RÉSOLUTION OIV/OENO 380/2009

ACTUALISATION DU RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSE DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITIVINICOLE DE L'OIV - Partie 2

L'ASSEMBLEE GENERALE

VU l'article 2 paragraphe 2b iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'organisation internationale de la vigne et du vin,

VU les actions du plan stratégique de l'OIV 2009-2012 en particulier celle qui vise à réorganiser les publications relatives aux méthodes d'analyse vitivinicoles

CONSIDERANT les travaux de la sous-commission des méthodes d'analyse

VU l'édition de 1994 du Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons

DECIDE, compte tenu de l'évolution des méthodes et de la disponibilité des paramètres de validation inter-laboratoire, de retenir et de décrire comme méthodes d'analyse de Type II, les méthodes suivantes ;

DECIDE d'incorporer ces méthodes dans la nouvelle édition du Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses d'origine vitivinicoles.

DÉTERMINATION DES ACIDITÉS DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE

Méthode de type II

Année : 2009

1. Champs d'application

Cette méthode convient à la détermination des acidités volatile, totale et fixe des boissons spiritueuses d'origine viti-vinicole.

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

© OIV 2009

2. Références normatives

ISO 3696 : 1987 Eau pour usage analytique - caractéristiques et méthodes d'essai

3. Définitions

3.1. L'acidité volatile est constituée par les acides de la série acétique qui sont présents dans les boissons spiritueuses d'origine viti-vinicole..

3.2. L'acidité totale est la somme d'acidités titrables.

3.3. L'acidité fixe est l'acidité du résidu après avoir évaporé la boisson spiritueuse à sec.

4. Principe

L'acidité totale est déterminée par titration directe de la boisson spiritueuse. L'acidité fixe est déterminée par titration de la solution aqueuse obtenue par dissolution du résidu sec de la boisson spiritueuse. L'acidité volatile est calculée en déduisant l'acidité fixe de l'acidité totale.

5. Réactifs et matériaux

Pour l'analyse, sauf indication contraire utiliser seulement des réactifs, de catégorie analytique identifiée et de l'eau d'au moins catégorie 3 comme défini par à ISO 3696:1987

5.1. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M

5.2. Solution d'indicateur mixte :

Peser 0,1 g de carmin d'indigo et 0,1 g de rouge de phénol.

Dissoudre dans 40 mL d'eau et compléter à 100 mL avec de l'éthanol.

6. Appareil et équipement

Appareillage de laboratoire standard, verrerie volumétrique de catégorie A et, en particulier, ce qui suit :

6.1. Système de mise sous vide (trompe à eau, flacon à vide, etc), ou autre système d'élimination du dioxyde de carbone (barbotage ou autre)

6.2. Capsule cylindrique en inox à fond plat, de dimensions permettant d'éviter des pertes de liquide lors de l'évaporation.

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

© OIV 2009

6.3. Appareillage pour titration par potentiométrie (en option)

7. Prélèvement et échantillons

Des échantillons sont stockés à la température ambiante avant l'analyse.

8. Procédé

8.1. Acidité totale

8.1.1. Préparation d'échantillon

Si nécessaire, la boisson spiritueuse est agitée au moins deux minutes sous vide pour la débarrasser de l'anhydride carbonique, ou celui-ci est éliminé par toute autre méthode convenable.

8.1.2. Titration

Introduire à la pipette 25 mL de boisson spiritueuse dans un flacon conique de 500 mL

Ajouter environ 200 mL d'eau distillée bouillie refroidie (préparée le jour même) et 2 à 6 gouttes de la solution d'indicateur mixte (5.2).

Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M (5.1) jusqu'à ce que la couleur vert-jaunâtre vire au violet dans le cas des boissons spiritueuses incolores, ou que la couleur jaune-brun vire au rouge-brun dans le cas des boissons spiritueuses colorées en brun.

La titration peut également être effectuée par potentiométrie à pH 7,5.

Soit n_1 mL le volume ajouté de la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M.

8.1.3. Calcul

L'acidité totale (TA) exprimée en milliéquivalents par L de la boisson spiritueuse est égale à $2 \times n_1$.

L'acidité totale (TA') exprimé en mg d'acide acétique par L de la boisson spiritueuse est égale à $120 \times n_1$.

