RESOLUCIÓN OIV-OENO 666-2023

ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DEL VINO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

ADVERTENCIA: esta resolución deroga la siguiente resolución:
- OIV/OENO 344/2010

LA ASAMBLEA GENERAL,

VISTO el artículo 2, párrafo 2 iv del Acuerdo del 3 de abril de 2001 por el que se crea la Organización Internacional de la Viña y el Vino,

CONSIDERANDO la resolución OIV-OENO 344-2010 Análisis multielemental utilizando ICP-MS adoptada en 2010

CONSIDERANDO el método analítico OIV-MA-AS323-07 Análisis multielemental utilizando ICP-MS

A PROPUESTA de la Subcomisión “Métodos de Análisis”,

DECIDE derogar la resolución OIV/OENO 344/2010 "Análisis multielemental mediante ICP-MS" y adoptar la siguiente resolución,

DECIDE modificar el método analítico OIV-MA-AS323-07 en consecuencia con la siguiente:

ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DEL VINO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Método de tipo II[1]

1. ÁMBITO DE APLICACIÓN

El presente método permite determinar los elementos presentes en el vino, en los siguientes intervalos de concentraciones:

- Aluminio, de 0,25 mg/L a 5,0 mg/L
- Arsénico, de 0,010 mg/L a 10 mg/L
- Boro, de 10 mg/L a 40 mg/L

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

- Bromo, de 0,20 mg/L a 2,5 mg/L
- Cadmio, de 0,001mg/L a 0,040 mg/L
- Cobalto, de 0,002 mg/L a 0,050 mg/L
- Cobre, de 0,10 mg/L a 2,0 mg/L
- Estroncio, de 0,30 mg/L a 1,0 mg/L
- Hierro, de 0,80 mg/L a 5,0 mg/L
- Litio, de 0,010 mg/L a 0,050 mg/L
- Magnesio, de 50 mg/L a 300 mg/L
- Manganeso, de 0,50 mg/L a 1,5 mg/L
- Níquel, de 0,010 mg/L a 0,20 mg/L
- Plomo, de 0,010 mg/L a 0,20 mg/L
- Rubidio, de 0,50 mg/L a 1,2 mg/L
- Sodio, de 5 mg/L a 30 mg/L
- Vanadio, de 0,003 mg/L a 0,20 mg/L
- Zinc, de 0,30 mg/L a 1,0 mg/L

La técnica de ICP-MS también permite determinar otros elementos en el vino.

Opcionalmente, en algunas muestras como, por ejemplo, las muestras de vinos con más de 100□g/L de azúcar, puede resultar beneficioso realizar una mineralización previa. Dado el caso, se recomienda someter las muestras a digestión con ácido nítrico en sistema cerrado de microondas.

El método también puede aplicarse al mosto, previa mineralización.

2. FUNDAMENTO

Determinación cuantitativa multielemental mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Inyección y nebulización de la muestra en un plasma inducido por alta frecuencia. El plasma produce la desolvatación, atomización e ionización de los elementos de la muestra. Los iones se extraen mediante un sistema de vacío equipado con lentes iónicas. Los iones se separan en función de su relación masa/carga en un

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

espectrómetro de masas (p. ej., un analizador de cuadrupolo). La detección y la cuantificación de los iones se llevan a cabo mediante un multiplicador de electrones.

3. REACTIVOS Y SOLUCIONES

3.1. Agua de grado I, según la norma ISO 3696.

3.2. Solución o soluciones certificadas (p. ej. 100 mg/L) con los metales objeto de análisis. Pueden emplearse soluciones mono- o multielementales.

3.3. Soluciones de patrones internos (normalmente 1 g/L). Algunos ejemplo de patrones internos que se pueden utilizar en este método son el indio, el escandio, el telurio, el rodio, el itrio, el iridio y el germanio (el telurio, el itrio y el germanio se recomiendan, en particular, para determinar el arsénico).

3.4. Ácido nítrico (HNO_3) al ≥60 % (v/v) (impurezas metálicas: ≤0,1 g/L), CAS 7697-37-2.

