RÉSOLUTION OIV-OENO 419B-2012

METHODES SPECIFIQUES POUR L'ANALYSE DU SUCRE DE RAISIN (MOUTS DE RAISINS CONCENTRES RECTIFIES)

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

CONSIDERANT les travaux de la Sous commission des méthodes d'analyses sur la mise à jour du recueil des méthodes spécifiques de l'analyse du sucre de raisin

CONSIDERANT la résolution existante OENO 47/2000 concernant les spécifications du sucre de raisin et ses méthodes et le besoin de mettre à jour ces méthodes spécifiques

ÉTANT DONNÉ que les méthodes suivantes sont déjà reconnues par les autorités internationales,

DÉCIDE de créer un Annexe F intitulé "Les méthodes spécifiques pour l'analyse du sucre de raisin"

DÉCIDE d'insérer en Annexe F le Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts, les méthodes décrites dans l'annexe suivant

DÉCIDE d'adapter en conséquence la résolution Oeno 47/2000 incluse dans le Codex Oenologique International.

ANNEXE A: CATIONS TOTAUX

Type I

1. PRINCIPE

La prise d'essai est traitée par un échangeur de cations fortement acide. Les cations sont échangés contre H^+. Ils sont exprimés par la différence entre l'acidité totale de l'effluent et celle de la prise d'essai.

2. APPAREILLAGE

2.1. Colonne de verre de 300 mm environ de longueur et de 10-11 mm de diamètre intérieur, munie d'un robinet.

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

2.2. pH-mètre gradué au moins en dixièmes d'unités pH.

2.3.Électrodes:

électrode de verre, à conserver dans l'eau distillée,

électrode de référence au calomel-chlorure de potassium saturé, à conserver dans une solution saturée de chlorure de potassium,

ou électrode combinée à conserver dans l'eau distillée.

3. RÉACTIFS

3.1. Échangeur de cations fortement acide, en forme H^+. Préalablement à son emploi, faire gonfler la résine par immersion dans de l'eau pendant une nuit.

3.2. Solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium.

3.3. Papier indicateur de pH.

3.4. L'eau utilisée doit être une eau purifiée pour laboratoires, avec une conductivité spécifique inférieure à 2 µS cm-1 à 20°C, par exemple une eau de type II EN ISO 3696.

4. MODE OPÉRATOIRE

Le pH-mètre doit être calibré selon la méthode OIV-MA-AS313-15

4.1. Préparation de l'échantillon

Utiliser la solution obtenue en diluant le moût concentré rectifié à 40 pour 100 (m/v). Introduire 200 g de moût concentré rectifié exactement pesé. Compléter au trait avec 500 mL d'eau. Homogénéiser.

4.2. Acidité totale du moût concentré rectifié

Titrer l'acidité du moût concentré sur 100 ml d'échantillon préparé en 4.1 par la solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le pH soit égal à 7 à 20 °C. L'addition de solution alcaline doit être faite lentement et l'échantillon constamment agité. Soit n1 mL le volume de solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium versé.

4.3. Préparation de la colonne d'échangeur d'ions

Introduire dans la colonne environ 10 mL d'échangeur d'ions préalablement gonflé en forme H^+; rincer la colonne avec de l'eau distillée jusqu'à élimination de l'acidité que l'on contrôle avec le papier indicateur.

4.4. Échange d'ions

Faire passer à travers la colonne 100 mL de la solution de moût concentré rectifié, préparée comme indiqué au point 4.1, à raison de 1 goutte par seconde. Recueillir

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

l'effluent dans un vase cylindrique. Rincer la colonne avec 50 mL d'eau distillée. Titrer l'acidité de l'effluent (y compris l'eau de rinçage) par la solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium jusqu'à ce que le pH soit égal à 7 à 20 °C. L'addition de solution alcaline doit être faite lentement et l'échantillon constamment agité. Soit n2 mL le volume de solution 0,1 M d'hydroxyde de sodium versé.

5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les cations totaux sont exprimés en milliéquivalents par kilogramme de sucres totaux avec 1 décimale.

5.1. Calculs

Acidité totale du moût concentré rectifié en milliéquivalents par kilogramme :

- a = 2,5 n1

Acidité de l'effluent exprimée en milliéquivalents par kilogramme de moût concentré rectifié:

- E = 2,5 n2.