L'acidité totale (TA') exprimé en g d'acide acétique par hl d'alcool pur à 100 % vol. est égale à $120 \times n_1 \times 10/A$, où A est le titre alcoométrique volumique de la boisson spiritueuse.

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

© OIV 2009

8.2. Acidité fixe

8.2.1. Préparation d'échantillon

mL Introduire à la pipette 25 mL de boisson spiritueuse (ou un volume supérieur si l'acidité fixe est très faible) dans une capsule d'évaporation cylindrique (6.3). Pendant la première heure de l'évaporation la capsule d'évaporation est placée sur le couvercle d'un bain d'eau bouillante de sorte que le liquide ne bouille pas, car ceci pourrait entraîner des pertes en éclaboussant.

Si nécessaire, finir le séchage en plaçant la capsule d'évaporation dans une étuve à 105 °C pendant deux heures. Laisser la capsule d'évaporation se refroidir dans un dessiccateur.

8.2.2. Titration

Reprendre le résidu de l'évaporation avec de l'eau distillée bouillie refroidie (préparée le jour même), compléter jusqu'à un volume d'environ 100 mL et ajouter 2-6 gouttes de la solution d'indicateur mixte (5.2).

Titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 M (5.1) jusqu'à ce que la couleur vert-jaunâtre vire au violet si la solution est incolore, ou que la couleur jaune-brun vire au rouge-brun si la solution est colorée en brun.

La titration peut également être effectuée par potentiométrie à pH 7,5.

Soit n_2 mL le volume ajouté de solution d'hydroxyde de sodium 0.05 M, et V mL le volume d'échantillon évaporé.

8.2.3. Calcul

L'acidité fixe (FA) exprimée en milliéquivalents par L de boisson spiritueuse est égale à $2 \times n_2 \times 25/V$.

L'acidité fixe (FA') exprimée en mg d'acide acétique par L de boisson spiritueuse est égale à $120 \times n_2 \times 25/V$.

L'acidité fixe (FA') exprimé en g d'acide acétique par hl d'alcool pur à 100 % vol. est égale à $120 \times n_2 \times 25/V \times 10/A$, où A est le titre alcoométrique volumique de la boisson spiritueuse.

8.3. Calcul de l'acidité volatile

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

© OIV 2009

8.3.1. Expression en milliéquivalents par L :

Soit:

- TA = acidité totale en milliéquivalents par L
- FA= acidité fixe en milliéquivalents par L

L'acidité volatile, VA, en milliéquivalents par L est égale à :

- TA - FA

8.3.2. Expression en mg d'acide acétique par L :

Soit

- TA ' = acidité totale en mg d'acide acétique par L
- FA ' = l'acidité fixe en mg d'acide acétique par L

L'acidité volatile, VA, en mg d'acide acétique par L est égale à :

- TA` - FA '

8.3.3. L'expression en g d'acide acétique par hl d'alcool pur à 100 % vol. est égale à :

$$\frac{TA_{,} - FA'}{A} \times 10$$

Où A est le titre alcoométrique volumique de la boisson spiritueuse.

9. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

Les données suivantes ont été obtenues en 2000 à partir d'une étude internationale de performance de la méthode sur des boissons spiritueuses diverses, effectuée selon les procédures internationalement reconnues.

Légende des tableaux :

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

© OIV 2009

- nLT : Nombre de laboratoires (2 résultats par laboratoires)
- nL : Nombre de laboratoires pour estimer les limites de fidélité
- r : limite de répétabilité
- Sr : écart type de répétabilité
- RSDr : écart type de répétabilité en % du niveau
- R : limite de reproductibilité
- SR : écart type de reproductibilité
- RSDR : écart type de reproductibilité en % du niveau
- PRSD : RSDR estimé avec l'équation d'Horwitz
- HoR : HorRat = RSDR / PRSDR
- SH240 : Solution hydroalcoolique: acide acétique (240 mg/L), acide tartrique (200 mg/L), saccharose (10 g/L)

Tous les acidités sont exprimés en mg d'acide acétique par L de boisson spiritueuse.

