

RÉSOLUTION OIV-OENO 480-2014

DOSAGE DU MÉTHANOL DANS LE VIN PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

VU l'article 2 paragraphe 2 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 »,

CONSIDÉRANT la résolution OIV-OENO 377-2009, adoptée en 2009,

DÉCIDE, sur proposition de la Commission II « Œnologie », de remplacer la méthode OIV-MA-AS312-03A du *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts* par la méthode suivante :

Titre	Type
DOSAGE DU MÉTHANOL DANS LE VIN PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	II

1. Portée et domaine d'application

Cette méthode est applicable au dosage du méthanol dans les vins pour des concentrations comprises entre 50 et 500 mg/L.

2. Principe

Le méthanol est dosé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection à ionisation de flamme (FID) dans le distillat, auquel est ajouté un étalon interne.

3. Réactifs et matériel

3.1. Eau de type II, conformément à la norme ISO 3696

3.2. Éthanol : pureté ≥ 96 % ; n° CAS 64-17-5

3.3. Hydrogène : spécifications minimales : pureté à 99,999 % ; n° CAS 1333-74-0

3.4. Hélium : spécifications minimales : pureté à 99,999 % ; n° CAS 7440-59-7

3.5. Méthanol : pureté ≥ 99 % ; n° CAS 67-56-1

3.6. 4-méthylpentan-2-ol (étalon interne) : pureté ≥ 98 % ; n° CAS 108-11-2. Étalon interne utilisé pour la validation

Remarque 1 : il est possible d'utiliser d'autres étalons internes, entre autres :

Pentan-3-ol : pureté ≥ 98 % ; n° CAS 584-02-1,

4-méthylpentan-1-ol : pureté ≥ 98 % ; n° CAS 626-89-1,

Nonanoate de méthyle : pureté ≥ 98 % ; n° CAS 1731-84-6.

3.7. Matériaux de référence : il peut par exemple s'agir de vins issus d'essais d'inter-comparaison entre laboratoires.

3.8. Préparation des solutions de travail (à titre d'exemple)

3.8.1. Mélange hydroalcoolique à environ 10 % v/v : ce mélange doit présenter un degré alcoolique le plus proche possible de celui du vin à analyser.

Verser 100 mL d'éthanol (3.2) dans une fiole jaugée de 1 L (4.2), ajuster le volume avec de l'eau déminéralisée (3.1) et homogénéiser.

3.8.2. Solution d'étalon interne à 10 g/L

Peser environ 1 g d'étalon interne (3.6) au moyen d'une balance analytique (4.1) dans une fiole jaugée de 100 mL (4.3) contenant environ 60 mL de solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1) afin de réduire au maximum l'évaporation de l'étalon interne. Ajuster à 100 mL avec la solution d'éthanol (3.8.1) et homogénéiser.

3.8.3. Solution d'étalon interne à 1 g/L

Pipeter 10 mL (4.8) de la solution d'étalon interne à 10 g/L (3.8.2) et ajuster à 100 mL (4.3) avec le mélange hydroalcoolique à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.4. Solution mère de méthanol à 5 g/L

Peser environ 500 mg de méthanol (3.5) au moyen d'une balance analytique (4.1) dans une fiole jaugée de 100 mL (4.3) contenant environ 60 mL de solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1) afin de réduire au maximum l'évaporation du méthanol. Ajuster à 100 mL avec la solution d'éthanol (3.8.1) et homogénéiser.

3.8.5. Solutions de travail d'étalonnage

Une procédure destinée à réaliser une gamme d'étalonnage est présentée ci-après à titre d'exemple.

