

RESOLUTION OIV-OENO 661-2021

ETUDE COLLABORATIVE : VALIDATION DU DOSAGE DU DIOXYDE DE SOUFRE LIBRE METHODE OIV-MA-AS323-04A1 (MISE A JOUR)

MISE A JOUR DE LA VALIDATION DU DOSAGE DU DIOXYDE DE SOUFRE TOTAL METHODE OIV-MA-AS323-04A2 (MISE A JOUR)

AVERTISSEMENT : cette résolution complète les méthodes et résolutions suivantes :

OIV-MA-AS323-04A1

OIV-MA-AS323-04A2

OIV-OENO 591A-2018

OIV-OENO 591B-2018

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 »,

CONSIDERANT les deux projets de résolution déjà adoptés en 2018 concernant la mise à jour de la méthode de détermination du dioxyde de soufre en distinguant la méthode de détermination du dioxyde de soufre libre, méthode de type IV (Résolution OIV-OENO 591A-2018) et la détermination du dioxyde de soufre total, méthode de Type II (Résolution OIV-OENO 591B-2018),

CONSIDERANT la nécessité d'une validation du dosage du dioxyde de soufre libre méthode OIV-MA-AS323-04A (mise à jour) et la nécessité d'une mise à jour de la validation du dosage du dioxyde de soufre total méthode OIV-MA-AS323-04A (mise à jour),

DÉCIDE de compléter la méthode OIV-MA-AS323-04A1 Dioxyde de soufre libre et la méthode OIV-MA-AS323-04A2 Dioxyde de soufre total du *Recueil des [méthodes internationales d'analyse des vins](#) et des moûts* avec l'étude collaborative suivante :

Etude collaborative

Validation du dosage du dioxyde de soufre libre méthode OIV-MA-AS323-04A1 (mise à jour)

Mise à jour de la validation du dosage du dioxyde de soufre total méthode OIV-MA-AS323-04A2 (mise à jour)

1. Domaine d'application

Etude collaborative internationale selon la résolution OIV CENO 6/2000, pour la validation des mises à jour des méthodes dioxyde de soufre libre et dioxyde de soufre total OIV-MA-AS323-04A, selon la décision de la sous-commission aux méthodes d'analyse de l'OIV, avril 2018.

2. Références normatives

- Mise à jour (projet) des méthodes OIV-MA-AS323-04A.
- ISO 5725
- Résolution OIV CENO 6/2000

3. Protocole

20 échantillons ont été constitués à partir de volumes homogènes de 10 vins, issus de diverses régions viticoles de la France et du France. Chaque échantillon a été présenté deux fois, sous anonymat, selon le principe du double aveugle.

Les échantillons ont été préparés entre le 18 et le 20 juin 2018, puis expédiés sans délais aux laboratoires participants.

N° échantillon	N° anonymat (double aveugle)	Nature de l'échantillon
----------------	---------------------------------	-------------------------

A	1 -14	Vin blanc sec
B	2- 16	Vin blanc sec
C	3 - 19	Vin rosé sec
D	4 - 12	Vin rosé sec
E	5 - 20	Vin rouge sec
F	6 - 18	Vin rouge sec
G	7 - 11	Vin rouge sec
H	8 - 15	Vin de liqueur blanc
I	9 - 17	Vin de liqueur rouge
J	10 - 13	Vin de liqueur rouge

Les analyses ont été réalisées simultanément par tous les laboratoires participants entre le 16 et le 20 juillet 2018. Les échantillons ont été conservés en enceintes réfrigérées par tous les laboratoires entre la date de réception et celle d'analyse, conformément au protocole transmis.

Les laboratoires suivants ont rendu leurs résultats :

Laboratoire	Ville	Pays
Estación de Viticultura e Enología de Galicia	Leiro (Ourense)	Espagne
Laboratorio arbitral agroalimentario	Madrid	Espagne
ASAE	Lisboa	Portugal
SCL Montpellier	Montpellier cedex 5	France
HBLA und BA für Wein- und Obstbau	Klosterneuburg	Autriche

Laboratoire	Ville	Pays
Laboratorio de Salud Publica	Madrid	Espagne
Laboratorio Agroambiental de Zaragoza	Zaragoza	Espagne
Laboratoire SCL Bordeaux	Pessac decex – CS 98080	France
Unione Italiana Vini Servizi	Verona	Italie
Laboratorio Agroalimentario de Valencia	Burjassot (Valencia)	Espagne
Agroscope	Nyon	Suisse
Laboratoires Dubernet	Montredon des Corbières	France
Laboratoire Dioenos Rhône	Orange	France
Laboratoire Natoli	Saint Clément de Rivière	France

NB : l'ordre des laboratoires dans ce tableau ne correspond pas avec l'ordre des tableaux suivants, afin de préserver l'anonymat des résultats.