9.1. Acidité totale

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	PRSDR (%)	HoR
Rhum	18	18	53	8	2.7	5.1	34	12	23	8.8	2.6
Slibowitz	18	17	55	10	3.7	6.7	19	6.6	12	8.8	1.4
Brandy	20	18	193	16	5.7	2.9	43	15	7.9	7.2	1.1
Brandy	18	18	194	16	5.8	3.0	38	13	6.9	7.2	1.0
Calvados	18	17	282	21	7.5	2.7	34	12	4.3	6.8	0.6
SH240	20	17	400	14	4.9	1.2	18	6.2	1.6	6.5	0.2
Marc	18	18	547	16	5.8	1.1	42	15	2.7	6.2	0.4
Armagnac	20	19	580	27	9.4	1.6	53	19	3.2	6.1	0.5

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

© OIV 2009

Rhum	18	18	641	41	14.3	2.2	66	23	3.7	6.0	0.6

9.2. Acidité fixe

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	PRSDR (%)	HoR
Slibowitz	18	16	9.5	5.1	1.8	19	14	4.9	52	11	4.6
Rhum	18	18	22	6.1	2.2	9.7	28	10	45	10	4.5
Calvados	18	16	25	7.7	2.7	10.8	24	8.4	34	9.9	3.4
Rhum	18	18	25	5.7	2.0	7.9	28	9.9	39	9.8	4.0
Marc	18	17	51	25	8.8	17	60	21	42	8.8	4.7
Brandy	18	18	87	17	6.0	6.9	47	17	19	8.2	2.3
Brandy	20	19	89	12	4.2	4.7	33	12	13	8.1	1.6
Armagnac	20	19	159	13	4.7	2.9	80	28	18	7.5	2.4
SH240	20	17	162	12	4.1	2.5	32	11	7.1	7.4	1.0

9.3. Acidité volatile

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	PRSDR (%)	HoR
Rhum	18	18	30	10	3.5	12	24	8.4	28	9.6	2.9
Slibowitz	18	14	46	10	3.7	8.1	13	4.6	10	9.0	1.1
Brandy	20	18	107	23	8.0	7.5	44	16	15	7.9	1.8
Brandy	18	18	107	19	6.6	6.2	38	13	13	7.9	1.6
SH240	20	17	242	21	7.2	3.0	48	17	6.9	7.0	1.0
Calvados	18	16	257	23	8.0	3.1	24	8.5	3.3	6.9	0.5

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

© OIV 2009

Armagnac	20	17	418	22	7.8	1.9	62	22	5.2	6.5	0.8
Marc	18	18	492	24	8.5	1.7	69	24	5.0	6.3	0.8
Rhum	18	18	616	42	15	2.4	71	25	4.1	6.1	0.7

10. Bibliographie

1. R. Wittkowski, A. Bertrand, P. Brereton, C. Guillou, 2000. PROJECT SMT4-CT96-2119, Validation of analytical methods of analysis for spirit drinks. REPORT NO. 02/08- WORKSTREAM 8
2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, Analytical methods for the determination of spirit drinks, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 1, 19-25, 2003
3. FV 1322 (2009), Mesure des acidités dans les spiritueux - estimation des valeurs de fidélité

DETERMINATION DES SUCRES DANS DES BOISSONS SPIRITUEUSES D'ORIGINE VITI-VINICOLE

Méthode de type II

Année : 2009

Introduction

Les boissons spiritueuses d'origine viti-vinicole peuvent être édulcorées par divers composés, et il existe dans certaines réglementations des limitations de l'édulcorant à des niveaux minimum ou maximum.

1. Portée

Cette méthode convient à la détermination de la teneur en glucose, en fructose, et en

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

© OIV 2009

saccharose des boissons spiritueuses d'origine viti-vinicole. Il ne convient pas aux boissons contenant des produits laitiers ou des œufs.

2. Références Normatives

ISO 3696,1897 Eau pour usage analytique - Caractéristiques et méthodes d'essai.

3. Principe

Analyse par chromatographie liquide à hautes performances (CLHP), afin de déterminer les concentrations en glucose, en fructose, et en saccharose.

Cette méthode est décrite comme exemple. Elle emploie une phase stationnaire d'alkylamine et une détection par réfractométrie différentielle. D'autres colonnes/détecteurs peuvent être employés, par exemple des résines échangeuses d'anions comme phase stationnaire.

