RÉSOLUTION OENO 18/2003

TECHNIQUES ANALYTIQUES ET DE CONTROLE (Codex œnologique)

Partie chimique

L'ASSEMBLEE GENERALE,

VU l'article 5, alinéa 4 de la Convention internationale d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins du 13 octobre 1954,

SUR PROPOSITION de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE:

DE REMPLACER et de compléter le Chapitre II du Codex œnologique international par les techniques analytiques et de contrôle suivantes :

CHAPITRE II : TECHNIQUES ANALYTIQUES ET DE CONTROLE

ANALYSES COMMUNES A TOUTES LES MONOGRAPHIES

DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL

1. Appareil

1.1. L'appareil utilisé pour séparer NH_3 est soit un appareil de distillation avec colonne rectificatrice soit un appareil à entraînement par la vapeur d'eau (schéma) constitué par :

Un ballon **A** de 1 l en verre borosilicaté servant de chaudière, muni d'un entonnoir à robinet pour le remplissage. Il peut être chauffé par un fourneau à gaz ou électrique.

Une allonge **C** qui sert à recueillir le liquide épuisé venant du barboteur **B**.

Un barboteur **B** de 500 ml à col incliné; le tube d'arrivée doit atteindre la partie la plus basse du ballon. Le tube de départ est muni d'une boule antiprimage qui constitue la partie supérieure du barboteur. Un entonnoir **E** à robinet permet l'introduction du liquide à traiter et de la lessive alcaline.

Un réfrigérant de 30 à 40 cm de longueur, vertical, terminé par une boule à douille

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

fine.

Une fiole conique de 250 ml destinée à recevoir le distillat.

1.2. Matras à minéralisation, ballon de forme ovoïde de 300 ml, à long col.

2. REACTIFS

Acide sulfurique concentré (R).

Catalyseur de minéralisation (R).

Solution d'hydroxyde de sodium à 30 p. 100 (m/m) (R).

Solution d'acide borique à 4 p. 100 (R).

Solution d'acide chlorhydrique 0,1 M.

Indicateur mixte au rouge de méthyle et au bleu de méthylène (R).

La chaudière doit être garnie d'eau acidulée par 1 p.1 000 d'acide sulfurique. Il convient de faire bouillir ce liquide avant toute opération, le robinet de purge P étant ouvert, pour chasser le CO2.

3. Mode opératoire

Dans le matras à minéralisation, introduire la prise d'essai, contenant de 4 à 50 mg d'azote. Ajouter 5 g de catalyseur de minéralisation (R) et 10 ml d'acide sulfurique concentré (R), si la quantité de matière organique sèche à minéraliser est inférieure à 500 mg. Augmenter ces quantités si une prise d'essai plus importante de matière organique doit être employée.

Chauffer à feu nu, sous une hotte, le col du matras étant maintenu incliné, jusqu'à ce que la solution soit incolore et que les parois du matras soient débarrassées de produits carbonisés.

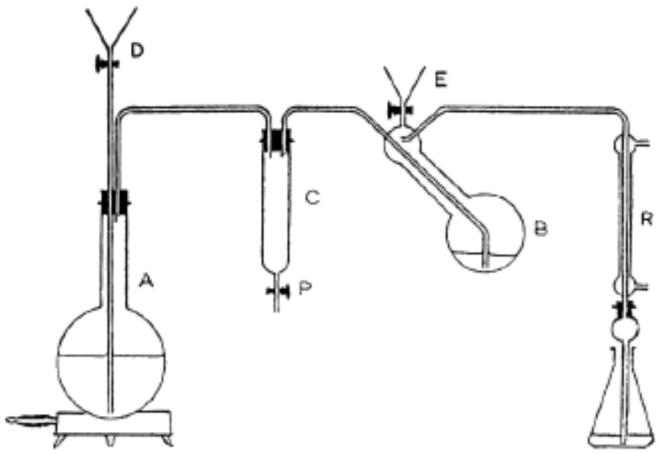
Après refroidissement, diluer avec 50 ml d'eau et refroidir; introduire ce liquide dans le barboteur **B** par l'entonnoir **E**, ajouter ensuite 40 à 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 30 p. l00 (R), de manière à obtenir l'alcalinisation franche du liquide et entraîner l'ammoniac par la vapeur en recueillant le distillat dans 5 ml de solution d'acide borique (R) placés préalablement dans la fiole conique réceptrice avec 10 ml d'eau, l'extrémité de l'ampoule plongeant dans le liquide. Ajouter 1 ou 2 gouttes d'indicateur mixte et recueillir 70 à 100 ml de distillat.