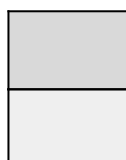
4. Dioxyde de soufre libre

4.1. Données SO₂ libre

SO ₂ libre (mg/L)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Ech	1 14	2 16	3 19	4 12	5 20	6 18	7 11	8 15	9 17	10 13
Labo 3		31 36	18 18	21 23	20 18	6 6	20 17	5 6		
Labo 5		37 35	21 24	24 25	20 20	8 7	20 20	3 4		

Labo 6	4 1	38 33	21 20	20 26	19 20	7 6	21 19	7 8	1 3	1 1
Labo 7	1 1	37 40	20 22	24 26	20 22	9 8	20 23	8 8	2 1	1 1
Labo 8		31 32	18 19	23 22	22 20	6 7	19 20	5 3	1 1	
Labo 9		35 34	23 19	25 24	21 24		17 17			
labo10	2 1	35 34	20 21	24 24	22 21	9 8	21 20	7 7	2 2	1 1
labo 11	0 0	33 30	17 11	22 16	16 21	6 4	15 19	6 3	1 1	0 0
Labo 15		15 19	15 13	18 20	8 16	6 5	8 15	5 5		
labo 17	0 0	37 38	24 26	28 28	26 23	8 8	24 22	7 7	1 2	0 0
Labo 18	0 4	33 31	21 11	23 27	15 19	6 4	9 20	3 4	1 1	0 0
Labo 20	0 0	32 32	20 19	21 21	29 21	8 8	20 18	12 4	1 1	0 0
Labo 21	2 1	33 38	19 15	25 22	19 21	6 6	19 20	8 7	2 1	0 0

Les résultats non renseignés ont été rendus non quantifiables (< limite quantification)



Résultat retiré par le test de COCHRAN à 5%

Résultat retiré par le test de GRUBBS à 5%

4.2. Résultats SO₂ libre

SO ₂ libre (mg/L)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Nb laboratoires retenus	7	9	11	10	10	12	11	11	9	8
Nb répétitions	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Min	0	31,5	14	19	17	5	17	3,5	1	0
Maxi	2,5	38,5	25	28	24,5	8,5	23	8	2	1

moyenne	0,9	34,2	19,8	23,4	20,6	6,8	19,6	5,7	1,4	0,4
Ecart type	0,98	2,67	2,91	2,46	2,04	1,31	1,77	1,72	0,42	0,52
Variance répétabilité	0,79	1,67	2,59	1,20	2,60	0,58	2,23	0,82	0,39	0,00
Ecart-type interlaboratoire	0,98	2,67	2,91	2,46	2,04	1,31	1,77	1,72	0,42	0,52
Variance de reproductibilité	1,35	7,97	9,76	6,64	5,46	2,00	4,25	3,38	0,37	0,27
Ecart type répétabilité	0,89	1,29	1,61	1,10	1,61	0,76	1,49	0,90	0,62	0,00
limite r	2,48	3,61	4,51	3,07	4,51	2,14	4,18	2,53	1,75	0,00
CV % répétabilité (k=2)	191	8	16	9	16	23	15	32	90	0
Ecart type reproductibilité	1,16	2,82	3,12	2,58	2,34	1,41	2,06	1,84	0,61	0,52
Limite R	3,25	7,90	8,75	7,22	6,54	3,96	5,78	5,15	1,70	1,45
CV % Reproductibilité (k=2)	250	16	32	22	23	42	21	64	87	276
Horwitz PRSDR %	16,18	9,40	10,21	9,95	10,15	12,00	10,22	12,30	15,23	18,55
SR Horwitz	0,15	3,22	2,02	2,33	2,09	0,81	2,00	0,70	0,21	0,07
R Horwitz	0,42	9,10	5,71	6,59	5,91	2,29	5,67	1,99	0,60	0,20
Horwitz ratio	7,64	0,87	1,53	1,10	1,11	1,73	1,02	2,58	2,84	7,37