3.5. Argón (pureza: ≥99,999 %), CAS 7440-37-1.

3.6. Nitrógeno (contenido máximo de impurezas: H_2O ≤3 mg/L, O2 ≤2 mg/L y CnHm ≤0,5 mg/L), CAS 7727-37-9.

3.7. Alcohol isopropílico (pureza: ≥99,8 %), CAS 67-63-0.

NOTA: El laboratorio demostrará mediante el estudio de los blancos de reactivos la ausencia de contaminación por los elementos objeto de análisis para los volúmenes de adición indicados en el método.

Los patrones internos y la concentración de las soluciones se indican a modo de ejemplo.

Preparación de las soluciones patrón

Los patrones y la dilución final de las muestras de vino deben tener la misma concentración de ácido nítrico. La concentración de ácido nítrico que puede emplearse dependerá de la tolerancia del equipo de ICP-MS (por lo general, entre el 1 % y el 5 % [v/v]). Lo que sigue es un ejemplo.

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

3.8. Solución madre (5 mg/L)

En un tubo de 10 mL (4.4), introducir 5 mL de agua (3.1), 500 µL de solución (3.2) y añadir 100 µL de HNO_3 (3.4). Enrasar a 10 mL con agua (3.1) y homogeneizar.

3.9. Solución de patrón interno (1 mg/L)

Con las micropipetas (4.3), introducir 25 mL de agua (3.1), 50 µL de solución de indio o rodio (3.3) y 500 µL de HNO_3 (3.4) en un tubo de 50 mL (4.5). Enrasar a 50 mL con agua (3.1) y homogeneizar.

3.10. Solución de patrón interno (para adición en línea de patrón interno)

La solución de patrón interno puede introducirse por otro canal de la bomba peristáltica, mezclada con las soluciones de ensayo y de calibración por medio de un adaptador en Y.

Preparar esta solución diluyendo la solución 3.9 en función del diámetro interno (DI) de los tubos de entrada, de modo que, en la mezcla final, la concentración de patrón interno sea, por ejemplo, de 10 µg/L.

3.11. Soluciones patrón para la curva de calibración

Se prepararán por dilución de la solución madre (3.8). Adaptar el intervalo de concentraciones de la serie de soluciones patrón en función del grado de dilución de la muestra o del equipo empleado.

Utilizar micropipetas de 1000 µL y 100 µL (4.3).

Añadir patrón interno de modo que su concentración final sea la misma en los patrones y las muestras (10 µg/L en este ejemplo). En el caso de que el patrón interno se añada en línea, según se explica en el apartado 3.10, no añadir patrón interno a la solución de calibración.

Las soluciones patrón también se pueden preparar por gravimetría.

4. MATERIAL Y EQUIPO

4.1. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo, con o sin celda de colisión/reacción.

4.2. Muestreador automático (opcional).

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

4.3. Micropipetas de 1000 □L, 500□□L y 100□□L.

4.4. Tubos de ensayo de 10□mL, graduados, de plástico y con tapón.

4.5. Tubos de ensayo de 50□mL, graduados, de plástico y con tapón.

4.6. Sistema de digestión en bloque con recubrimiento de teflón o baño María que permitan calentar a temperaturas de hasta 90□°C.

5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Desgasificar las muestras que contengan CO_2 mediante burbujeo de nitrógeno (3.6), baño de ultrasonidos o cualquier otro método adecuado.

Con una micropipeta (4.3), introducir 5mL de agua (3.1), 500□µL de vino, de 100□µL a 500□µL de HNO3 (3.4) y 100□µL de solución de patrón interno (3.9) (excepto en el caso de la adición en línea de patrón interno, según se explica en el apartado 3.10) en un tubo de 10□mL (4.4). Enrasar con agua (3.1) y homogeneizar.

Si los patrones se preparan por gravimetría, la dilución final de la muestra debe obtenerse también por gravimetría.

Algunos elementos pueden requerir una mayor dilución de la muestra debido a que están presentes en grandes concentraciones de forma natural.

Casos especiales:

A. Bromo

Dado que el bromo tiene un potencial de ionización elevado, la presencia de grandes concentraciones de otros elementos con un bajo potencial de ionización puede ocasionar que la ionización del bromo en el plasma sea incompleta. Este efecto puede dar lugar a determinaciones incorrectas del bromo. Para evitarlo, se recomienda realizar una dilución 1/50 (si se utiliza una dilución distinta, confirmar los resultados comprobando la recuperación tras una adición).