Titrer le distillat par la solution 0,1 M d'acide chlorhydrique jusqu'à virage au violet rose de l'indicateur.

1 ml de solution 0,1 M d'acide chlorhydrique correspond à 1,4 mg d'azote.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003



Appareil pour la distillation de l'ammoniaque
dans un courant de vapeur d'eau
(D'après PARNAS et WAGNER)

Les robinets P et E peuvent être remplacés par un raccord plastique avec pince de Mohr.

DOSAGE DU MERCURE PAR GENERATION DE VAPEUR ET SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE

1. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à l'analyse du mercure dans les produits oenologiques dans la gamme de concentration de 0 à 10 µg/l.

2. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE

2.1. Principe de la méthode

2.1.1. Minéralisation par voie humide du produit œnologique à analyser.

2.1.2. Réduction du permanganate non consommé par du chlorhydrate d'hydroxylamine.

2.1.3. Réduction du mercure(II) en mercure métal par du chlorure d'étain(II) (chlorure

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

stanneux).

2.1.4. Entraînement du mercure par un courant d'argon, à température ambiante.

Dosage du mercure à l'état de vapeur monoatomique par spectrométrie de fluorescence atomique, à la longueur d'onde de 254 nm : les atomes de mercure sont excités par une lampe à vapeur de mercure ; les atomes ainsi excités réémettent une radiation dite de fluorescence qui permet de quantifier le mercure présent à l'aide d'un détecteur photonique placé à 90° par rapport au faisceau d'excitation ; la détection par fluorescence atomique permet d'obtenir une bonne linéarité et élimine les effets de mémoire.

2.2. Principe de l'analyse (figure n°1)

La pompe péristaltique aspire la solution de chlorure d'étain(II), le blanc (eau déminéralisée contenant 1 % d'acide nitrique) et l'étalon ou l'échantillon minéralisé.

Le mercure métal est entraîné, dans le séparateur gaz-liquide, par un courant d'argon.

Après passage dans la gaine d'un desséchant, le mercure est détecté par fluorescence.

Puis, le courant gazeux passe dans une solution de permanganate de potassium afin de piéger le mercure.