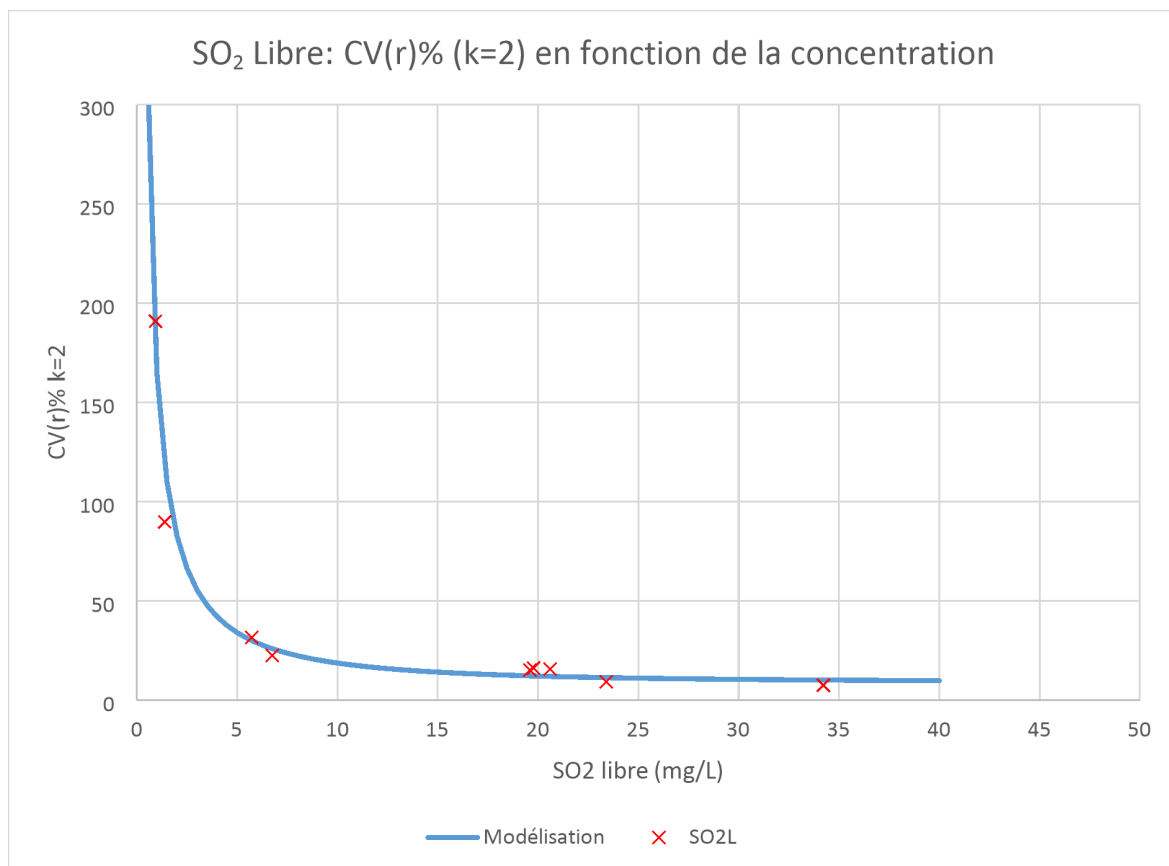


Figure 1 : Modélisation du coefficient de variation de la répétabilité CV(r)% (k=2) en fonction de la concentration C