B. Arsénico

En la determinación del arsénico mediante ICP-MS, el etanol presente en la muestra aumenta el grado de ionización del arsénico en el plasma, lo que da lugar a una sobreestimación de la concentración. Para contrarrestar este efecto existen distintos

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

procedimientos, como por ejemplo los 3 que figuran a continuación.

B.1. Utilización del telurio (Te) como patrón interno

Gracias a su elevada energía de ionización, el telurio permite corregir el efecto de la matriz en la determinación del arsénico. El telurio se añade a los patrones y las muestras en línea, según se explica en el apartado 3.10, o durante la preparación de los patrones y muestras, según se explica en los apartados 3.11 y 5, respectivamente.

B.2. Adición de alcohol isopropílico a los patrones y las muestras

Para enmascarar el efecto matriz del etanol del vino en la ionización del As, al preparar las soluciones de ensayo, añadir 200□µL de alcohol isopropílico (3.7) antes de enrasar. Se debe añadir también alcohol isopropílico (3.7) a las soluciones patrón (3.11), de modo que la concentración sea la misma que en las soluciones de ensayo.

Si el patrón interno se añade en línea mediante un adaptador en Y, se puede añadir el alcohol isopropílico (3.7) a la solución de patrón interno (3.10), en lugar de añadirlo en la preparación de las soluciones patrón y de ensayo. Para calcular la concentración de alcohol isopropílico (3.7) en la mezcla final, se debe tener en cuenta el diámetro interno de los tubos de entrada de la muestra y del patrón interno. Se recomienda que la concentración de alcohol isopropílico en la mezcla final, sea aproximadamente del 2□% (v/v). La concentración de alcohol isopropílico (3.7) en la mezcla final se puede calcular aplicando la siguiente expresión:

$$Cf = Co \times F$$

Siendo;

- Cf: concentración de alcohol isopropílico (3.7) en la mezcla final
- Co: concentración de alcohol isopropílico (3.7) añadido a la solución de patrón interno (3.10)
- F: factor de dilución obtenido con la siguiente ecuación:

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

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

Siendo;

- DI_1: diámetro interno del tubo de entrada de patrón interno
- DI_2: diámetro interno del tubo de entrada de muestra

B.3. Mineralización de la muestra

Las siguientes condiciones se indican a modo de ejemplo.

Preparación de las muestras: retirar el tapón con cuidado para evitar que el vino se contamine con partículas de corcho.. Pipetear las muestras de vino directamente de la botella, sin pasar por un recipiente intermedio. Con una micropipeta (4.3), introducir 2,5 mL de vino, 2,5□mL de HNO_3 concentrado (3.4), 2□mL de agua (3.1) y 500□µL de solución de patrón interno (3.9) en un tubo de 50□mL (4.4).

Esperar unos minutos, ya que el contenido del tubo podría rebosar (reacción exotérmica).

Cerrar los tubos herméticamente o con un sistema que permita el reflujo. Calentar las soluciones en un sistema calefactor (4.6) termostatizado a 90□°C durante 180 min.

Una vez terminada la digestión, dejar enfriar las soluciones a temperatura ambiente.

Enrasar a 50□mL con agua (3.1) y homogeneizar.

6. PROCEDIMIENTO

Este procedimiento se describe a modo de ejemplo.

Poner en marcha el equipo (encender la bomba y el plasma) según las instrucciones del fabricante.

Limpiar el sistema durante 20 min con HNO_3 (3.4) al 2□% (v/v).

Comprobar que el equipo funcione correctamente. Analizar un blanco y la serie de soluciones patrón de menor a mayor concentración, y los controles de calidad internos establecidos por cada laboratorio.