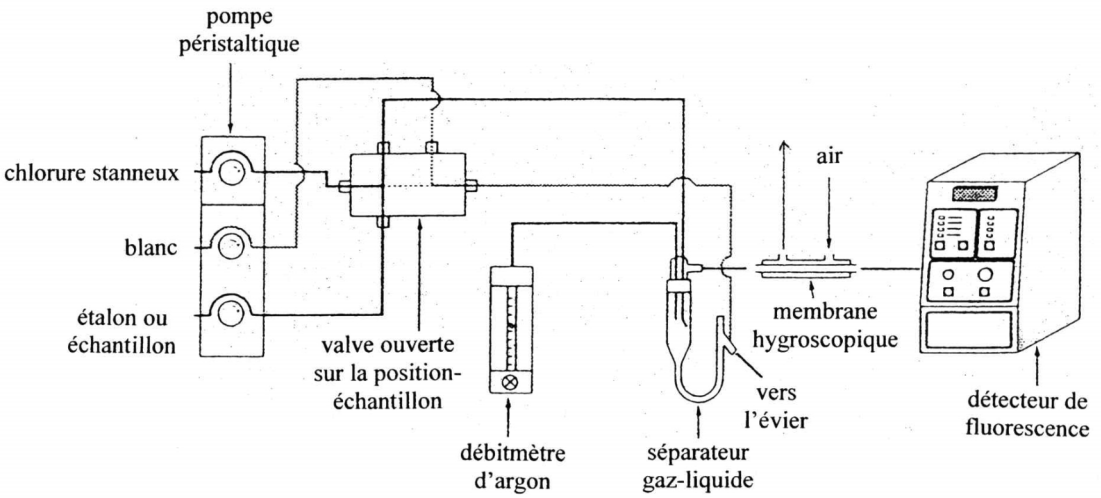


Figure n°1. Chaîne analytique pour doser le mercure

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

3. REACTIFS ET PREPARATION DES SOLUTIONS REACTIVES

3.1. Eau déminéralisée ultra-pure

3.2. Acide nitrique ultra-pur à 65 %

3.3. Blanc : eau déminéralisée (3.1) contenant 1 % d'acide nitrique (3.2)

3.4. Solution d'acide nitrique 5,6 M : introduire 400 ml d'acide nitrique (3.2) dans une fiole de 1000 ml ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

3.5. Acide sulfurique (d = 1,84)

3.6. Solution d'acide sulfurique 9 M : introduire 200 ml d'eau déminéralisée (3.1) dans une fiole de 1000 ml, puis 500 ml d'acide sulfurique (3.5) ; après refroidissement, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

3.7. Permanganate de potassium $KMnO_4$

3.8. Solution de permanganate de potassium à 5 % : dissoudre, avec de l'eau déminéralisée (3.1.), 50 g de permanganate de potassium (3.7) dans une fiole de 1000 ml ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

3.9. Chlorhydrate d'hydroxylamine NH_2OH,HCl

3.10. Solution réductrice : peser 12 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (3.9) et les dissoudre dans 100 ml d'eau déminéralisée (3.1).

3.11. Chlorure d'étain II ($SnCl_2$,2 H_2O)

3.12. Acide chlorhydrique concentré

3.13. Solution de chlorure d'étain (II) : peser 40 g de chlorure d'étain (3.11) et les dissoudre dans 50 ml d'acide chlorhydrique (3.12) ; compléter à 200 ml avec de l'eau déminéralisée (3.1.).

3.14 Solution mère de mercure à 1 g/l préparée par dissolution de 1,708 g de Hg(NO3)2.H_2O, dans 1 l de solution de HNO_3 à 12 % (m/m).

3.15. Solution-étalon de mercure à 10 mg/l, contenant 5 % d'acide nitrique et préparée à partir de la solution mère à 1 g/l (3.14).

3.16. Solution de mercure à 50 µg/l : placer 1 ml de la solution à 10 mg/l (3.14.) dans une fiole de 200 ml ; ajouter 2 ml d'acide nitrique (3.2) ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

4. APPAREILLAGE

4.1. Verrerie :

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4.1.1. fioles jaugées de 100, 200 et 1000 ml (classe A

4.1.2. pipettes jaugées de 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5 ; 10 et 20 ml (classe A)

4.1.3. précautions : Avant toute utilisation, la verrerie doit être lavée avec de l'acide nitrique à 10 %, laissée en contact pendant 24 heures, puis rincée avec de l'eau déminéralisée.

4.2. Appareil de minéralisation (voir Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts)

4.3. Chauffe-ballon thermostaté

4.4. Pompe péristaltique

4.5. Générateur de vapeur froide

4.5.1. séparateur gaz-liquide

4.6. Desséchant (membrane hygroscopique) parcouru par un courant d'air (fourni par un compresseur) et placé avant le détecteur

4.7. Spectrofluorimètre :

4.7.1. lampe à vapeur de mercure, réglée à la longueur d'onde de 254 nm

4.7.2. détecteur spécifique de fluorescence atomique

4.8. Micro-ordinateur :

4.8.1. logiciel réglant les paramètres du générateur de vapeur et du détecteur de fluorescence atomique et permettant l'étalonnage et l'exploitation des résultats.