$$CV(r)\% = \sqrt{\frac{164,55^2}{C^2} + 9^2}$$

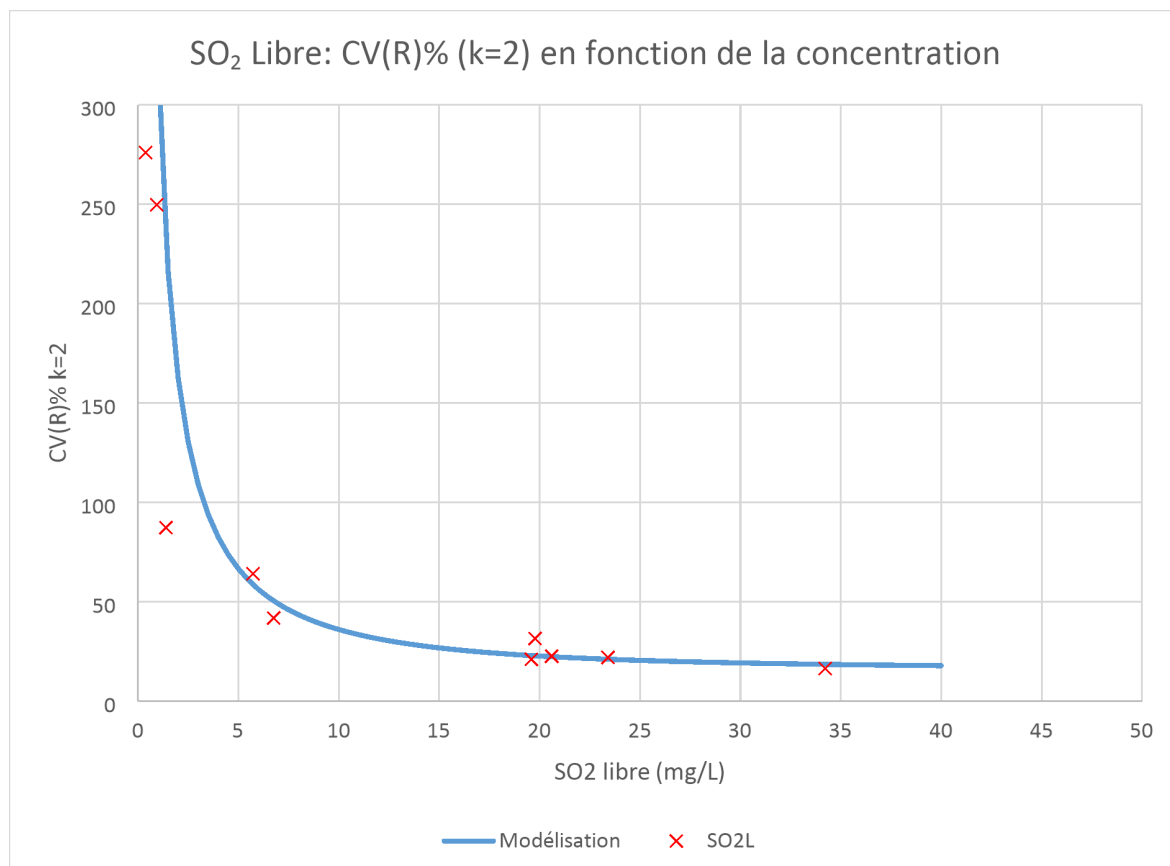


Figure 2 : Modélisation du coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoire CVR% (k=2) en fonction de la concentration C

$$CV(R)\% = \sqrt{\frac{323,6^2}{C^2} + 16^2}$$

5. Dioxyde de soufre total

5.1. Données SO₂ total

SO ₂ total (mg/L)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J

Ech	1 14	2 16	3 19	4 12	5 20	6 18	7 11	8 15	9 17	10 13
Labo 3		128 127	72 73	128 131	61 59	28 28	57 56	102 102	47 45	
Labo 5		122 121	68 71	112 114	42 53	22 22	51 42	102 101	35 34	
Labo 6	1	128 131	72 72	126 131	53 54	22 20	42 49	98 99	31 34	3 1
Labo 7	3 3	131 131	70 74	130 131	54 59	26 23	46 48	106 101	37 40	1 1
Labo 8	2 1	125 127	72 72	129 128	58 57	22 23	46 45	97 99	42 39	1 1
Labo 9		120 128	77 75	132 108	71 59	21 25	44 47	110 99	38 48	
Labo10	2 2	130 130	74 76	130 130	61 61	28 32	55 56	103 104	43 44	3 4
Labo 11	4 3	119 125	71 74	118 118	39 40	18 21	45 41	89 94	26 38	2 2
Labo 14	3 3	129 128	72 72	127 129	58 58	32 29	50 49	102 101	42 41	3 4
Labo 15		134 136	76 78	134 136	60 58	39 27	52 61	110 106	51 50	
Labo 17	3 3	134 132	82 76	136 133	59 50	24 23	46 44	107 105	35 38	0 0
Labo 18	5 3	130 129	78 73	133 133	62 59	29 32	58 52	105 105	50 48	2 2
Labo 20	1 1	128 131	72 74	130 130	58 56	26 28	48 45	98 93	41 43	0 0
Labo 21	0	124 125	69 72	124 126	45 51	19 20	42 42	97 97	35 34	0 1

Les résultats non renseignés ont été rendus non quantifiables (< limite quantification)



Résultat retiré par le test de COCHRAN à 5%



Résultat retiré par le test de GRUBBS à 5%

5.2. Résultats SO₂ total

SO ₂ total (mg/L)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Nb laboratoires retenus	7	12	13	13	8	13	10	13	12	9