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

Elemento	m/z*
Aluminio	27
Arsénico	75/91 (para el AsO, formado por reacción con el oxígeno)
Boro	11
Bromo	79
Cadmio	114
Cobalto	59
Cobre	63
Estroncio	88
Hierro	56/57
Litio	7
Magnesio	24
Manganeso	55
Níquel	60
Plomo	Media de 206, 207 y 208
Rubidio	85
Sodio	23
Vanadio	51
Zinc	64

* La tabla anterior figura a modo de ejemplo. Dependiendo del equipo, puede ser

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

necesario utilizar otros isótopos.

Si el equipo no tiene celda de colisión/reacción, puede ser necesario corregir los resultados de algunos elementos mediante fórmulas.

NOTA:

Al cuantificar ciertos elementos pueden producirse interferencias espectrales. En particular:

- Interferencias isobáricas (dos elementos de masa similar; p. ej., 115In y 115Sn). Se debe elegir otro isótopo.
- Interferencias producidas por iones doblemente cargados y por óxidos. La concentración de óxidos y especies doblemente cargadas se puede comprobar antes de la determinación mediante soluciones de control. Es posible reducir este tipo de interferencias ajustando los parámetros del equipo (flujo del nebulizador, configuración de las lentes, posición de la antorcha, posición del nebulizador, etc.).
- Interferencias poliatómicas. Pueden corregirse por medio de ecuaciones de corrección o celdas de colisión/reacción.

7. RESULTADOS

El software calcula los resultados directamente.

Los resultados deben expresarse en las mismas unidades que los límites máximos fijados por la normativa.

Obtener, por interpolación en la curva de calibración, la concentración del elemento en las muestras diluidas. Calcular la concentración de los elementos de la muestra con la siguiente ecuación:

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

Donde:

- C = concentración del elemento en la muestra,
- C_m = concentración de los elementos en la muestra diluida,

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

- V_t = volumen final de la solución de ensayo, en mL,
- V_m= volumen de la alícuota de vino, en mL.

8. PRECISIÓN

Los resultados de los parámetros estadísticos del ensayo colaborativo figuran en el anexo A.

El porcentaje de la desviación estándar relativa de la repetibilidad (RSDr%) y el porcentaje de la desviación estándar relativa de la reproducibilidad (RSDR%) del método se recogen en la tabla 1. (*) C□=□Concentración

Tabla 1. Desviación estándar relativa de la repetibilidad y de la reproducibilidad

Elemento	Concentración	RSD_r %	RSD_R %
Aluminio	0,25 - 5,0 mg/L	4	10
Boro	10 - 40 mg/L	3,8	6,3
Bromo	0,20 - 1,0 mg/L	4,1	16,3
	≥ 1,0 - 2,5□mg/L	2,1	8,0
Cadmio	0,001 - 0,020 mg/L	0,06 C*□+□0,18	10
	≥ 0,020 - 0,040□mg/L	1,5	10
Cobalto	0,002 - 0,050 mg/L	3,2	13,2
Cobre	0,10 - 0,50 mg/L	3,8	11,4
	≥ 0,50 - 2,0□mg/L	2,0	11,4
Estroncio	0,30 - 1,0 mg/L	2,5	7,5

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

Hierro	0,80 - 1,0 mg/L	4,2	15,7
	≥ 1,0-5,0□mg/L	4,2	7,8
Litio	0,010 - 0,050 mg/L	7	12
Magnesio	50 - 300 mg/L	2	6
Manganeso	0,50 - 1,5 mg/L	3	7
Níquel	0,010 - 0,20 mg/L	5	8
Plomo	0,010 - 0,050 mg/L	8	7
	≥ 0,050 - 0,20□mg/L	2	7
Rubidio	0,50 - 1,2 mg/L	3	6
Sodio	5 - 10 mg/L	2	10
	≥ 10 - 30□mg/L	0,3 C*□−□2,5	10
Vanadio	0,003 - 0,010 mg/L	8	10
	≥ 0,010 - 0,20□mg/L	3	10
Zinc	0,30 - 1,0 mg/L	5	12

Los resultados de los parámetros estadísticos de la validación interna del método de determinación del arsénico figuran en el anexo B.

9. BIBLIOGRAFÍA

- ISO 5725:1994, Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by interlaboratory test.
- ISO 17294:2004, Calidad del agua. Aplicación de la espectrometría de masas con

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Parte 1: Directrices generales.