Cations totaux en milliéquivalents par kilogramme de sucres totaux:

- ((n2 – n1) / (P)) * 250

P = teneur pour 100 (m/m) en sucres totaux.

5.2. Répétabilité (r)

r = 0,3

ANNEXE D 1 : MÉTAUX LOURDS

Type IV

D.1 DÉtermination de la teneur en plomb par ETAAS

Sont décrites en détail les étapes de la préparation des échantillons de sucre de raisin (moûts concentrés et moûts concentrés rectifié MCR) pour la détermination de la

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

teneur en plomb.

L'instrumentation et les outils informatiques utilisés dans les laboratoires d'essai varient et évoluent.

En conséquence, des critères généraux pour l'étalonnage et le mesurage, sont spécifiés.

1. Avertissement

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.

2. Domaine d'application

La présente méthode spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ETAAS) pour la détermination de la teneur en plomb dans les moûts concentrés rectifiés entre 10 µg/kg et 200 µg/kg.

3. Références normatives

ISO 3696, Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai

4. Principe

En spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ETAAS), un volume d'échantillon est introduit dans un tube de graphite qui peut être chauffé à plus de 2800°C. Lorsque la température est augmentée progressivement, les processus de séchage, de décomposition thermique de la matrice et de dissociation thermique en atomes libres ont lieu.. Pour la plupart des éléments, la hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution, bien que, dans un très grand nombre de cas, il soit préférable de travailler avec l'aire des pics.

5. Réactifs et solutions

Sauf indications contraires, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, ne contenant pas de plomb.

5.1. Eau déminéralisée, ultra pure avec une résistivité supérieure à 18 MΩ, conformément à la norme ISO 3696

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

5.2. Acide nitrique de concentration supérieure à 60 % (de qualité Normapur)

5.3. Dihydrogéno-phosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$

5.4. Modificateur de matrice : $NH_4H_2PO_4$ à 6 %

Introduire 3 g de $NH_4H_2PO_4$ dans une fiole jaugée de 50 ml ; dissoudre et compléter avec de l'eau déminéralisée

5.5. Nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$ à 6 molécules d'eau

5.6. Solution de nitrate de magnésium à 0,5 % (conserver cette solution au réfrigérateur)

Introduire 0,5 g de nitrate de magnésium dans une fiole jaugée de 100 ml ; dissoudre et compléter avec de l'eau déminéralisée. Conserver cette solution au réfrigérateur, 15 à 20 jours maximum

5.6. Solution(s) certifiée(s) mono élémentaire en plomb (à 1000 mg/l)

5.7. Solution de plomb à 10 mg/l

Placer 1 ml de la solution-mère (5.7) et 10 mL d'acide nitrique (5.2) dans une fiole de 100 ml; compléter au volume avec de l'eau ultra-pure (5.1)

5.8. Solution de plomb à 100 µg/l :

Placer 1 ml de la solution de plomb (5.8) dans une fiole de 100 ml ; ajouter 10 ml d'acide nitrique (5.2); compléter au volume avec de l'eau ultra-pure (5.1)

5.9. Triton X-100 (1% v/v)

5.10. Blanc analytique : acide nitrique à 10 %

Préparation de la gamme d'étalonnage

Le nombre des solutions d'étalonnage dépend de la fidélité requise. Au moins cinq étalons sont nécessaires. La fidélité ainsi que la justesse des résultats peuvent être vérifiées en analysant un échantillon de contrôle.

Il convient de souligner que la linéarité de la courbe d'étalonnage est souvent limitée.

Corriger les valeurs d'absorbance des solutions d'étalonnage en soustrayant la valeur d'absorbance du blanc d'étalonnage. Pour tracer une courbe d'étalonnage ou pour calculer la fonction d'étalonnage, utiliser les valeurs obtenues ainsi que les concentrations en analyte des solutions d'étalonnage.