4. Réactifs et produits

4.1. Glucose (CAS 50-99-7), au moins 99% de pureté.

4.2. Fructose (CAS 57-48-7), au moins 99% de pureté.

4.3. Saccharose (CAS 57-50-1), au moins 99% de pureté.

4.4. Acétonitrile pur (CAS 75-05-8) pour l'analyse par CLHP.

L'acétonitrile est un liquide fortement inflammable. Il est toxique par inhalation, en contact avec la peau et par absorption. Il est irritant pour les yeux.

4.5. Eau distillée ou déminéralisée, microfiltrée de préférence.

4.6. Solvants (exemple)

Le solvant d'élution est preparé au préalable par mélange de :

- 75 parts par volume d'acétonitrile (4.4),
- 25 parts par volume d'eau distillée (4.5).

Dégazer par barbotage d'hélium à faible débit pendant 5 à 10 minutes avant l'utilisation.

Si l'eau étant employée n'a pas été microfiltrée il est recommandé de passer le solvant sur un filtre pour solvants organiques avec un diamètre de pores inférieur ou égal à 0,45 µm.

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

© OIV 2009

4.7. Ethanol absolu (CAS 64-17-5).

4.8. Solution d'éthanol (5 %, v/v).

4.9. Préparation des solutions mères de calibration (20g/L)

Peser 2 g de chacun des sucres à analyser (4.1 à 4.3), les transférer sans perte dans un ballon jaugé de 100 mL. Ajuster à 100 mL avec une solution d'alcool à 5% vol. (4.8), agiter et stocker à environ + 4°C. Préparer une nouvelle solution mère une fois par semaine si nécessaire.

4.10. Préparation des solutions filles de calibration (2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 et 20,0 g/l)

Diluer la solution mère à 20 g/l, (4.9) convenablement avec une solution d'alcool de 5 % vol. (4.8) pour donner cinq solutions standards de 2,5 - 5,0 - 7.5 - 10,0 et 20,0 g/l. Filtrer avec un filtre de diamètre de pores inférieur ou égal à 0,45 µm (5.3.).

5. Appareillage et équipement (exemple - d'autres systèmes qui donnent un résultat équivalent peuvent être employés)

Appareillage de laboratoire standard, verrerie volumétrique de catégorie A et, en particulier, ce qui suit :

5.1. Système CLHP capable de réaliser le retour à la ligne de base lors de l'analyse de tous les sucres.

5.1.1. Chromatographe liquide à hautes performances avec une vanne d'injection six-voies équipée d'une boucle de 10 µL ou de tout autre dispositif automatique ou manuel, pour l'injection fiable de microvolumes.

5.1.2. Système de pompage permettant de réaliser et maintenir un débit constant ou programmé avec une grande précision.

5.1.3. Réfractomètre différentiel.

5.1.4. Intégrateur ou enregistreur informatique compatible avec le reste de l'installation.

5.1.5. Pré-colonne :

On recommande qu'une pré-colonne appropriée soit placée avant à la colonne analytique.

5.1.6. Colonne (exemple) :

Matériel : acier inoxydable ou verre

Diamètre interne : 2-5 millimètres

Longueur : 100-250 millimètres (variable en fonction de la taille des particules), par exemple, 250 millimètres si les particules sont de 5 µm de diamètre

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

© OIV 2009

Phase stationnaire : silice greffée avec des radicaux contenant le groupement fonctionnel alkylamine, diamètre maximum des particules 5 µm.

5.1.7. Conditions chromatographiques (exemple) :

Solvant d'élution (4.6), débit : 1 mL/minute

Détection : Réfractométrie différentielle

Pour s'assurer que le détecteur est parfaitement stable, il peut être recommandé de le mettre en marche quelques heures avant l'emploi. La cellule de référence doit être remplie avec du solvant d'élution.

5.2. Balance analytique précise à 0,1 mg.

5.3. Système de filtration pour des petits volumes utilisant une micromembrane de 0,45 µm de diamètre de pores.

6. Stockage des échantillons

Lors de leur réception, les échantillons doivent être stockés à la température ambiante avant l'analyse.

