

RÉSOLUTION OIV-OENO 637-2021

ANALYSE SIMULTANÉE DU FER, DU CUIVRE, DU POTASSIUM, DU CALCIUM, ET DU MANGANESE DANS LES VINS, PAR SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE INDUIT PAR PLASMA MICRO-ONDES

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

VU L'ARTICLE 2, paragraphe 2 b) iv de l'Accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

SUR PROPOSITION de la Sous-commission « Méthodes d'analyse »,

DÉCIDE de compléter l'annexe A du *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouûts* avec la méthode suivante :

Analyse simultanée du Fer, du Cuivre, du Potassium, du Calcium, et du Manganèse dans les vins, par MP/AES (Spectromètre d'émission atomique à plasma micro-ondes)

Méthode Type IV

1. Domaine d'application

La présente méthode décrit une méthode (type IV) de spectrométrie d'émission atomique à plasma d'azote, pour la détermination simultanée des éléments suivants dans les vins.

Cuivre : 0,05 à 1 mg.L⁻¹

Fer : 1 à 10 mg.L⁻¹

Potassium : 15 à 1200 mg.L⁻¹

Calcium : 1 à 100 mg.L⁻¹

Manganèse : 0,25 à 4 mg.L⁻¹

Le cas échéant, il appartient à chaque laboratoire utilisant cette méthode de redéfinir, éventuellement en l'élargissant, ce domaine par un travail de validation.

2. Références

- ISO 78-2 : Chimie – Plans de normes
- ISO 3696 : Eau pour laboratoire à usage analytique
- Résolution OIV OENO 418-2013

3. Principe

Le spectromètre d'émission atomique (MP-AES) couplé au plasma d'azote induit par micro-onde est une méthode d'analyse spectroscopique élémentaire fonctionnant sur le principe de l'émission atomique, avec détection optique.

L'échantillon, sous forme liquide, est introduit dans un nébuliseur concentrique où un aérosol de l'échantillon va être généré via une chambre de nébulisation cyclonique double passage puis introduit au centre du plasma par la torche à plasma. Le plasma est généré à l'aide d'un guide d'onde qui va focaliser et maintenir l'énergie micro-onde autour de la torche. L'échantillon est ainsi désolvaté, atomisé, et ionisé conduisant à une excitation des atomes et des ions qui sont ensuite transférés dans le système optique monochromateur. Le détecteur CCD permet d'analyser simultanément le fond et le signal pour une meilleure justesse de l'analyse.

Cet appareil fonctionne avec un plasma d'azote généré à partir d'air comprimé et permet ainsi de réduire les coûts de fonctionnement comparativement aux autres techniques d'analyse en spectroscopie élémentaire (ICP, ou AA).

4. Réactifs et solutions

Sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

4.1. Eau déminéralisée, ultrapure avec une résistivité $\geq$ à 18 M Ω (norme ISO 3696).

4.2. Solution(s) mono ou multi-élémentaires (à 1000 ou 10000 mg.L⁻¹) pour les éléments minéraux analysés (Ca, Cu, Fe, K et Mn) et pour l'Indium (In) utilisé en contrôle interne. Utiliser quand cela est possible des solutions certifiées.

4.3. Contrôle interne (à titre d'exemple) : Solutions synthétiques mono ou multi-élémentaire préparées, et vin de contrôle dont les valeurs cibles ont été obtenues dans des conditions fiables (vins certifiés, ou issus d'un programme de comparaison

interlaboratoire).

4.4. Acide nitrique à plus de 60% (w/w), pour analyse de traces (CAS 7697-37-2).

4.5. Ethanol à plus de 99 % (v/v) (CAS 64-17-5).

4.6. Chlorure de Cesium à plus de 99 % (w/w) (CAS 7647-17-8).

5. Appareil et équipements

5.1. Spectromètre d'émission atomique couplé au plasma micro-onde d'azote (MP-AES).

Note : Le MP-AES peut être équipé d'une boucle d'introduction d'échantillon afin d'augmenter la durée de vie des consommables (nébuliseur et torche à plasma). Ce système réalise un rinçage à l'acide nitrique des voies d'entrée de l'échantillon dans la chambre de nébulisation. La quantité d'échantillon introduite dans le nébuliseur, ainsi que l'usure du matériel sont de cette manière minimisées.

