RÉSOLUTION OIV/OENO 353/2009

MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE $^{18}O/^{16}O$ DE L'EAU DANS LE VIN ET LE MOÛT

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

CONSIDÉRANT l'alinéa iv du paragraphe 2 de l'Article 2 de l'accord daté du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

CONSIDÉRANT la résolution OENO 2/96 concernant la méthode de détermination du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'eau dans le vin et l'étude inter-laboratoire collaborative,

SUR PROPOSITION de la Sous-commission « Méthodes d'analyse »,

DÉCIDE de remplacer l'actuelle méthode de type II de détermination du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'eau dans le vin visée à l'Annexe A du Recueil de Méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts en y insérant la méthode suivante :

Intitulé	Type de la méthode
Méthode de détermination du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'eau dans le vin et le moût	**II**

1. CHAMP D'APPLICATION

La méthode permet la détermination du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ de l'eau dans le vin et le moût après équilibrage avec du CO_2, par spectrométrie de masse isotopique (SMRI).

2. NORMES DE RÉfÉrence

ISO 5725:1994 : Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

V-SMOW : *Vienna-Standard Mean Ocean Water* ($^{18}O/^{16}O = R_{V\text{-}SMOW} = 0{,}0020052$).

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

GISP *Greenland Ice Sheet Precipitation*
SLAP *Standard Light Antarctic Precipitation*

3. DÉFINITIONS

$^{18}O/^{16}O$: Rapport isotopique entre l'oxygène 18 et l'oxygène 16 pour un échantillon donné

□$^{18}O_{V\text{-}SMOW}$: Échelle relative pour l'expression du rapport isotopique entre l'oxygène 18 et l'oxygène 16 pour un échantillon donné. □$^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ se calcule par l'équation suivante :

$$\delta^{18}O_{V-SMOW} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{sample} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{standard}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{standard}} \right] \times 1000 \quad [‰]$$

Avec V-SMOW comme étalon et point de référence pour l'échelle relative □.

- BCR : Bureau communautaire de référence
- AIEA : Agence internationale de l'Énergie atomique (Vienne, Autriche)
- IRMM : Institut des matériaux et mesures de référence
- SMRI : Spectrométrie de masse isotopique
- m/z : Rapport masse sur charge
- NIST: *National Institute of Standards & Technology*
- MR : matériau de référence

4. Principe

La technique décrite ci-après est fondée sur l'équilibrage isotopique de l'eau dans des échantillons de vin ou de moût avec un gaz-type CO_2 selon la réaction d'échange isotopique suivante :

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

$$C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \leftrightarrow C^{16}O^{18}O + H_2{}^{16}O$$

Après équilibrage, le dioxyde de carbone dans la phase gazeuse est utilisé pour analyse par spectrométrie de masse isotopique (SMRI), où le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ est déterminé sur le CO_2 résultant de l'équilibrage.

5. RÉACTIFS ET MATÉRIAUX

Les matériaux et consommables sont fonction de la méthode employée (voir la section 6). Les systèmes généralement utilisés sont fondés sur l'équilibrage de l'eau dans du vin ou du moût avec du CO_2.

Les matériaux de référence, étalons de travail et consommables suivants peuvent être utilisés :

5.1. Matériaux de référence

Nom	Éditeur/Auteur	$\delta^{18}O$ versus V-SMOW
V-SMOW, MR 8535	AIEA / NIST	0 ‰
BCR-659	IRMM	- 7,18 ‰
GISP, MR 8536	AIEA / NIST	- 24,78 ‰
SLAP, MR 8537	AIEA / NIST	- 55,5 ‰

5.2. Étalons de travail

5.2.1. Dioxyde de carbone employé pour l'équilibrage et comme gaz de référence secondaire pour la mesure (CAS 00124-38-9).

5.2.2. Le dioxyde de carbone utilisé pour l'équilibrage (selon l'instrumentation, le le gaz pourrait être identique à celui en 5.2.1 ou dans le cas d'un système de cylindres à flux continu, ,un mélange gazeux d'hélium- et de dioxyde carbone peut aussi être utilisé.

5.2.3. Étalons de travail avec des valeurs $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ calibrés par rapport à des matériaux de référence internationaux.

