RESOLUCIÓN OIV-OENO 590-2017

DETERMINACIÓN DEL CARBAMATO DE ETILO: REVISIÓN DEL MÉTODO OIV-MA-BS-25

LA ASAMBLEA GENERAL,

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

A propuesta de la Subcomisión "Métodos de Análisis",

DECIDE modificar el método OIV-MA-BS-25 del Compendio de Métodos Internacionales de Análisis de Bebidas Espirituosas de Origen Vitivinícola como sigue:

Determinación del carbamato de etilo

Método de tipo IV

1. Título

Determinación del carbamato de etilo en bebidas espirituosas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

2. Ámbito de aplicación

Este método se aplica a las bebidas espirituosas y aguardientes de origen vitivinícola.

3. Fundamento

La determinación se lleva a cabo inyectando:

- directamente la bebida espirituosa diluida al 40 % vol. (extracto seco inferior a 20 g/L),
- un extracto obtenido con éter,
- un extracto obtenido con diclorometano tras un proceso de adsorción en columna de extracción en fase sólida,

en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas con fuente de ionización por impacto electrónico, en modo de adquisición SIM (monitorización selectiva de

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

iones) o FS (barrido completo).

4. Reactivos y sustancias

4.1. Reactivos

4.1.1. Carbamato de etilo, n.o CAS: 51-79-6

4.1.2. Patrón interno: carbamato de propilo (n.o CAS: 627-12-3), carbamato de butilo (n.o CAS: 592-35-8) o carbamato de etilo deuterado D5 (n.o CAS: 73962-07-9)

4.1.3. Etanol puro, n.o CAS: 64-17-5

4.1.4. Agua ultrapura

4.1.5. Columna de extracción en fase sólida

4.1.6. Diclorometano, n.o CAS: 75-09-2

4.1.7. Éter, n.o CAS: 60-29-7

4.1.8. Sulfato de sodio, n.o CAS: 7757-82-6

Nota: La cantidad de carbamato de etilo presente en un blanco preparado a partir de una solución hidroalcohólica al 40□% vol. debe ser inferior al límite de detección.

4.2. Soluciones

4.2.1. Solución de calibración (a modo de ejemplo)

Solución madre: 1 g/L de carbamato de etilo en etanol puro.

Solución de trabajo: dilución a razón de 10 mg/L en etanol puro.

Soluciones para la calibración: 400 µg/L (o más si es necesario) en una mezcla hidroalcohólica al 40□% vol.

Nota: Pueden utilizarse concentraciones adicionales y una curva de calibración.

4.2.2. Solución de patrón interno (adaptar en función del patrón interno)

Solución madre: 1 g/L de carbamato de propilo en etanol puro.

Solución de trabajo: dilución a razón de 10 mg/L en etanol puro.

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

5. Equipo

5.1. Material de vidrio de laboratorio

5.2. Balanza de precisión con una sensibilidad de 0,1 mg

5.3. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas

6. Condiciones cromatográficas (a modo de ejemplo)

- Inyección: 1 µL o 2 µL en modo splitless (cierre de las válvulas durante 20 o 30 segundos)
- Temperatura del inyector: 220 °C
- Gas portador: H2 o He a un caudal constante (por ej.: 1 mL/min de He), ajustar en función de las características de la columna y del gas portador
- Columna capilar polar, de tipo wax (50 m × 0,22 mm, 0,2 µm de espesor de película) o equivalente
- Adaptar la programación del horno en función de la matriz y el patrón interno

	Aumento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Inicio		50	1.0
Rampa 1	5.0	150	
Rampa 2	20.0	220	10.5

- Temperatura de la línea de transferencia: 250 °C

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

7. Método de adquisición del espectrómetro de masas

- Ionización por impacto electrónico: 70 eV
- Temperatura de la fuente: 230 °C
- Modo de adquisición:
- Selected Ion Monitoring (SIM): m/z = 62, 74 para los carbamatos de etilo, propilo y butilo, y 64 para el carbamato de etilo deuterado D5,
- Full Scan (FS): barrido completo de los iones.

Los cromatogramas se obtienen con el ion m/z = 62. Los demás iones sirven para confirmar la pureza de los picos teniendo en cuenta la relación de sus respectivas intensidades.
Nota: Pueden utilizarse ciertos detectores de nitrógeno-fósforo (NPD) o de Hall.

8. Preparación de la muestra

Las muestras de ensayo se diluyen al 40□% vol. con agua o etanol.

9. Procedimiento

9.1. Bebida espirituosa con extracto seco <□20 g/L

En un matraz de 10 mL, preparar una solución para inyectar en el cromatógrafo:

- poner 200 µL de la solución de trabajo de patrón interno, cuya concentración es 10 mg/L,
- enrasar con la solución de calibración o con la muestra diluida al 40 % vol.

La concentración de patrón interno de esta solución (200 µg/L) se puede ajustar en función de la concentración de carbamato de etilo del medio que se vaya a analizar.

9.2. Bebida espirituosa con extracto seco >□20 g/L

Se puede utilizar, por ejemplo, uno de estos dos métodos:

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

- el primero (1) consiste en añadir sulfato de sodio en exceso para retener el agua y extraer el carbamato de etilo con éter,
- el segundo (2,3) consiste en retener los carbamatos en una columna de extracción en fase sólida, eluir con diclorometano y concentrar.

10. Cálculos (ejemplo con carbamato de propilo o carbamato de butilo como patrón interno)

Para la cuantificación tanto del patrón interno como del carbamato de etilo, se utiliza m/z = 62.

10.1. Determinación del factor de respuesta

Para la cuantificación se utiliza el factor de respuesta (RF), que se obtiene a partir de la solución de referencia:

$$RF = \frac{A_{PI}/C_{PI}}{A_{SP}/C_{SP}}$$

donde:

A_{PI} es el área del pico correspondiente al patrón interno, y CP_I es su concentración;

A_{SP} es el área del pico correspondiente al carbamato de etilo de la solución patrón, y CS_P es su concentración.

10.2. Cálculo de la concentración en las muestras

Una vez calculado el valor de RF:

$$C = Fconc. \times RF \times C_{PI} \times \frac{A}{A_{PI}}$$

donde:

C es la concentración en la muestra, A es el área del pico, y Fconc. es el factor de concentración de una eventual dilución.

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

10.3. Expresión de los resultados

El carbamato de etilo se expresa en μg/L y sin decimales.

11. Bibliografía

1. BERTRAND, A., BARROS, P., “Dosage du carbamate d'éthyle dans les vins et eaux de vie”. Connaissance Vigne Vin, 1988, 22 (1) 39-47.
2. DENNIS, M. J., HOWARTH, N., MASSEY, R. C., PARKER, I., SCOTTER, M., STARTIN, J. R., “Method for the analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages by capillary gas chromatography”, Journal of AOAC International, 1986, 369-193.
3. COMPENDIO DE MÉTODOS INTERNACIONALES DE ANÁLISIS DE VINOS Y MOSTOS– OIV. Carbamato de etilo. Método OIV-MA-AS315-04, de tipo II.

Certificado conforme Sofia, 2 de junio de 2017
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017