4.8.2. imprimante archivant les résultats

4.9. Bouteille de gaz neutre (argon)

5. PREPARATION DE LA GAMME D'ETALONNAGE ET DES ECHANTILLONS

5.1. Gamme d'étalonnage : 0 ; 0,25 ; 0,5 et 1,0 µg/l

Introduire 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ml de la solution de mercure à 50 µg/l (3.15) dans 4 fioles de 100 ml ; ajouter 1 % d'acide nitrique (3.2) ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

5.2. Echantillons

Minéraliser les échantillons par voie humide. La prise d'essai est introduite dans le ballon à fond rond en verre borosilicaté, posé sur un disque percé d'un trou et dont le col est tenu incliné.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré (R) et 10 ml d'acide nitrique concentré (R) et chauffer progressivement. Lorsque le mélange tend à brunir, ajouter une petite quantité d'acide nitrique en continuant à chauffer et ainsi de suite jusqu'à ce que le liquide reste incolore et que l'atmosphère du ballon se remplisse de fumées blanches de SO3. Laisser refroidir, reprendre par 10 ml d'eau distillée et chauffer à nouveau pour chasser les vapeurs nitreuses jusqu'au dégagement de fumées blanches. Cette opération est recommencée une deuxième fois; après une troisième reprise, faire bouillir un instant, refroidir, stabiliser par quelques gouttes (10 environ) de permanganate de potassium (sol. aqueuse) à 5 p. 100 (m/m) et porter le liquide à 40 ml avec de l'eau.

Les filtrer sur filtres sans cendres. Introduire 10 ml de filtrat dans une fiole de 50 ml. Ajouter du permanganate de potassium (3.8.) jusqu'à persistance de la coloration. Solubiliser le précipité (MnO_2) avec la solution réductrice (3.10). Compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

Faire un essai à blanc sur de l'eau déminéralisée.

6. MODE OPERATOIRE

6.1. Détermination analytique

Allumer le fluorimètre ; l'appareil est stabilisé au bout de 15 minutes.

La pompe péristaltique aspire le blanc (3.3.), la solution de chlorure d'étain(II) (3.13) et les étalons ou les échantillons (5.1) ou (5.2).

Vérifier qu'il se produit un bullage dans le séparateur gaz-liquide.

Présenter successivement les solutions d'étalonnage (5.1); déclencher la programmation du générateur de vapeur. Le logiciel de l'ordinateur établit la courbe d'étalonnage (pourcentage de fluorescence en fonction de la concentration en mercure en µg/l).

Présenter ensuite les échantillons (5.2).

6.2. Autocontrôles

Toutes les cinq déterminations, un blanc analytique et un étalon sont analysés afin de corriger une éventuelle dérive du spectrofluorimètre.

7. EXPRESSION DES RESULTATS

Les résultats sont donnés par le logiciel de l'ordinateur et exprimés en ppb. (ou µg/l).

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

La concentration en mercure dans les produits œnologiques est calculée en fonction de la prise d'essai et de la dilution du minéralisat, elle est exprimée en µg/kg.

8. CONTROLE DES RESULTATS

Le contrôle qualité est effectué en plaçant, après la gamme d'étalonnage et tous les cinq échantillons, un matériau de référence dont on connaît avec certitude la teneur en mercure.

Une carte de contrôle est établie pour chaque matériau de référence utilisé. Les limites de contrôle ont été fixées à : +/- $2S_R$ intra (S_R intra : écart-type de reproductibilité)

9. BIBLIOGRAPHIE

1. CAYROL M., BRUN S., 1975. Dosage du mercure dans les vins. Feuillet Vert de l'O.I.V. n°371.
2. REVUELTA D., GOMEZ R., BARDON A., 1976. Dosage du mercure dans le vin par la méthode des vapeurs froides et spectrométrie d'absorption atomique. Feuillet Vert de l'O.I.V. n°494.
3. CACHO J., CASTELLS J.E., 1989. Determination of mercury in wine by flameless atomic absorption spectrophotometry. Atomic Spectroscopy, vol. 10, n°3.
4. STOCKWELL P.B., CORNS W.T., 1993. The role of atomic fluorescence spectrometry in the automatic environmental monitoring of trace element analysis. Journal of Automatic Chemistry, vol. 15, n°3, p 79-84.
5. SANJUAN J., COSSA D., 1993. Dosage automatique du mercure total dans les organismes marins par fluorescence atomique. IFREMER, Rapport d'activité.
6. AFNOR, 1997. Dosage du mercure total dans les eaux par spectrométrie de fluorescence atomique. XPT 90-113-2.
7. GAYE J., MEDINA B., 1998. Dosage du mercure dans le vin par analyse en flux continu et spectrofluorimétrie. Feuillet Vert de l'O.I.V. n°1070.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

RECHERCHE DES METAUX LOURDS

1. Principe de la méthode

Les métaux lourds réagissent avec la fonction thiol pour former des sulfures. La coloration qui en résulte est comparée à un standard.