5.2. Micropipettes raccordées, permettant des prises de volumes variables.

5.3. Fioles jaugées de classe A

6. Préparation de l'échantillon

6.1. Exemple de préparation de la gamme d'étalonnage

La quantification est réalisée par étalonnage externe à partir de solutions étalons, permettant de constituer des droites d'étalonnage en 5 points.

Les solutions de calibrage sont ajustées à 12 % v/v d'éthanol et 0,2 % v/v d'acide nitrique

Exemple de gamme d'étalonnage :

mg.L ⁻¹	S0	S1	S2	S3	S4	S5
Cu	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1
Fe	0	1	2,5	5	7,5	10
K	0	400	600	800	1000	1200
Ca	0	10	25	50	75	100

Mn	0	0,5	1	2	3	4
----	---	-----	---	---	---	---

6.2. Dilution en ligne des échantillons

La gamme d'étalonnage, ainsi que les échantillons à analyser sont dilués en ligne au 1 :2, à l'aide d'un simple dispositif en Y placé en sortie de pompe péristaltique. L'échantillon (voie 1) est dilué à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 0,2 %, d'Indium (600 mg.L^{-1}) et de chlorure de Césium ($0,3 \text{ g.L}^{-1}$) (voie 2). L'indium est utilisé comme contrôle de stabilité tout au long de la séquence analytique, ainsi son intensité est mesurée pour l'ensemble des solutions analysées.

Cette dilution permet de limiter les effets de saturation, notamment sur le potassium. L'acide nitrique produit un léger effet de minéralisation, qui même partiel, facilite le passage des composés organique dans le plasma.

Précautions de sécurité – Il convient, lors de la manipulation des acides, que les opérateurs protègent leurs mains et leurs yeux. La manipulation des acides doit être effectuée sous une hotte appropriée.

7. Mode opératoire

Les paramètres ayant permis d'atteindre les performances décrites dans le § 8 sont les suivants :

7.1. Paramètres de l'instrument :

La description suivante se réfère à un instrument MP-AES et constitue un exemple de conditions analytiques fournies à titre indicatif. Des modifications peuvent être réalisées par le laboratoire, autant que de besoin.

Paramètre de l'instrument	Réglages
Nébuliseur	Concentrique OneNeb inert
Chambre de nébulisation	Cyclonique à double passage
Tuyau pour l'échantillon	Noir-noir (débit moyen $0,25 \text{ mL/mn}$)
Tuyau pour diluant (HNO_3 à 0,2%)	Noir-noir (débit moyen $0,25 \text{ mL/mn}$)

Tuyau pour rejet	Bleu-bleu (débit moyen 1 mL/mn)
Durée de prélèvement	20 sec
Durée de stabilisation	15 sec
Durée de rinçage	15 sec
Vitesse de la pompe	15 rpm
Nombre de répliques	3
Vanne AVS4	Réglages
Vitesse de la pompe	10 tr/min
Délai de prélèvement	20 sec (vitesse : rapide)
Délai de basculement	18 sec
Durée de rinçage	15 sec (vitesse : rapide)
Durée de stabilisation	20 sec
Nombre de répliques	3

7.2. Paramètres d'acquisition

	Cuivre	Calcium	Fer	Potassium	Manganèse	Indium
Durée de lecture	3 secondes					
Position de visualisation	0	10	0	20	0	0
Débit de nébulisation	0,5 mL/min	0,95 mL/min	0,55 mL/min	0,9 mL/min	0,65 mL/min	0,75 mL/min

Taux d'injection d'air	Moyen					Elevé
Correction de fond	Automatique					
Ajustement de l'étalonnage	Rationnel					/
Longueur d'onde d'analyse	327,395 nm	445,478 nm	371,993 nm	404,414 nm	403,076 nm	325,600 nm

8. Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en mg.L^{-1} d'élément analysé, le nombre de décimales dépend des performances de la méthode pour l'élément considéré. Ainsi, le Cuivre et le Manganèse sont exprimés avec 2 décimales, le Fer avec 1 décimale, le Potassium et le Calcium à l'unité de mesure près, en accord avec les incertitudes de mesures et limites de quantification de la méthode.

