

## RÉSOLUTION OIV-OENO 590-2017

### DETERMINATION DU CARBAMATE D'ETHYLE : REVISION DE LA METHODE OIV-MA-BS-25

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

Vu l'article 2 paragraphe 2 iv de l'Accord portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

Sur proposition de la Sous-commission des méthodes d'analyse,

DÉCIDE de modifier la méthode OIV-MA-BS-25 du Recueil des Méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses d'origine vitivinicole comme suit :

#### Détermination du carbamate d'éthyle

Méthode de type IV

#### 1. Titre

Détermination du carbamate d'éthyle dans les boissons spiritueuses par couplage chromatographique en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS).

#### 2. Domaine d'application

Cette méthode s'applique aux différents spiritueux et eaux-de-vie d'origine vitivinicole.

#### 3. Principe

Le dosage est effectué par injection :

- directe de la boisson spiritueuse ramenée à 40 % vol. (extrait sec inférieur à 20 g/L)
- d'un extrait par l'éther
- d'un extrait par le dichlorométhane après adsorption sur colonne d'extraction en phase solide,

dans un chromatographe couplé à un spectromètre de masse fonctionnant sous le

principe de l'impact électronique, en mode d'acquisition "Selected Ion Monitoring" (SIM) ou Full Scan (FS).

## 4. Réactifs et produits

### 4.1. Réactifs :

4.1.1. Carbamate d'éthyle – n° CAS : 51-79-6,

4.1.2. Standard Interne : Il s'agit du carbamate de propyle (n° CAS : 627-12-3), ou du carbamate de butyle (n° CAS : 592-35-8) ou du carbamate d'éthyle deutéré D5 (n° CAS : 73962-07-9),

4.1.3. Ethanol absolu – n° CAS : 64-17-5,

4.1.4. Eau ultra pure,

4.1.5. Colonne d'extraction en phase solide,

4.1.6. Dichlorométhane – n° CAS : 75-09-2,

4.1.7. Ether – n° CAS : 60-29-7,

4.1.8. Sulfate de sodium – n° CAS : 7757-82-4.

Remarque : Un blanc effectué à partir d'une solution hydroalcoolique à 40 % vol. ne doit présenter que des traces de carbamate d'éthyle inférieures à la limite de détection.

### 4.2. Solutions :

4.2.1. Solution d'étalonnage (à titre d'exemple) :

Solution mère : 1 g/L de carbamate d'éthyle dans l'éthanol absolu,

Solution fille : dilution à 10 mg/L dans l'éthanol absolu,

Solutions pour étalonnage : 400 µg/L, ou plus si nécessaire dans un mélange hydroalcoolique à 40 % vol.,

Remarque : Il est aussi possible d'utiliser des niveaux de concentration supplémentaires et une courbe d'étalonnage.

4.2.2. Solution de standard interne (à adapter selon le standard interne) :

Solution mère : 1 g/L de carbamate de propyle dans l'éthanol absolu,

Solution fille : dilution à 10 mg/L dans l'éthanol absolu,

## 5. Appareillage :

5.1. Verrerie courante de laboratoire

5.2. Balance avec une précision d'affichage à 0,1 mg,

5.3. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse,

## 6. Conditions chromatographiques (à titre d'exemple)

- Injection : 1 ou 2  $\mu$ L en mode splitless (fermeture des vannes durant 20 à 30 secondes),
- Température de l'injecteur : 220°C,
- Gaz vecteur : H<sub>2</sub> ou He à débit constant, par exemple 1 ml/min. en He, à adapter aux caractéristiques de la colonne et au gaz vecteur,
- Colonne capillaire polaire, type wax (50 m x 0,22 mm), épaisseur du film 0,2  $\mu$ m ou équivalente
- Programmation du four à adapter selon la matrice et le standard interne :

	Augmentation (°C/min)	Température (°C)	Temps (min)
Début		50	1.0
Rampe 1	5.0	150	
Rampe 2	20.0	220	10.5

- Température de la ligne de transfert : 250°C,

## 7. Méthode d'acquisition du spectromètre de masse :

- Ionisation par impact électronique : 70 eV,
- Température de la source : 230 °C
- Mode d'acquisition :
- Selected Ion monitoring (SIM) :  $m/z = 62, 74$  pour les carbamates d'éthyle, de propyle et de butyle, et 64 pour le carbamate d'éthyle deutéré D5,
- Full Scan (FS) : balayage intégral des ions.

Les chromatogrammes sont retraités avec le seul ion  $m/z = 62$ . Les autres ions permettent de confirmer la pureté des pics en prenant en compte le rapport de leurs intensités respectives.

Remarque : Certains détecteurs N.P. ou de Hall, peuvent être utilisés.

## 8. Préparation de l'échantillon

Les échantillons à analyser sont ramenés à 40 % vol., par ajout d'eau ou d'éthanol.

## 9. Mode opératoire

### 9.1. Boisson spiritueuse avec un extrait sec <20 g/L

Dans une fiole de 10 mL compléter pour injection avec :

- 200  $\mu\text{L}$  de la solution de standard interne fille à 10 mg/L ,
- de la solution d'étalonnage ou de l'échantillon ramené à 40 % vol.,

La teneur en standard interne est alors de 200  $\mu\text{g/L}$ , cette concentration peut être modulée en fonction de la teneur en carbamate d'éthyle dans le milieu à analyser.

### 9.2. Boisson spiritueuse avec un extrait sec >20 g/L

A titre d'exemple, on peut utiliser :

- la méthode (1) qui consiste à extraire le carbamate d'éthyle par l'éther après avoir

saturé le milieu par un excès de sulfate de sodium destiné à fixer l'eau,

- la méthode (2,3) qui procède par fixation des carbamates sur une colonne d'extraction en phase solide suivie d'une élution par le dichlorométhane et d'une concentration.

## 10. Calculs (exemple avec comme standard interne le carbamate de propyle ou le carbamate de butyle)

Pour la quantification, la  $m/z = 62$  est utilisée aussi bien pour le standard interne que pour le carbamate d'éthyle.

### 10.1. Détermination du facteur de réponse

La quantification est effectuée à partir du facteur de réponse RF obtenu par l'analyse de la solution de référence :

$$RF = \frac{A_{SI}/C_{SI}}{A_{SE}/C_{SE}}$$

où :

$A_{SI}$  est l'aire du pic de standard interne et  $C_{SI}$  sa concentration;

$A_{SE}$  est l'aire du pic du carbamate d'éthyle pour la solution étalon et  $C_{SE}$  sa concentration.

### 10.2. Calcul des concentrations dans les échantillons

Une fois la valeur de RF calculée :

$$C = F_{conc.} \times RF \times C_{SI} \times \frac{A}{A_{SI}}$$

où :

C'est la concentration dans l'échantillon, A est l'aire du pic et  $F_{conc.}$  - le facteur de concentration associé à l'éventuelle dilution.

### 10.3. Expression des résultats

Le carbamate d'éthyle s'exprime en  $\mu\text{g}/\text{L}$  sans décimale.

## 11. Bibliographie

1. Dosage du Carbamate d'éthyle dans les vins et eaux de vie, 1988, BERTRAND A. et BARROS P.; *Connaissance Vigne Vin*, 22 (1), 39-47.
2. Method for the analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages by capillary gas chromatography, 1986, DENNIS M.J. HOWARTH N. MASSEY R.C. PARKER I. SCOTTER M. ET STARTIN J.R. *J.AOAC*, 369-193.
3. RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES DES VINS ET DES MOUTS - OIV. Carbamate d'éthyle. Méthode OIV-MA-AS315-04, Type II.