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

5.3. Consommables

Hélium pour analyse (CAS 07440-59-7).

6. APPAREILLAGE

6.1. Spectrométrie de masse isotopique (SMRI)

Le spectromètre de masse isotopique (SMRI) permet la détermination des teneurs relatives en ^{13}C de gaz CO_2 en abondance naturelle avec une précision interne de 0,05 ‰. La précision interne se définit ici comme la différence entre deux mesures du même échantillon de CO_2.

Le spectromètre de masse utilisé pour déterminer la composition isotopique du gaz CO_2 est généralement équipé d'un collecteur triple afin de mesurer simultanément les courants ioniques suivants :

- m/z = 44 ($^{12}C^{16}O^{16}O$)
- m/z = 45 ($^{13}C^{16}O^{16}O$ et $^{12}C^{17}O^{16}O$)
- m/z = 46 ($^{12}C^{16}O^{18}O$, $^{12}C^{17}O^{17}O$ et $^{13}C^{17}O^{16}O$)

En mesurant les intensités correspondantes, le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ est déterminé à partir du rapport des intensités de m/z = 46 et m/z = 44 après corrections pour les espèces isobariques ($^{12}C^{17}O^{17}O$ et $^{13}C^{17}O^{16}O$) dont les contributions peuvent être calculées à partir de l'intensité effective observée pour m/z = 45 et des abondances isotopiques habituelles de ^{13}C et ^{17}O dans la nature.

Le spectromètre de masse isotopique doit être équipé d'un des systèmes suivants :

- Système à double introduction (double entrée) pour mesurer en alternance l'échantillon inconnu et l'étalon de référence.
- Ou système à flux continu qui transfère quantitativement dans le spectromètre de masse le CO_2 depuis les fioles d'échantillon après équilibrage, mais aussi le CO_2, gaz de référence,

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

6.2. Equipement et matériel

Tout le matériel doit satisfaire aux exigences de la méthode ou de l'appareillage utilisé (spécifiées par le fabricant). Cependant, les matériels pourront être remplacés par des éléments aux performances analogues.

6.2.1. Fioles avec des septums adaptés au système employé.

6.2.2. Pipettes volumétriques avec des cônes adaptés.

6.2.3. Système thermiquement régulé pour effectuer l'équilibrage à température constante, généralement à ±1 °C.

6.2.4. Pompe à vide (si le système employé l'exige).

6.2.5. Passeur d'échantillons (si le système employé l'exige).

6.2.6. Seringues pour l'échantillonnage (si le système employé l'exige).

6.2.7. Colonne CG pour séparer le CO_2 d'autres gaz élémentaires (si le système employé l'exige).

6.2.8. Dispositif d'élimination d'eau (ex. : cryopiège, membranes perméables sélectives).

7. ÉCHANTILLONNAGE

Les échantillons de vin et de moût, ainsi que les matériaux de référence, sont utilisés pour l'analyse sans prétraitement. En cas d'une possible fermentation de l'échantillon, il faudrait ajouter de l'acide benzoïque (ou un autre antiferment) ou filtrer avec un filtre de diamètre de pore de 0,22 µm.

Les matériaux de référence utilisés pour le calibrage et la correction des dérives doivent, de préférence, être placés au début et à la fin de la séquence et être insérés à des intervalles de dix échantillons.

8. Procédure

Les descriptions ci-après renvoient aux procédures généralement appliquées pour la détermination des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ par équilibrage de l'eau avec un étalon de travail de CO_2 et mesure par SMRI. Ces procédures peuvent être adaptées en fonction des modifications apportées aux matériels et instruments par les fabricants ainsi différents appareils d'équilibre sont disponibles, exigeant différentes conditions de fonctionnement. Deux principales procédures techniques peuvent être utilisées pour introduire le CO_2 dans l' IRMS soit par un système de double orifice soit par

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

l'utilisation du système en flux continu. La description de ces systèmes techniques ainsi que les conditions de l'opération correspondantes n'est pas possible.

Remarque : toutes les valeurs mentionnées pour les volumes, les températures, les pressions et les délais sont fournies à titre purement indicatif. Les valeurs exactes doivent être spécifiées sur la base des caractéristiques techniques des fabricants et/ou déterminées de manière expérimentale.