En fonction du type d'appareil, il est possible de travailler avec un échantillonneur automatique permettant d'injecter directement des volumes prédéterminés à partir de la solution à 100 µg/l de façon à avoir une gamme d'étalonnage allant de 0 à 100 µg/l (ex :0 ; 10 ; 25 ; 50 ; 100 µg/l). Il est également possible de préparer séparément les solutions d'étalonnage

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

Note 1 *: pour la détermination de teneur en plomb supérieure à 100 µg/L, un plus faible volume de prise d'essai pourra être utilisé.*

6. Appareil et équipement

6.1. Spectromètre d'absorption atomique équipé d'un atomiseur électrothermique, d'une lampe à cathode creuse adaptée au plomb fonctionnant avec le courant recommandé pour la lampe par le fabricant de l'appareil, d'un dispositif de correction automatique du bruit de fond et d'un système informatique de lecture ou d'un enregistreur de graphique à grande vitesse. Une correction du bruit de fond doit être utilisée avec la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, la spécification technique minimale acceptable étant basée sur le deutérium. Une correction du bruit de fond Zeeman est préférable si le signal de bruit de fond est élevé. Pour augmenter le rapport signal de l'analyte à signal du bruit de fond, il est recommandé d'utiliser un tube de graphite avec une plate-forme pyrolytique

Note 2 *: une longueur d'onde de 217,0 nm peut être utilisée pour le plomb, la sensibilité étant environ deux fois plus élevée que celle obtenue à 283,3 nm. Toutefois, le bruit étant plus élevé et le risque d'interférences plus grand, il sera nécessaire de travailler avec un système de correction du bruit de fond de type Zeeman*

6.2. Balance de précision à 0,1 mg près

6.3. Pipettes graduées de classe A de 0,5 ml, 1 ml, 5 ml

6.4. Fioles jaugées de 50 ml et 100 ml de classe A

Note 3 : *le matériel en contact avec l'échantillon doit rester au moins pendant 12 heures, dans une solution d'acide nitrique (5.2) à une concentration de 10 %, et doit ensuite être rincé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée (5.1).*

7. Echantillonnage

Préparation de l'échantillon pour l'essai

Dans une fiole de 50 ml (6.4), introduire 10 g à 0,1 mg près d'échantillon ; 5 ml d'acide nitrique (5.2), 0,5 ml de triton X-100 (1% v/v) (5.10) et compléter à 50 ml avec de l'eau déminéralisée (5.1) et homogénéiser.

8. Mode opératoire

Régler les paramètres instrumentaux et aligner l'atomiseur électrothermique conformément aux instructions du fabricant pour tirer pleinement profit du système de correction du bruit de fond. Régler l'échantillonneur de la même manière.

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

Déterminer les paramètres optimaux de l'atomiseur électrothermique pour le type d'atomiseur et le volume d'échantillon particuliers, comme recommandé par le fabricant de l'appareil, afin de couvrir l'étendue de mesure optimale. Régler la ligne de base de l'appareil à zéro. Vérifier la stabilité du zéro dans le système d'atomisation en exécutant le programme de température prédéfini pour la chauffe à blanc de l'atomiseur graphite. Les paramètres de four suivants peuvent être utilisés :

phase	température (°C)	palier (s)	montée (rampe) (°C/s)	type de gaz	débit du gaz (l/mn)	lecture
1	130	15	10	argon	0,2	non
2	350	5	25	argon	0,2	non
3	500	5	50	argon	0,2	non
4	750	10	100	argon	0,2	non
5	1900	3	0	argon	arrêt	oui
6	2500	3	0	argon	0,2	non
7	100	10	0	argon	0,2	non

A l'aide d'un échantillonneur automatique, injecter un volume fixe de solution. Ajouter un volume fixe de solution de modificateur et atomiser le blanc analytique (5.11), les solutions d'étalonnage et les solutions d'échantillon pour essai diluées dans l'ordre de réponse croissante de l'appareillage. Si la hauteur du pic (ou l'aire du pic) de la prise d'essai dépasse la valeur de la solution d'étalonnage ayant la concentration la plus élevée, un plus faible volume de prise d'essai doit être utilisé.

Etalonnage externe

Le programme suivant pour l'échantillonneur est donné à titre d'exemple (volume en µL) pour la détermination de la teneur en plomb par étalonnage externe.

	blanc	échantillon	étalon 1	étalon 2	étalon 3	étalon 4

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

			10 µg/l	25 µg/l	50 µg/l	100 µg/l
blanc (HNO_3 10 %)	5,0					
diluant (HNO_3 10 %)			4,5	3,7	2,5	0
échantillon		5,0				
solution-mère (Pb 100 µg/L)			0,5	1,3	2,5	5,0
$NH_4H_2PO_4$ 6 %	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
$Mg(NO_3)_2$ 0,5 %	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
volume total	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0

Atomiser chaque solution au moins deux fois et, si la reproductibilité est acceptable conformément au système de contrôle de la qualité utilisé dans le laboratoire, calculer la moyenne des lectures. Si nécessaire, remettre à zéro la ligne de base.