Toutes les solutions doivent être préparées avec le mélange hydroalcoolique à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1. Solution étalon de méthanol à 500 mg/L

Pipeter 10 mL (4.8) de la solution mère à 5 g/L (3.8.4) dans une fiole jaugée de 100 mL (4.3) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1.1. Solution étalon de méthanol à 250 mg/L

Pipeter 10 mL (4.8) de la solution de méthanol à 500 mg/L (3.8.5.1) dans une fiole jaugée de 20 mL (4.5) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1.2. Solution étalon de méthanol à 200 mg/L

Pipeter 20 mL (4.7) de la solution de méthanol à 500 mg/L (3.8.5.1) dans une fiole jaugée de 50 mL (4.4) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1.3. Solution étalon de méthanol à 150 mg/L

Pipeter 6 mL (4.9) de la solution de méthanol à 500 mg/L (3.8.5.1) dans une fiole jaugée de 20 mL (4.5) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1.4. Solution étalon de méthanol à 100 mg/L

Pipeter 4 mL (4.10) de la solution de méthanol à 500 mg/L (3.8.5.1) dans une fiole jaugée de 20 mL (4.5) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

3.8.5.1.5. Solution étalon de méthanol à 50 mg/L

Pipeter 2 mL (4.11) de la solution de méthanol à 500 mg/L (3.8.5.1) dans une fiole jaugée de 20 mL (4.5) et ajuster le volume avec la solution d'éthanol à 10 % v/v (3.8.1).

4. Appareillage

4.1. Balance analytique (précision de 1 mg)

4.2. Fioles jaugées de classe A de 1 L

4.3. Fioles jaugées de classe A de 100 mL

4.4. Fioles jaugées de classe A de 50 mL

4.5. Fioles jaugées de classe A de 20 mL

4.6. Fioles jaugées de classe A de 10 mL

4.7. Pipettes jaugées de classe A de 20 mL

4.8. Pipettes jaugées de classe A de 10 mL

4.9. Pipettes jaugées de classe A de 6 mL

4.10. Pipettes jaugées de classe A de 4 mL

4.11. Pipettes jaugées de classe A de 2 mL

4.12. Pipettes jaugées de classe A de 1 mL ou micropipettes de 1 mL

4.13. Chromatographe en phase gazeuse à température programmable couplé à un détecteur à ionisation de flamme et équipé d'un système de traitement des données capable de calculer les aires ou de mesurer les hauteurs de pic

4.14. Colonne capillaire en silice fondue avec phase stationnaire polaire de type Carbowax 20M, par exemple :

- Chrompack CPwax 57CB, 50 m x 0,32 mm x 0,45 μ m
- DB-WAX 52, 30 m x 25 mm x 0,2 μ m

5. Préparation de l'échantillon

Les vins mousseux et/ou jeunes doivent être préalablement dégazés, en agitant par exemple 200 mL de vin dans une fiole jaugée de 1 L. Postérieurement, les échantillons sont distillés conformément à la méthode de détermination du titre alcoométrique volumique (OIV-MA-AS312-01A), la distillation pouvant être réalisée sans ajout d'hydroxyde de calcium.

5.1. Ajout de l'étalon interne (indiqué à titre d'exemple)

Verser 10 mL de distillat dans une fiole jaugée de 10 mL (4.6), ajouter 1 mL (4.12) de solution d'étalon interne (3.8.3) et homogénéiser.

6. Mode opératoire

Les étalons de la gamme d'étalonnage doivent être traités de la même manière que les échantillons (point 5.1).

Il est conseillé d'injecter le mélange hydroalcoolique (3.8.1) en début de séquence afin de contrôler qu'il ne contient pas de méthanol.

6.1. Conditions opératoires (orientatif) :

Gaz vecteur : hélium ou hydrogène

Débit du gaz vecteur : 7 mL/min

Injection : split (rapport : 7:50)

Volume d'injection : 1 ou 2 μ L

Température de l'injecteur : 200-260 °C

Température du détecteur : 220-300 °C

Programme de température : de 35 °C (pendant 2 minutes) jusqu'à 170 °C, à un rythme de 7,5 °C/min.

7. Calculs

Calculer la concentration en méthanol (C_i) au moyen de l'équation suivante :

$$C_i = \frac{C_p}{m} \left(\frac{A_i}{A_p} - b \right)$$

A_i - aire du pic de méthanol

A_p - aire du pic d'étalon interne

C_p - concentration de l'étalon interne

C_p - pente de la gamme d'étalonnage

b - ordonnée à l'origine de la gamme d'étalonnage

8. Expression des résultats

La concentration en méthanol peut être exprimée en mg/L ou en mg/100 mL d'alcool absolu ; dans ce cas, il convient de déterminer le titre alcoométrique volumique du vin.