8.1. Équilibrage manuel

Un volume défini de l'échantillon/étalon est transféré dans un flacon au moyen d'une pipette. Le flacon est ensuite solidement fixé au collecteur.

Chaque collecteur est refroidi à une température inférieure à - 80 °C de manière à congeler les échantillons. (un collecteur muni d'une tube capillaire ne nécessite pas cette étape de congélation) Par la suite, le vide est fait dans tout le système.

Une fois qu'un vide stable est établi, le CO_2 gazeux servant d'étalon de travail est introduit dans les différents flacons. Pour le processus d'équilibrage, chaque collecteur est placé dans un bain d'eau thermiquement régulé à 25 °C (±1 °C) pendant 12 heures (jusqu'au lendemain). Il est crucial que la température du bain d'eau soit maintenue constante et homogène.

Une fois le processus d'équilibrage achevé, le CO_2 obtenu est transféré depuis les flacons vers le côté échantillon sous le système d'introduction double,. Les mesures sont prises en comparant plusieurs fois les rapports du CO_2 contenus côté échantillon et côté étalon (gaz étalon de référence : CO_2) du système d'introduction double. Cette approche est répétée jusqu'à ce que le dernier échantillon de la séquence soit mesuré.

8.2. Utilisation d'un appareil d'équilibrage automatique

Un volume défini de l'échantillon/étalon est transféré dans une fiole au moyen d'une pipette. Les fioles d'échantillon sont fixées au système d'équilibrage et refroidies à une température inférieure à - 80 °C de manière à congeler les échantillons. (un collecteur muni d'une tube capillaire ne nécessite pas cette étape de congélation) Par la suite, le vide est fait dans tout le système.

Une fois qu'un vide stable est établi, le CO_2 gazeux servant d'étalon de travail est introduit dans les fioles. L'équilibre est généralement atteint à une température de 22 ± 0,5 °C à l'issue d'un délai minimal de 5 heures, avec une agitation modérée (le cas échéant). Comme la durée de l'équilibrage est fonction de divers paramètres (ex. : la géométrie de la fiole, la température, l'agitation, etc.), la durée minimale d'équilibre doit être déterminée de manière expérimentale.

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

Une fois le processus d'équilibrage achevé, le CO_2 obtenu est transféré depuis les fioles vers le côté échantillon du système d'introduction double,. Les mesures sont prises en comparant plusieurs fois les rapports du CO_2 contenus côté échantillon et côté étalon (gaz étalon de référence : CO_2) du système d'introduction double. Cette approche est répétée jusqu'à ce que le dernier échantillon de la séquence soit mesuré.

8.3. Préparation manuelle et d'équilibrage automatique et analyse d'une système de double orifice couplé à un système à flux continu IRMS

Un volume défini de l'échantillon/étalon (200 ul par exemple) est transféré dans une fiole au moyen d'une pipette. Les fioles ouvertes sont placées dans une chambre fermée remplie de CO_2 utilisée pour l'équilibrage (5.2.2). Après plusieurs purges pour éliminer toute trace d'air, les fioles sont fermées et placées sur un plateau thermiquement régulé du passeur d'échantillons. L'équilibrage est atteint après au moins 8 heures à 40°C. Une fois le processus d'équilibrage terminé, le CO_2 obtenu est séché et transféré du côté échantillon du système de double orifice. Les déterminations sont effectuées à plusieurs reprises par la comparaison des pourcentages de CO_2 contenus du côté échantillon et du côté étalon (le CO_2 référence du gaz étalon) du double orifice. Cette approche est répété jusqu'à la détermination du dernier échantillon de la séquence.

8.4. Utilisation d'un appareil d'équilibrage automatique couplé à un système à flux continu

Un volume défini de l'échantillon/étalon est transféré dans une fiole au moyen d'une pipette. Les fioles d'échantillon sont placées sur un plateau thermiquement régulé.

À l'aide d'une seringue à gaz, les fioles sont rincées avec un mélange de He et de CO_2. Le CO_2 demeure dans l'espace de tête des fioles pour l'équilibrage.