Technique des ajouts dosés

Il est également possible de travailler par ajouts dosés pour réduire l'effet des interférences non spectrales entre les étalons et les échantillons à condition que la courbe d'étalonnage soit linéaire dans la plage d'absorbance utilisée. Transférer des volumes identiques de l'échantillon pour essai dans trois récipients (par exemple, coupelles d'un échantillonneur automatique). Ajouter une faible quantité de solution étalon à deux des récipients, calculée de manière à obtenir une concentration dans les échantillons respectivement supérieure d'environ 100 % et 200 % à la concentration prévue dans l'échantillon d'origine. Ajouter la même quantité d'eau dans le troisième récipient. Mélanger soigneusement les solutions. Mesurer l'absorbance intégrée de chaque solution et tracer une courbe en reportant en abscisse la concentration ajoutée et en ordonnée l'absorbance mesurée. Déterminer la concentration en analyte de la solution de blanc de réactifs ou de la solution d'essai à blanc de la même manière.

Le programme suivant pour l'échantillonneur est donné à titre d'exemple (volume en µl) pour la détermination de la teneur en plomb par la technique des ajouts dosés

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

	blanc	échantillon	ajout dosé 1 25 µg/l	ajout dosé 2 50 µg/l
blanc (HNO_3 10 %)	5,0			
diluant (HNO_3 10 %)	2,5	2,5	1,2	0
échantillon		5,0	5,0	5,0
solution-mère (Pb 100 µg/L)			1,3	2,5
$NH_4H_2PO_4$ 6 %	1,0	1,0	1,0	1,0
$Mg(NO_3)_2$ 0,5 %	2,0	2,0	2,0	2,0
volume total	10,5	10,5	10,5	10,5

9. Calcul

Le logiciel de l'appareil établit le graphe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en plomb en µg/l) ; il donne la concentration en plomb des échantillons. Tenir compte d'une éventuelle dilution le cas échéant

10. Paramètres de fidélité

Pour une concentration en plomb inférieure à 150 µg/kg :

r (Répétabilité) = 15 µg/kg

R (Reproducibilité)= 25 µg/kg

11. Bibliographie

1. Laboratoire SCL33. Détermination du plomb dans le vin par spectrométrie d'absorption atomique (four-graphite). Manuel d'instructions, 2010.
2. Laboratoire SCL33. *Détermination du plomb dans les aliments solides par*

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012

spectrométrie d'absorption atomique (four-graphite). Manuel d'instructions, 2010.

3. Rodriguez Garcia J.C. *Desarrollo de metodologías para la determinación de metales en miel mediante ETAAS y estudio quimiométrico de su empleo como bioindicador*. Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Ciencias, Campus de Lugo, 2006.

ANNEXE D 2 : MÉTAUX LOURDS

Détermination de la teneur en plomb par spectrométrie de masse à plasma couplé inductivement (ICP-MS)

Type IV

L'analyse du plomb dans les moûts de vin concentrés rectifiés peut également être réalisée en appliquant la **méthode OIV/OENO 344/2010** (Analyse multi-élémentaire par ICP-MS), avec la modification suivante ajoutée à la fin du point 5 (Préparation de l'échantillon) :

5. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Cette méthode peut également être appliquée à l'analyse du plomb dans les moûts de vin concentrés rectifiés. À cet effet, une minéralisation préalable de l'échantillon est requise. Il est recommandé de pratiquer à une digestion des échantillons par micro-ondes à système fermé. La procédure suivante est fournie à titre d'exemple :

Ajouter 1 g de moût , 2 ml d'acide nitrique (3.4) et 8 ml d'eau (3.1) dans une cuve micro-ondes et appliquer le programme de digestion par micro-ondes suivant :

Phase	Palier	°C	Temps de maintien
1	20 min	200	20 min

Une fois que les échantillons ont été digérés, les transférer dans un tube à essai en plastique de 50 ml (4.6), diluer avec de l'eau (3.1) jusqu'à 30 g et homogénéiser.

Exemplaire certifié conforme Izmir, 22 juin 2012
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2012