Nb répétitions	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Min	1	121,5	69,5	113	53,5	19,5	42	91,5	32,5	0
Maxi	3,5	135	77	135	61	30,5	56,5	108	50,5	3,5
moyenne	2,4	128,8	73,0	128,0	58,3	24,7	47,6	100,9	40,8	1,5
Ecart type	0,93	3,63	2,20	6,24	2,42	4,04	4,89	4,61	5,80	1,35
Variance répétabilité	0,14	1,46	3,27	2,35	1,44	3,04	2,30	3,96	2,21	0,17
Ecart-type interlaboratoire	0,93	3,63	2,20	6,24	2,42	4,04	4,89	4,61	5,80	1,35
Variance de reproductibilité	0,94	13,93	6,49	40,11	6,57	17,84	25,03	23,28	34,72	1,90
Ecart type répétabilité	0,38	1,21	1,81	1,53	1,20	1,74	1,52	1,99	1,49	0,41
limite r	1,1	3,4	5,1	4,3	3,4	4,9	4,2	5,6	4,2	1,1
CV % répétabilité (k=2)	31	2	5	2	4	14	6	4	7	54
Ecart type reproductibilité	0,97	3,73	2,55	6,33	2,56	4,22	5,00	4,82	5,89	1,38
Limite R	2,7	10,5	7,1	17,7	7,2	11,8	14,0	13,5	16,5	3,9
CV % Reproductibilité (k=2)	80	6	7	10	9	34	21	10	29	184
Horwitz PRSDR %	14,00	7,70	8,39	7,71	8,68	9,87	8,95	7,99	9,16	15,05
SR Horwitz	0,34	9,92	6,13	9,86	5,06	2,44	4,26	8,06	3,73	0,23
R Horwitz	0,96	28,05	17,33	27,90	14,31	6,91	12,04	22,80	10,56	0,64
Horwitz ratio	2,82	0,37	0,41	0,64	0,50	1,71	1,16	0,59	1,56	6,04