9. Annexe : Exemple de validation interne

Une évaluation des performances et une validation ont été menées selon le guide pratique pour la validation, le contrôle qualité, et l'estimation d'une méthode d'analyse œnologique usuelle (résolution OIV-OENO 418-2013).

9.1. Acquisition des données

7 matériaux de référence (MRE, échantillons dopés et/ou solutions synthétiques) répartis sur la gamme couvrant le domaine d'application des méthodes en termes de concentration ont été utilisés. Ces matériaux ont été analysés dans $n = 5$ séries dans des conditions de reproductibilité et dans un temps de stabilité du matériau pour le paramètre considéré. Pour chaque matériau et dans chaque série, $p = 2$ répétitions ont été réalisées. En l'absence de MR des solutions synthétiques, composées de 12 % éthanol et 0,2 % acide nitrique, peuvent être utilisées.

9.2. Résultats de fidélité

Cuivre 327,395 nm

(mg.L⁻¹)

Fidélité	Matériau 1 (vin rosé)	Matériau 2 (vin rouge)	Matériau 3 (vin rosé)	Matériau 4 (vin rouge)	Matériau 5 (vin blanc effervescent)	Matériau 6 (vin blanc)
Valeur cible	0,05	0,15	0,25	0,5	0,75	1,0
Sr	0,0008	0	0,0032	0,0095	0,01	0,05
r	0,002	0	0,00885	0,02656	0,029	0,137
SFI	0,0015	0,00548	0,01500	0,01500	0,025	0,051
CV% (k=2)	6,27	7,11	12,88	6,01	6,66	9,96

Avec sr l'écart-type de répétabilité, r la répétabilité, sFI l'écart-type de fidélité intermédiaire et CV% le coefficient de variation de fidélité élargi.

Fer 371,993 nm

(mg.L⁻¹)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (vin rouge)	Matériau 3 (Vin blanc effervescent)	Matériau 4 (vin rosé)	Matériau 5 (vin rouge)	Matériau 6 (vin rouge)	Matériau 7 (vin blanc)
Valeur cible	1	1,5	2	2,3	5	7,5	10
Sr	0,078	0	0,045	0,032	0,109	0,145	0,212
r	0,217	0	0,125	0,088	0,307	0,406	0,255

<i>SFI</i>	0,106	0,055	0,088	0,122	0,294	0,280	0,415
CV% (k=2)	24,11	6,68	8,63	10,51	11,56	7,19	8,06

Potassium 404,414 nm

(mg.L⁻¹)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (vin rosé)	Matériau 3 (Vin blanc effervescent)	Matériau 4 (vin blanc)	Matériau 5 (vin rouge)	Matériau 6 (solution synthétique)	Matériau 7 (vin rouge)
Valeur cible	15	363	404,5	675	800	1000	1253
Sr	0,4	5,0	2,8	6,0	4,0	5,6	10,8
r	1,2	14,0	7,9	16,8	11,2	15,7	13,0
<i>SFI</i>	1,0	16,0	19,3	33,5	22,7	41,6	37,1
CV% (k=2)	13,94	8,54	8,79	9,08	5,34	7,87	5,45

Calcium 445,478 nm

(mg.L⁻¹)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (solution synthétique)	Matériau 3 (Vin blanc)	Matériau 4 (vin blanc effervescent)	Matériau 5 (vin rouge)	Matériau 6 (vin blanc)	Matériau 7 (vin rosé)
Valeur cible	0,5	1	6,8	27,5	54	68	100
Sr	0,08	0,03	0,07	0,32	0,83	0,41	0,86
r	0,23	0,09	0,20	0,90	2,33	1,16	0,15
<i>SFI</i>	0,14	0,089	0,15	1,49	2,00	2,06	3,28
CV% (k=2)	68,59	15,33	4,81	10,59	6,67	6,01	6,64