L'équilibre est généralement atteint à une température de 30 ± 1 °C à l'issue d'un délai minimal de 18 heures.

Une fois le processus d'équilibrage achevé, le CO_2 obtenu est transféré par le système à flux continu vers la source ionique du spectromètre de masse. Du gaz de référence CO_2 est également introduit dans le SMRI par le système à flux continu. La mesure est prise en fonction du protocole spécifique du matériel employé.

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

9. Calculs

Les intensités pour m/z = 44, 45, 46 sont consignées pour chaque échantillon et pour les matériaux de référence analysés dans un lot de mesures. Les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ sont ensuite calculés par l'ordinateur et le logiciel du SMRI suivant les principes énoncés au paragraphe 6.1. Dans la pratique, les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ sont mesurés par rapport à un étalon de travail préalablement calibré par rapport au V-SMOW. De légères variations peuvent se produire pendant la mesure en ligne du fait des modifications dues aux conditions instrumentales. Dans ce cas, le $\delta^{18}O$ des échantillons doit être corrigé en fonction de la différence entre la valeur $\delta^{18}O$ de l'étalon de travail et sa valeur assignée, préalablement calibrée par rapport au V-SMOW. Entre deux mesures de l'étalon de travail, la variation est la correction appliquée aux résultats de l'échantillon, qui sont supposées linéaires. En effet, l'étalon de travail doit être mesuré au début et à la fin de toutes les séries d'échantillons. De ce fait, une correction peut être calculée pour chaque échantillon au moyen d'une interpolation linéaire entre deux valeurs (la différence entre la valeur assignée de l'étalon de travail et les mesures des valeurs obtenues).

Les résultats finaux sont présentés comme des valeurs relatives $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ exprimées en ‰.

Les valeurs $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ se calculent par l'équation suivante :

$$\delta^{18}O_{V-SMOW} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{sample} - \left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{V-SMOW}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{V-SMOW}} \right] \times 1000 \quad [‰]$$

La valeur $\delta^{18}O$ normalisée versus l'échelle V-SMOW/SLAP se calcule par l'équation suivante :

$$\delta^{18}O_{V-SMOW/SLAP} = \left[\frac{\delta^{18}O_{sample} - \delta^{18}O_{V-SMOW}}{\delta^{18}O_{V-SMOW} - \delta^{18}O_{SLAP}} \right] \times 55.5 \quad [‰]$$

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

La valeur $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ admise pour SLAP est de -55,5 ‰ (voir aussi 5.2).

10. Précision

La répétabilité (r) est égale à 0,24 ‰.

La reproductibilité (R) est égale à 0,50 ‰.

Résumé des résultats statistiques

	Moy générale (‰)		Ecart type de répétabilité (‰) s_r		Repetabilité (‰) r		Ecart type de reproductibilité (‰) s_R		Reproducibilité (‰) R
Eau									
Echantillon 1	-8,20		0,068		0,19		0,171		0,48
Echantillon 2	-8,22		0,096		0,27		0,136		0,38
Vin N° 1									
Echantillon 5	6,87		0,098		0,27		0,220		0,62
Echantillon 8	6,02		0,074		0,21		0,167		0,47
Echantillon 9	5,19		0,094		0,26		0,194		0,54
Echantillon 4	3,59		0,106		0,30		0,205		0,57
Vin N° 2									
Echantillon 3	-1,54		0,065		0,18		0,165		0,46
Echantillon 6	-1,79		0,078		0,22		0,141		0,40
Echantillon 7	-2,04		0,089		0,25		0,173		0,49

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

Echantillon 10	-2,61		0,103		0,29		0,200		0,56

11. Études interlaboratoires

Bulletin de l'O.I.V. janvier-février 1997, 791-792, pp.53 à 65.