- Almeida, C. M. R.; Vasconcelos, M. T. S. D.; Barbaste, M., y Medina, B.: Anal. Bioanal. Chem., vol. 374, 2002, pp. 314-322.
- Castiñeira, M. M.; Brandt, R.; von Bohlen, A., y Jakubowski, N.: Frenesius J. Anal. Chem., vol. 370, 2001, pp. 553-558.
- Castiñeira, M. M.; Brandt, R.; von Bohlen, A.; Jakubowski, N., y Andersson, J. T.: J. Agric. Food Chem., vol. 52, 2004, pp. 2962-2974.
- Almeida, C. M. R., y Vasconcelos, M. T. S. D.: J. Agric. Food Chem., vol. 51, 2003, pp. 3012-3023.
- Almeida, C. M. R., y Vasconcelos, M. T. S. D.: J. Agric. Food Chem., vol. 51, 2003, pp. 4788-4798.
- Pérez-Jordan, M. Y.; Soldevilla, J.; Salvador, A.; Pastor, A., y de la Guardia, M.: J. Anat. At. Spectrom., vol. 13, 1998, pp. 33-39.
- Pérez-Trujillo, J.-P.; Barbaste, M., y Medina, B.: Anal. Lett., vol. 36(3), 2003, pp. 679-697.
- Taylor, V. F.; Longerich, H. P., y Greenough, J. D.: J. Agric Food Chem., vol. 51, 2003, pp. 856-860.
- Thiel, G.; Geisler, G.; Blechschmidt, I., y Danzer, K.: Anal. Bioanal. Chem., vol. 378, 2004, pp. 1630-1636.

ANEXO A: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS COLABORATIVOS

La precisión del método se ha evaluado con arreglo a la Norma ISO 5725 en dos ensayos colaborativos. La veracidad del método se ha evaluado mediante estudios de recuperación.

Primer ensayo colaborativo

Se utilizaron ocho muestras (A, B, C, D, E, F, MH1 y MH2):

- tres muestras de vino tinto, con y sin adición,
- tres muestras de vino blanco, con y sin adición, y
- dos muestras de mezclas hidroalcohólicas sintéticas, preparadas con etanol y agua.

© OIV 2023

Los resultados obtenidos con la mezcla hidroalcohólica MH1 se descartaron porque dicha mezcla presentó problemas de inestabilidad durante el ensayo.

	MH2	A	B	C	D	E	F
Metal (mg/L)	Mezcla hidroalcohólica	Vino tinto 2	Vino tinto 3	Vino blanco 2	Vino blanco 3	Vino tinto	Vino blanco
Aluminio	5	0,5	2	2	1	Sin adición	Sin adición
Cadmio	0,001	0,005	0,02	0,05	0,01	Sin adición	Sin adición
Estroncio	0,300	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición
Litio	0,020	0,01	0,02	0,04	0,01	Sin adición	Sin adición
Magnesio	50	100	200	50	25	Sin adición	Sin adición
Manganeso	0,500	0,5	1	1	0,5	Sin adición	Sin adición
Níquel	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Sin adición	Sin adición
Plomo	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Sin adición	Sin adición
Rubidio	1,0	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición	Sin adición
Sodio	20	10	10	20	5	Sin adición	Sin adición
Vanadio	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Sin adición	Sin adición
Zinc	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Sin adición	Sin adición

© OIV 2023

Segundo ensayo colaborativo
Se utilizaron dieciséis muestras (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O y P):

- cuatro muestras de vino tinto, con y sin adición,
- cuatro muestras de oporto, con y sin adición,
- seis muestras de vino blanco, con y sin adición,
- dos muestras de champán.

Cantidades añadidas a las muestras

Muestras	Código	Adición	B	Br	Co	Cu	Fe
			mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L
Vino blanco	F-N	Sin adición	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C-I	Adición 1	5,0	0,5	5,0	5,0	1,0
	A-O	Adición 2	10,0	1,0	10,0	1,0	2,0
Vino de licor	B-K	Sin adición	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	E-L	Adición 3	15,0	1,5	20,0	1,5	3,0
Vino tinto	D-M	Sin adición	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	H-J	Adición 4	20,0	2,0	50,0	2,0	5,0
Vino espumoso	G-P	Sin adición	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

© OIV 2023

PARÁMETROS DE PRECISIÓN (tablas 1 a 17)

Los valores de $Horrat_r$ y $Horrat_R$ se obtuvieron con la ecuación de Horwitz, teniendo en cuenta la modificación de Thompson para concentraciones inferiores a los 120 µg/L.