2. Réactifs

2.1. Acétate d'ammonium,

2.2. Nitrate de plomb(II),

2.3. Glycérol,

2.4. Méthanol,

2.5. Hydroxyde de sodium, solution à 1 mole NaOH /l,

2.6. Acide chlorhydrique à 37 %,

2.7. Réactif au thioacétamide (R):

2.8. Solution standard de plomb :

2.8.1. Solution de plomb à 1000 µg/ml : dissoudre 1,598 g de nitrate de plomb(II) dans l'eau et compléter à 1000 ml.

2.8.2. Solution de plomb à 10 µg/ml. Diluer 10 ml de la solution 2.8.1 à 1000 ml avec de l'eau distillée. A préparer juste avant utilisation.

2.9. Solution tampon, pH = 3,5 : dissoudre 6,25 g d'acétate d'ammonium (2.1) dans 6 ml d'eau, ajouter 6,4 ml d'acide chlorhydrique (2.6) et diluer à l'eau jusqu'à 25 ml.

3. Mode opératoire

3.1. Solution test : verser dans une fiole jaugée de 50 ml, 5 ml de solution tampon (2.9), puis 25,0 g d'échantillon et environ 15 ml d'eau. Compléter avec de l'eau jusqu'au repère.

3.2. Solutions colorées :

3.2.1. Solution échantillon : mélanger dans un tube à essai 12,0 ml de solution test (3.1) et 2,0 ml de solution tampon (2.9)

3.2.2. Solution comparative : mélanger dans un tube à essai 2,0 ml de solution test (3.1), 2,0 ml de solution tampon (2.9), 0,5 ml de solution standard de plomb (2.8.2), 4,5 ml d'eau et 5,0 ml de méthanol.

3.2.3. Solution de contrôle : mélanger dans un tube à essai 12,0 ml de solution test (3.1),

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2,0 ml de solution tampon (2.9) et 0,5 ml de solution standard de plomb (2.8.2)

3.2.4. Comparaison des colorations :

ajouter 1,2 ml du réactif de thioacétamide (2.7) dans les 3 tubes à essai (3.2.1 à 3), mélanger et attendre 2 minutes. Comparer la coloration en vision verticale à la lumière du jour.

La solution échantillon ne doit pas être plus sombre que la solution comparative.

La solution de contrôle ne doit pas être plus claire que la solution comparative

4. Résultats :

Les conditions décrites en 3.2.4 sont obtenues si la teneur en métaux lourds est inférieure à 10 mg/l exprimée en plomb et avec une précision de 1 mg/l .

RECHERCHE DES SULFATES

Dans un tube à essais de 160 □ 16 mm, placer le volume prescrit de solution obtenue par le moyen indiqué dans chaque monographie ; ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique dilué (R) ; ajuster à 20 ml avec de l'eau et ajouter 2 ml de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100 (R).

Comparer l'opalescence ou le trouble éventuel à celui du témoin préparé avec 1 ml de solution à 0,100 g d'acide sulfurique par litre (soit 0,10 mg de H_2SO_4,) additionné de 1 ml d'acide chlorhydrique dilué (R) et d'eau jusqu'au volume de 20 ml et de 2 ml de solution de chlorure de baryum (R). Ce tube contient 100 µg de H_2SO_4.

INDICE DE BROME

L'indice de brome est la quantité de brome, exprimée en grammes, que peuvent fixer 100 g de substance.

1. Appareillage

Une fiole jaugée de 300 à 400 ml possédant un tube intérieur soudé au fond, un bouchon émeri et un tube à manche, conformes au croquis ci-après

Fiole à bromuration de 300 ml en verre borosilicaté.