Remarque 2 : mg/100 mL d'alcool absolu = mg/Lx10 / Titre alcoométrique volumique.

9. Fidélité

Les données issues de l'essai interlaboratoires réalisé au niveau international sont indiquées en annexe A.

10. Maîtrise de la qualité

Le contrôle interne de la qualité peut être réalisé en utilisant des matériaux de référence certifiés ou des vins dont les caractéristiques ont été déterminées de manière consensuelle (3.7). Ils doivent être préparés comme les échantillons (point 5). Il est recommandé de participer à des essais d'inter-comparaison.

11. Report des résultats

Les résultats sont exprimés sans décimales (conformément à l'incertitude).

12. Bibliographie

1. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. Méthode OIV-MA-AS312-01A (Titre alcoométrique volumique).

Annexe A

Résultats statistiques de l'essai interlaboratoires

Conception de l'étude de validation

L'étude de validation a été réalisée avec 10 échantillons : 2 de vin blanc, un sec et un doux ; 2 de vin rouge, l'un d'eux élevé en fût ; et 1 vin de liqueur (vin de Porto) avec conduite en double aveugle, conformément aux recommandations de l'OIV. Les concentrations approximatives en méthanol sont indiquées dans le tableau suivant :

Échantillon	Vin blanc sec	Vin blanc doux	Vin rouge	Vin rouge en fût	Vin de liqueur Porto
Méthanol (mg/L)	50	150*	270	400*	120

(*) Dans ces cas, du méthanol est ajouté au vin afin de couvrir une plus grande plage de concentrations. Ensuite, le vin a été homogénéisé, stabilisé et mis en bouteille.

Laboratoires participants :

Les échantillons ont été envoyés à 17 laboratoires de 9 pays différents.

Laboratorios Agroalimentarios, Madrid (Espagne)

Estación de Viticultura y Enología de Galicia, EVEGA (Espagne)

Estació de Viticultura i Enologia de Vilafranca del Penedès (Espagne)

Estación Enológica de Haro, La Rioja (Espagne)

Estación de Viticultura y Enología de Galicia (Espagne)

Lab. de Bordeaux, service commun des lab., Pessac (France)

Laboratoire d'Île de France, Paris (France)

Laboratoires Inter Rhône (France)

Comité interprofessionnel du vin de Champagne (CIVC) (France)

Bfr-Bundesinst. f. Risikobewertung (Allemagne)

Landesuntersuchungsamt Mainz (Allemagne)

Instituto Nacional de Vitivinicultura, Mendoza (Argentine)

ALKO Inc., Alcohol Control Lab. (ACL) (Finlande)

Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto (Portugal)

Czech Agriculture and Food Inspection Authority (CAFIA), Brno (République tchèque)

National Food Safety Office, Directorate of Oenology and Alcoholic Beverages (NÉBIH BAI), Budapest (Hongrie)

Lehr- und Forschungszentrum, Klosterneuburg (Autriche)

Étude collaborative du méthanol

	Blanc sec		Blanc doux		Rouge		Rouge en fût		Porto	
Code du laboratoire	A	G	B	H	C	I	D	J	E	K
A	39,99	38,13	127,42	136,25	144,80	145,71	496,53	513,00	192,13	219,39
B	41,20	40,90	157,60	160,50	150,40	146,90	484,90	477,80	222,40	219,60
C	36,80	35,60	133,50	129,20	119,10	134,10	454,10	478,40	197,00	174,80
D	36,00	39,60	177,40	145,50	160,80	138,00	302,00	494,50	216,10	248,50
E	68,00	70,00	163,00	169,00	178,00	177,00	503,00	495,50	225,00	227,00
F	37,00	37,10	148,30	148,20	143,40	142,40	484,10	474,00	206,30	206,90
G	41,40	42,30	152,60	152,40	149,70	150,50	489,60	491,10	216,60	217,20
H	36,80	32,40	140,80	129,10	128,00	137,70	440,60	429,30	187,50	192,80
I	42,90	43,30	153,50	155,50	139,70	147,40	468,30	456,10	225,30	225,60
J	40,90	40,60	155,50	154,60	148,50	149,10	496,40	499,80	217,10	217,00

