1,8	5,1
			200	102	2,8	4,7
			1000	101	2,2	5,8
Likörwein		<5	10	102	0,9	5,4
			200	104	1,4	5,2
			1000	103	1,1	4,4
Schaumwein		<5	10	101	3,2	6,8
			200	101	0,8	4,3
			1000	103	4,1	5,8
*CRM Rotwein MAPA 2021	39,0 ± 2,17	39,77	n. z.	102	3,8	1,1

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA

© OIV 2023

*[1]CRM Weißwein MAPA 2021	59,5 ± 3,7	58,16	n. z.	98	2,0	1,9

* Zertifiziertes Referenzmaterial (CRM) von Rotwein, das vom spanischen Ministerium für Landwirtschaft, Fischerei und Ernährung (MAPA) 2021 im Rahmen eines Ringversuchs erstellt wurde

* [1]Zertifiziertes Referenzmaterial (CRM) von Weißwein, das vom spanischen Ministerium für Landwirtschaft, Fischerei und Ernährung (MAPA) 2021 im Rahmen eines Ringversuchs erstellt wurde

---

[1] Typ II für die aufgeführten Elemente außer Arsen, Typ IV für Arsen

© OIV 2023

Beglaubigte Ausführung Jerez, 9 Juni 2023
Der Generaldirektor der OIV
Sekretär der Generalversammlung
Pau ROCA