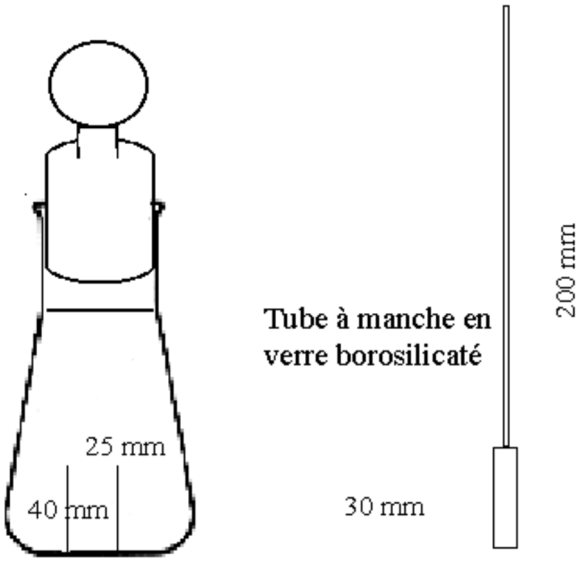
Bouchon à rodage normalisé 24/40.

Fiole à bromuration 300 ml en verre borosilicaté

Bouchon à rodage normalisé 24/40

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003



2. Solutions

2.1. Solution 0,016 M de bromate de potassium

Cette solution contient, pour 1000 ml :

Bromate de potassium $KBrO_3$: 2,783 g

Peser très exactement 2,783 g de bromate de potassium et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant 500 ml environ d'eau distillée; agiter pour dissoudre et compléter à 20 °C avec de l'eau distillée le volume de 1000 ml de solution. Mélanger et conserver dans un flacon muni d'un bouchon de verre.

2.2. Solution 0,05 M d'iode

Iode I :12,69 g

Iodure de potassium KI : 18 g

Eau q.s.p. 1000 ml

Peser très exactement 12,69 g d'iode, puis 18 g d'iodure de potassium et les introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml avec 200 ml environ d'eau distillée. Laisser la dissolution s'opérer à froid, la fiole étant bouchée. Ajouter 500 ml environ d'eau

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

distillée, agiter afin d'absorber l'iode à l'état de vapeur et compléter à 20°C avec de l'eau distillée le volume de 1 000 ml de solution. Mélanger et conserver dans un flacon de verre teinté muni d'un bouchon de verre.

2.3. Solution 0,1 M de thiosulfate de sodium

La solution 0,1 M de thiosulfate de sodium contient pour 1000 ml :

Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3.5H_2O$: 24,82 g

Peser très exactement 24,82 g de thiosulfate de sodium et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant 600 ml environ d'eau distillée bouillie. Agiter pour dissoudre et compléter à 20 °C avec de l'eau distillée bouillie le volume de 1000 ml de solution. Mélanger. Conserver à l'abri de la lumière. Contrôler le titre de cette solution à l'aide de la solution 0,05 M d'iode.

3. Technique

Disposer, à l'aide du tube à manche, environ 0,50 g d'iodure de potassium dans le récipient intérieur de la fiole ; (il est commode de faire, sur le tube, une marque circulaire correspondant à ce poids de sel, pour ne pas avoir à peser la dose à chaque dosage). Il faut prendre garde à ne pas introduire d'iodure dans la partie extérieure de la fiole. Introduire alors le volume mesuré de solution du produit à doser, dissous dans de 1'eau neutre ou alcaline, dans la partie extérieure de la fiole, puis 25 ml de solution 0,016 M de bromate de potassium mesurés avec une pipette, et 2 g de bromure de potassium pur. Rincer les parois à 1'eau pour arriver à un volume total d'environ 100 ml, puis ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique concentré (R); fermer rapidement la fiole avec le bouchon, le rodage étant humecté d'eau distillée; par un mouvement circulaire homogénéiser le contenu et laisser reposer le temps prescrit. Agiter alors *vigoureusement* la fiole de façon à mettre en contact l'iodure de potassium avec le liquide et à permettre au brome en vapeur de réagir ; ouvrir la fiole en rinçant le rodage et le bouchon d'un jet d'eau distillée, et doser l'iode à l'aide de 25 ml de solution 0,1 M de thiosulfate de sodium; titrer l'excès de thiosulfate de sodium par la solution 0,05 M d'iode en présence d'empois d'amidon;

soit *n* le volume employé :

Quantité de brome (en mg) fixé par la substance à doser = *n* □ 0,008

RECHERCHE DES CHLORURES

Dans un tube à essais de 160 □ 16 mm, placer le volume prescrit de solution obtenue

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

par le moyen indiqué dans chaque monographie ; ajouter 5 ml d'acide nitrique dilué (R); compléter à 20 ml et ajouter 0,5 ml de solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 (R).