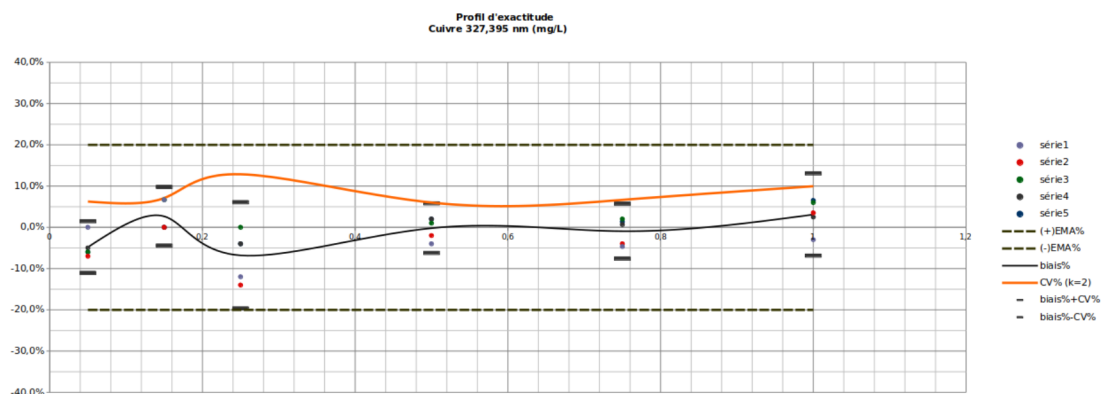
Manganèse 403,076 nm

(mg.L⁻¹)

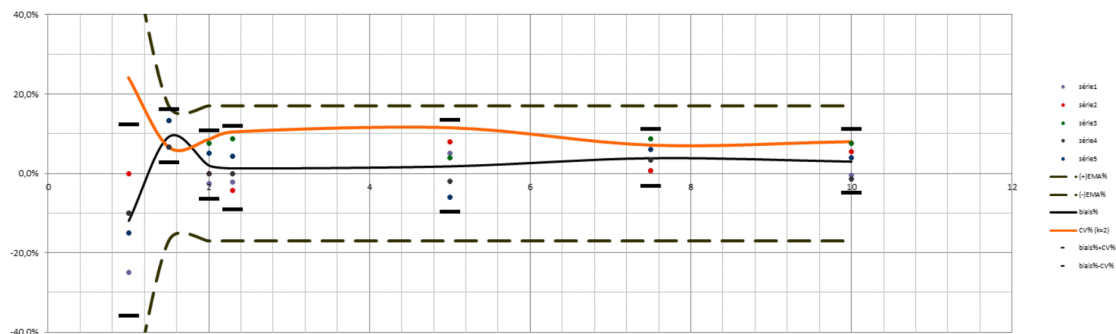
Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (vin rouge)	Matériau 3 (Vin rosé)	Matériau 4 (vin rouge)	Matériau 5 (vin blanc effervescent)	Matériau 6 (vin rosé)	Matériau 7 (vin blanc)
Valeur cible	0,25	0,54	0,67	1,34	2	3	4
Sr	0,019	0,008	0,006	0,012	0,015	0,016	0,020
r	0,054	0,023	0,018	0,034	0,042	0,045	0,017
SFI	0,023	0,011	0,021	0,028	0,051	0,092	0,153
CV% (k=2)	17,46	3,69	5,63	3,67	4,78	5,68	7,22