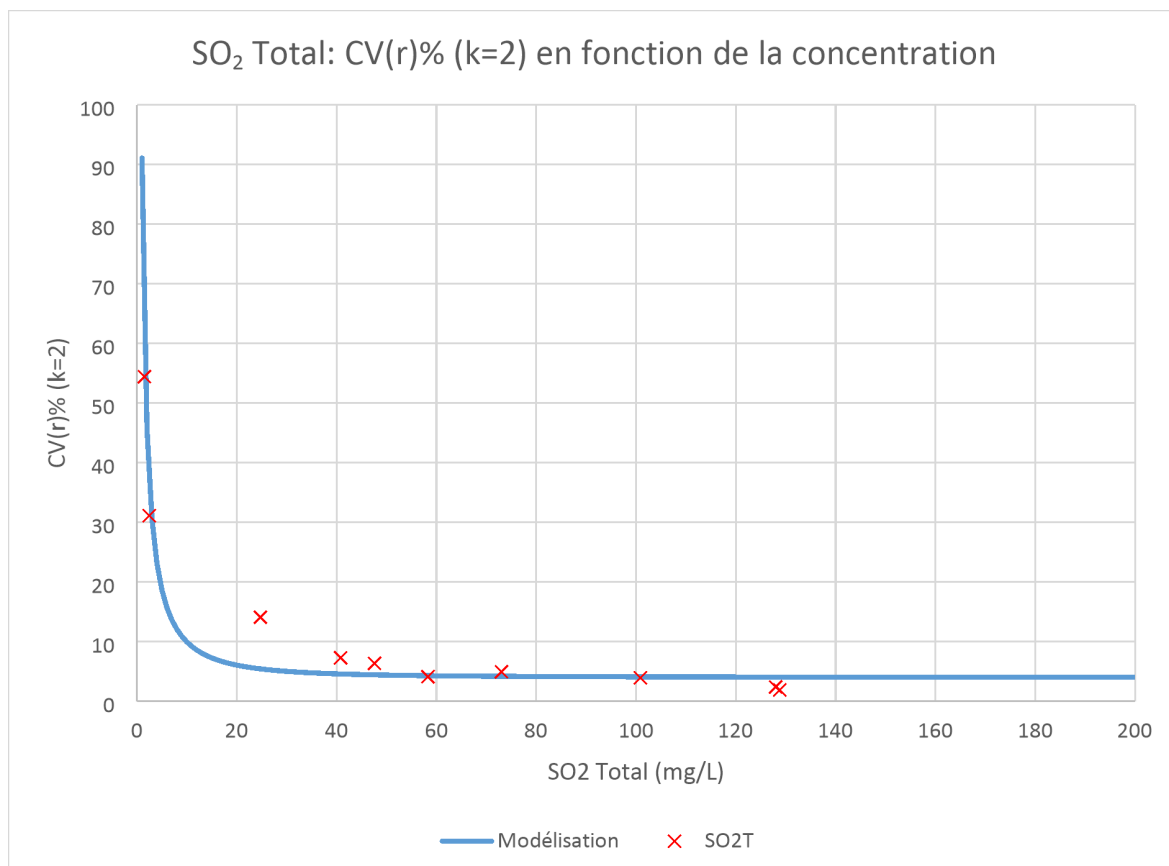


Figure 3 : Modélisation du coefficient de variation de la répétabilité CV(r)% (k=2) en fonction de la concentration C

$$CV(r)\% = \sqrt{\frac{91^2}{C^2} + 4^2}$$

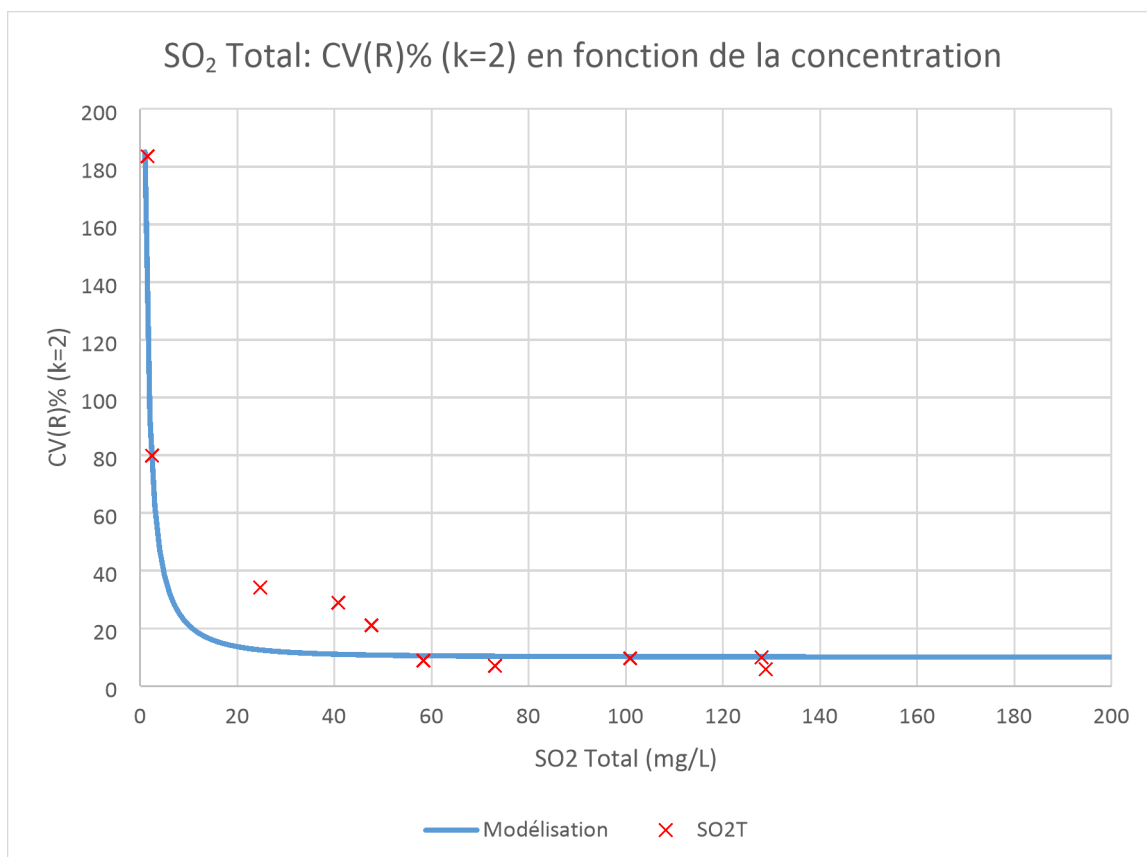


Figure 4 : Modélisation du coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoire CVR% (k=2) en fonction de la concentration C

$$CV(R)\% = \sqrt{\frac{184,9^2}{C^2} + 10^2}$$