12. Bibliographie

1. Allison, C.E., Francey, R.J. et Meijer., H.A., « Recommendations for the Reporting of Stable Isotopes Measurements of carbon and oxygen », Comptes rendus d'une réunion de consultants tenue à Vienne, 1-3 décembre 1993, IAEA-TECDOC-825, 1995, pp. 155-162, Vienne, Autriche.
2. Baertschi, P., « Absolute 18O Content of Standard Mean Ocean Water », Earth and Planetary Science Letters, 31, 1976, pp. 341-344.
3. Breas, O., Reniero, F. et Serrini, G., « Isotope Ratio Mass Spectrometry: Analysis of wines from different European Countries », Rap. comm. Mass Spectrom., 8, 1994, pp. 967-987.
4. Craig, H., « Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide », Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 1957, pp. 133-149.
5. Craig, H., « Isotopic Variations in Meteoric Waters », Science, 133, 1961, pp. 1702-1703.
6. Craig, H., « Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters », Science, 133, 1961, pp. 1833-1834.
7. Coplen, T., « Normalization of oxygen and hydrogen data », Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 72, 1961, 1988, pp. 293-297.
8. Coplen, T. et Hopple, J., « Audit of V-SMOW distributed by the US National Institute of Standards and Technology », Comptes rendus d'une réunion de consultants tenue à Vienne, 1-3 décembre 1993, Vienne, Autriche, AIEA, IAEA-TECDOC-825, 1995, pp. 35-38.
9. Dunbar, J., « Detection of added water and sugar in New Zealand commercial wines », Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Corp. Edts., 1982, pp. 1495-501.

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

10. Epstein, S. et Mayeda, T. »Variations of the 18O/16O ratio in natural waters », Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 1953, pp. 213.

11. Förstel, H., « Projet de description d'une méthode : variation naturelle du rapport des isotopes 16O et 18O dans l'eau comme méthode d'analyse physique du vin en vue du contrôle de l'origine et de l'addition d'eau », OIV, FV n° 919, 1992, pp. 1955/220792.

12. Gonfiantini, R., « Standards for stable isotope measurements in natural compounds », Nature, 271, 1978, pp. 534-536.

13. Gonfiantini, R., « Report on an advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrochemical investigations », Vienne, Autriche, AIEA, 1987.

14. Gonfiantini, R., Stichler, W. et Rozanski, K., « Standards and Intercomparison Materials distributed by the IAEA for Stable Isotopes Measurements », Comptes rendus d'une réunion de consultants tenue à Vienne, 1-3 décembre 1993, Vienne, Autriche, AIEA, IAEA-TECDOC-825, 1995, pp. 13-29.

15. « Guidelines for Collaborative Study Procedures », J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72, 1989, pp. 694-704.

16. Martin, G.J., Zhang, B.L., Day, M. et Lees, M., « Authentification des vins et des produits de la vigne par utilisation conjointe des analyses élémentaire et isotopique », OIV, F.V., n° 917, 1993, pp. 1953/220792.

17. Martin, G.J., Förstel, H. et Moussa, I., « La recherche du mouillage des vins par analyse isotopique 2H et 18O », OIV, FV n° 1006, 1995, pp. 2268/240595.

18. Martin, G.J., « Recherche du mouillage des vins par la mesure de la teneur en 18O de l'eau des vins », OIV, FV n° 1018, 1996, pp. 2325/300196.

19. Martin, G.J. et Lees, M., « Détection de l'enrichissement des vins par concentration des moûts au moyen de l'analyse isotopique 2H et 18O de l'eau des vins », OIV, FV n° 1019, 1997, pp. 2326/300196.

20. Moussa, I., « Recherche du mouillage dans les vins par spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI) », OIV, FV n° 915, 1992, pp. 1937/130592.

21. Werner, R.A. et Brand, W., « Reference strategies and techniques in stable isotope ratio analysis », Rap. Comm. Mass Spectrom., 15, 2001, pp. 501-519.

22. Zhang, B.L., Fourel, F., Naulet, N. et Martin, G.J., « Influence de l'expérimentation

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009

et du traitement de l'échantillon sur la précision et la justesse des mesures des rapports isotopiques (D/H) et (18O/16O) », OIV, F.V. n° 918, 1992, pp. 1954/220792.

23. Breas, O., Schultheis G., Reniero F., and GuillouC. Method for 18O/16O isotope ratio determination of water in wine and must OIV FV 1261

Exemplaire certifié conforme Zagreb, 3 juillet 2009
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Frederico CASTELLUCCI

© OIV 2009