7. Procédure analytique

7.1. Partie A : Préparation des échantillons

7.1.1. Agiter l'échantillon.

7.1.2. Filtrer l'échantillon à l'aide d'un filtre avec un diamètre de pores inférieur ou égal à 0,45 µm (5.3).

7.2. Partie B : CLHP

7.2.1. Détermination

Injecter 10 µL des solutions d'étalonnage (4.10) et les échantillons (7.1.2.). Effectuer l'analyse dans des conditions appropriées de chromatographie, par exemple comme indiquées ci-dessus.

7.2.2. Si n'importe quel pic d'un échantillon possède une surface (ou hauteur) plus grande que le pic correspondant dans la solution d'étalonnage la plus concentrée, alors l'échantillon devra être dilué avec de l'eau distillée et être analysé de nouveau.

8. Calcul

Comparer les deux chromatogrammes obtenus pour la solution étalon et la boisson

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

© OIV 2009

spiritueuse. Identifier les pics par leur temps de rétention. Mesurer leur surface (ou hauteur) pour calculer les concentrations par la méthode de l'étalonnage externe. Tenir compte de toutes les dilutions faites durant la préparation de l'échantillon.

Le résultat final est par convention la somme de saccharose, de glucose et de fructose, en g/l.

9. Caractéristiques de performance de la méthode (précision)

Les données suivantes ont été obtenues en 2000 à partir d'une étude internationale de performance de la méthode sur des boissons spiritueuses diverses, effectuée selon les procédures internationalement reconnues.

Légende des tableaux :

- nLT : Nombre de laboratoires (2 résultats par laboratoires)
- nL : Nombre de laboratoires pour estimer les limites de fidélité
- r: limite de répétabilité
- Sr: écart type de répétabilité
- RSDr : écart type de répétabilité en % du niveau
- R: limite de reproductibilité
- SR: écart type de reproductibilité
- RSDR : écart type de reproductibilité en % du niveau
- HoR: HorRat = RSDR / PRSDR

9.1. Glucose

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	HoR
Liqueur 1	26	24	92.4	5.4	1.9	2.1	13	4.8	5.2	1.8
Liqueur 2	24	23	93.2	9.7	3.5	3.7	28	10	11	3.8

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

© OIV 2009

9.2. Fructose

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	HoR
Liqueur 1	26	22	87	3.2	1.2	1.3	8.5	3.0	3.5	1.2
Liqueur 2	24	21	93	6.6	2.3	2.5	22	7.7	8.3	2.9

9.3. Saccharose

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	HoR
Liqueur 1	26	24	174	12	4.2	2.4	24	8.7	5.0	1.9
Liqueur 2	24	18	320	12	4.3	1.3	45	16	5.0	2.1
Liqueur 3	24	18	349	22	8.0	2.3	30	11	3.1	1.3
Pastis	24	19	11	0.2	0.1	0.8	2.2	0.8	7.3	1.9
Ouzo	24	19	24	2.1	0.8	3.1	2.6	0.9	3.8	1.1
Kirsch	24	20	103	6.1	2.2	2.1	12	4.2	4.0	1.4

9.4. Sucres totaux

	nLT	nL	Mean (mg/L)	r (mg/L)	Sr (mg/L)	RSDr (%)	R (mg/L)	SR (mg/L)	RSDR (%)	HoR

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

© OIV 2009

Liqueur 1	26	21	353	8.7	3.1	0.9	41	15	4.2	1.8
Liqueur 2	24	18	510	16	5.6	1.1	41	15	2.9	1.3
Liqueur 3	24	18	349	22	8.0	2.3	30	11	3.1	1.3
Pastis	24	20	11	0.4	0.1	1.2	2.2	0.8	7.3	1.8
Ouzo	24	19	24	2.1	0.8	3.1	2.6	0.9	3.8	1.1
Kirsch	24	20	103	6.1	2.2	2.1	12	4.2	4.0	1.4

10. Bibliographie

1. R. Wittkowski, A. Bertrand, P. Brereton, C. Guillou, 2000. PROJECT SMT4-CT96-2119, Validation of analytical methods of analysis for spirit drinks. REPORT NO. 02/09 - WORKSTREAM 10.

2. P. Brereton, S. Hasnip, A. Bertrand, R. Wittkowski, C. Guillou, Analytical methods for the determination of spirit drinks, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 1, 19-25, 2003.

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

© OIV 2009