K	39,30	36,20	103,10	143,10	131,90	115,90	437,90	334,00	156,10	172,60
L	35,00	39,00	164,00	167,00	157,00	160,00	492,00	508,00	249,00	220,00
M	43,60	43,40	157,30	154,90	155,50	158,90	506,80	496,10	217,70	219,50
N	34,20	33,60	126,50	125,70	125,90	133,60	429,10	429,00	192,10	188,90
O	34,00	35,70	149,00	154,80	144,20	141,80	482,80	473,60	210,40	218,10
P	44,70	43,70	151,60	146,90	140,70	147,60	451,20	472,80	205,40	205,80
Q	40,70	38,80	153,00	149,80	158,20	153,40	498,20	497,50	225,50	217,20

Remarque : les valeurs qui apparaissent en gras correspondent aux valeurs rejetées conformément aux tests de Cochran (variance aberrante) et de Grubbs (moyennes aberrantes).

Indicateurs	Blanc sec	Blanc doux	Rouge	Rouge en fût	Porto
Nombre de laboratoires acceptés	16	15	17	15	17
Nombre de répétitions	2	2	2	2	2
Minimum	32,40	125,70	115,90	429,00	156,10
Maximum	44,70	169,00	178,00	513,00	249,00
Variance de répétabilité s_r^2	2,2466	12,1330	39,0164	76,3567	105,3390
Variance intergroupes s_r^2	9,61893	146,39249	151,90249	535,61827	292,14282
Variance de reproductibilité s_r^2	11,8655	158,5254	190,9189	611,9750	397,4819
Moyenne globale	38,90	148,92	145,76	478,97	210,37
Écart type de répétabilité	1,50	3,48	6,25	8,74	10,26
Limite r	4,242	9,858	17,677	24,729	29,046
CV de répétabilité	3,9	2,3	4,3	1,8	4,9
Écart type de reproductibilité	3,44	12,59	13,82	24,74	19,94

Limite R	9,748	35,632	39,103	70,009	56,422
CV de reproductibilité	8,9	8,5	9,5	5,2	9,5
Horwitz RSD	6,09	4,97	4,99	4,17	4,72
Horrat r	0,6	0,5	0,9	0,4	1,0
Horwitz RSD	9,22	7,53	7,56	6,32	7,15
Horrat R	1,0	1,1	1,3	0,8	1,3

D'après les valeurs Horrat, la répétabilité et la reproductibilité de la méthode sont acceptables.

Scores Z obtenus par les participants : sur 85 scores Z obtenus, 3 sont non satisfaisants 4 sont questionnables.

	Score Z	Score Z	Score Z	Score Z	Score Z
Code du laboratoire	Vin blanc sec	Vin blanc doux	Vin rouge	Vin rouge en fût	Porto
A	0,05	-1,36	-0,04	1,04	-0,23
B	0,62	0,80	0,21	0,10	0,53
C	-0,78	-1,40	-1,39	-0,51	-1,23
D	-0,32	1,00	0,26	-3,26	1,10
E	8,74	1,36	2,30	0,81	0,78
F	-0,54	-0,05	-0,21	0,00	-0,19
G	0,86	0,28	0,31	0,46	0,33
H	-1,25	-1,11	-0,93	-1,78	-1,01
I	1,22	0,44	-0,16	-0,68	0,76
J	0,54	0,49	0,22	0,77	0,34

K	-0,33	-2,05	-1,58	-3,76	-2,31
L	-0,55	1,32	0,92	0,85	1,21
M	1,34	0,57	0,83	0,91	0,41
N	-1,45	-1,81	-1,16	-2,02	-1,00
O	-1,18	0,24	-0,20	-0,03	0,19
P	1,54	0,03	-0,12	-0,69	-0,24
Q	0,25	0,20	0,73	0,76	0,55