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

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

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.

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

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 μL en mode splitless (fermeture des vannes durant 20 à 30 secondes),
- Température de l'injecteur : 220°C,
- Gaz vecteur : H2 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 μm 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,

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

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 μL 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 µg/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

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

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.

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

10.3. Expression des résultats

Le carbamate d'éthyle s'exprime en μg/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.

Exemplaire certifié conforme Sofia, 2 juin 2017
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017