Tabla 1. Aluminio (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	Sr	r	RSD_r (%)	Horwitz RSD_r (%)	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R (%)	Horwitz 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

Tabla 2. Boro (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	Sr	r	RSD_r (%)	Horwitz RSD_r (%)	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R (%)	Horwitz 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
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

Tabla 3. Bromo (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	Sr	r	RSD_r (%)	Horwitz RSD_r (%)	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R (%)	Horwitz RSD_R (%)	$Horrat_R$

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

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

Tabla 4. Cadmio (µg/L)

MUESTRA	**N.º LAB.**	**Aceptados**	**Valor asignado**	**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

Tabla 5. Cobalto (µg/L)

MUESTRA	**N.º LAB.**	**Aceptados**	**Valor asignado**	**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

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

Tabla 6. Cobre (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Tabla 7. Estroncio (µg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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
MH2	12	9	352	7	19	2,0	12	0,17	24	69	6,8	19	0,36

Tabla 8. Hierro (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

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

Tabla 9. Litio (µg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Tabla 10. Magnesio (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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
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

Tabla 11. Manganeso (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

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

Tabla 12. Níquel (µg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Tabla 13. Plomo (µg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Tabla 14. Rubidio (µg/L)

© OIV 2023

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Tabla 15. Sodio (mg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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
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

Tabla 16. Vanadio (µg/L)

MUESTRA	N.º LAB.	Aceptados	Valor asignado	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

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

MH2	12	9	11	0,3	1	2,7	15	0,18	0,9	3	8,2	22	0,37

Tabla 17. Zinc (µg/L)

MUESTRA	**N.º LAB.**	**Aceptados**	**Valor asignado**	**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

ANEXO B RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO

DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO EN EL VINO MEDIANTE ICP-MS SEGÚN EL MÉTODO OIV/OENO 344/2010 CON TELURIO COMO PATRÓN INTERNO

Las muestras se prepararon y analizaron por duplicado en cinco días no consecutivos. La cuantificación se llevó a cabo con dos equipos distintos de ICP-MS.

Las muestras se prepararon diluyendo 1 mL de vino en 20 mL de HNO_3 al 3 %, según se indica en el método OIV/OENO 344/2010, sin aplicar una mineralización previa en ninguna de las muestras.

Patrón interno: telurio, añadido en línea.

Resultados de la validación:

Producto	Valor de referencia (µg/L)	Resultado (µg/L)	Adición (µg/L)	Recuperación (%)	**RSD_r %**	**RSD_R %**
Vino tinto		<5	10	101	3,27	8,1
			200	100	0,98	3,1
			1000	102	3,1	5,8

Certificado conforme Jerez, 9 de junio de 2023
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Pau ROCA

© OIV 2023

Vino blanco		<5	10	99	1,8	5,1
			200	102	2,8	4,7
			1000	101	2,2	5,8
Vino de licor		<5	10	102	0,9	5,4
			200	104	1,4	5,2
			1000	103	1,1	4,4
Vino espumoso		<5	10	101	3,2	6,8
			200	101	0,8	4,3
			1000	103	4,1	5,8
*MRC vino tinto MAPA 2021	39,0 ± 2,17	39,77	No procede	102	3,8	1,1
*[1]MRC vino blanco MAPA 2021	59,5 ± 3,7	58,16	No procede	98	2,0	1,9

*Material certificado de referencia (MCR) de vino tinto producido, mediante un ensayo de intercomparación, por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España (MAPA)en el año 2021.

*[1]*M*aterial certificado de referencia (MCR) de vino blanco producido, mediante un ensayo de intercomparación, por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España (MAPA)en el año 2021.

[1] De tipo II para los elementos de la lista, excepto el arsénico. De tipo IV para el arsénico.

© OIV 2023