9.3. Justesse de la méthode

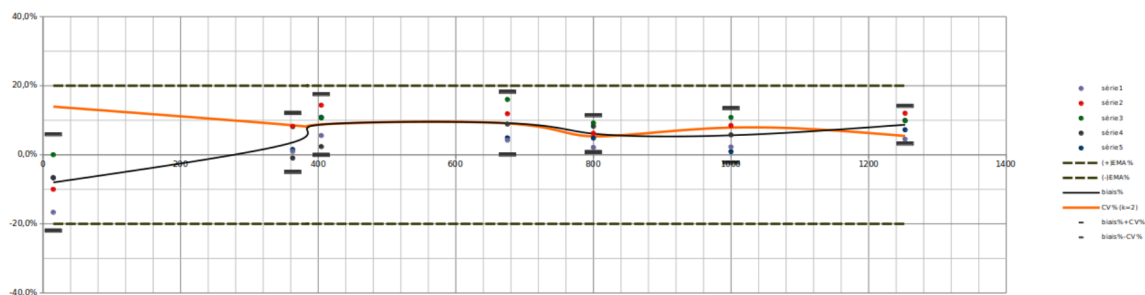
Des profils d'exactitude sont établis, graphiquement.



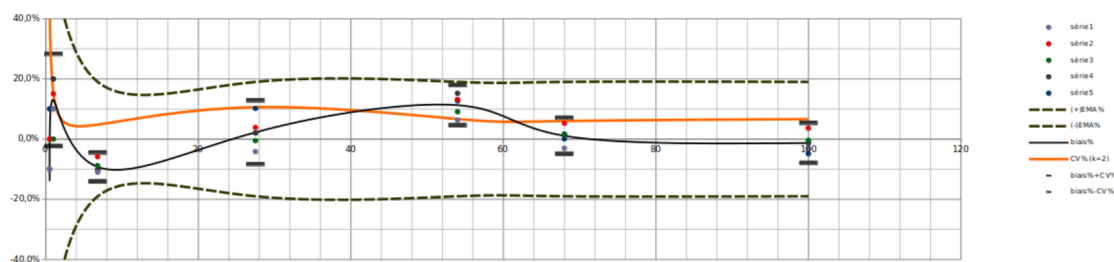
Profil d'exactitude
Fer 371,993 nm (mg/L)

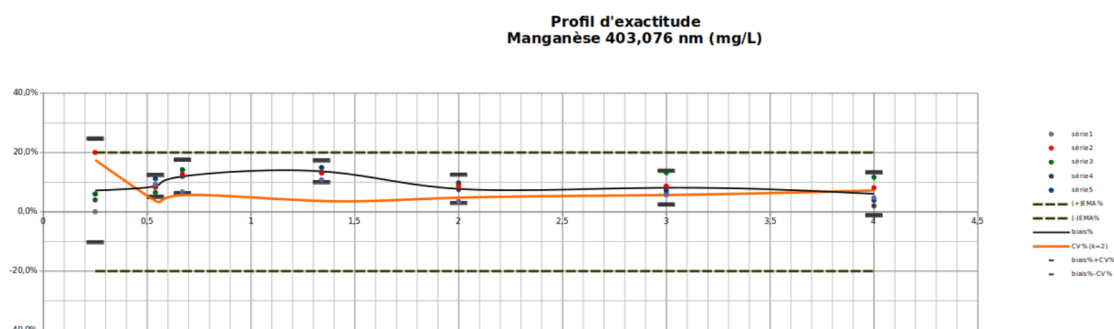


Profil d'exactitude
Potassium 404,414 nm (mg/L)



Profil d'exactitude
Calcium 445,478 nm (mg/L)





La vérification de la justesse est réalisée, pour chaque niveau de concentration, en comparant l'intervalle produit par la fidélité intermédiaire autour de la valeur mesurée ($CV_{\text{fidélité}}$) à l'intervalle de l'EMA (Ecart Maximum Accepté) autour de la valeur de référence du matériau. L'exactitude est acceptée si le $CV_{\text{fidélité}}$ est compris dans l'EMA exactitude. Au regard des EMA, les tests de justesse sont validés pour l'ensemble des éléments étudiés.

9.4. Limites de quantification

Les limites de quantifications (LQ) sont établies en étudiant la gamme proche des valeurs limites basses. La valeur testée pour la LQ est validée si son CV% ($k=2$) < 60% (RESOLUTION OIV-OENO 418-2013).

Les limites de quantification suivantes ont été validées :

mg.L ⁻¹	LQ méthode
Cuivre	0,05
Fer	1
Potassium	15
Calcium	1
Manganèse	0,25