Comparer l'opalescence ou le trouble éventuel à celui du témoin préparé avec 0,5 ml d'acide chlorhydrique à 0,10 g par litre (soit 0,05 mg de HCl) additionné de 5 ml d'acide nitrique dilué (R), et ajuster à 20 ml avec de l'eau distillée. Ajouter 0,5 ml de solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 (R). Ce tube contient 50 µg de HCl.

MÉTHODES DE MINÉRALISATION DES ECHANTILLONS AVANT DOSAGE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. MINÉRALISATION PAR VOIE SÈCHE

Méthode applicable pour doser les éléments suivants: calcium, magnésium, sodium, fer, cuivre, zinc

1.1. Obtention des cendres

Peser avec précision, 5 g de produit oenologique (ou 1g dans le cas des produits riches en matières minérales), dans une capsule de platine ou de silice préalablement nettoyée et tarée

Brûler doucement l'échantillon sur la flamme d'un bec Bunsen, sous une hotte aspirante .

Mettre la capsule dans un four à moufle à 525 °C □ 25 °C pendant 12 heures.

Reprendre le résidu avec quelques ml d'eau déminéralisée.

Évaporer l'eau sur un bain d'eau à 100 °C.

Replacer la capsule contenant l'échantillon dans le four.

La minéralisation est terminée quand les cendres sont blanches.

1.2. Mise en solution des cendres

Les cendres sont solubilisées par 2 ml d'acide chlorhydrique concentré (R) amener le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée

Dilutions complémentaires:

Rediluer la solution de cendres dans l'acide chlorhydrique, de façon à être compatible avec la sensibilité de l'appareil ; voir séparément la méthode propre à chaque cation.

Pour le dosage du calcium et du magnésium, ajouter du chlorure de lanthane au cours de cette dilution.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Réaliser un blanc.

2. MINÉRALISATION PAR VOIE HUMIDE

Méthode applicable pour doser les éléments suivants : arsenic, cadmium, plomb, dans les produits oenologiques contenant de l'eau

2.1. Cas des produits aqueux

Peser avec précision, dans un tube de polypropylène de 50 ml, 3 grammes de produit oenologique pulvérisé, ajouter 5 ml d'acide nitrique à 65 % ; fermer avec le bouchon à vis ; laisser 12 heures à température ambiante puis, après avoir dévissé le bouchon, placer le tube dans un bain d'eau à 90 °C pendant 3 heures, sous une hotte aspirante; laisser refroidir; ajuster le volume à 20 ml avec de l'eau déminéralisée; agiter; filtrer sur filtre sans cendres (si nécessaire).

Réaliser le blanc dans les mêmes conditions .

2.2. Cas des produits secs

La minéralisation est semblable à celle des produits aqueux, mais en utilisant une prise d'essai de 0,5 gramme de produit oenologique.

TANTALISATION DES PLATES-FORMES DE L'Vov EN GRAPHITE

PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE TANTALE A 6 % (m/v) SELON LE PROCÉDÉ DE ZATKA

Trois grammes de poudre de tantale sont déposés à l'intérieur d'un vase cylindrique en téflon (R) de 100 ml

Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique dilué au demi, 3 g d'acide oxalique déshydraté et 0,5 ml d'eau oxygénée à 30 vol

Chauffer l'ensemble avec précaution pour dissoudre le métal.

Ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée dès que la réaction se ralentit ; quand la dissolution est complète, ajouter 4 g d'acide oxalique et 30 ml d'eau.

L'acide est dissous et la solution est portée à 50 ml avec de l'eau déminéralisée ultra pure.

Stocker cette solution dans un flacon en plastique.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

TRAITEMENT DES PLATES-FORMES EN GRAPHITE

La plate-forme est déposée à l'intérieur d'un tube de graphite ou en graphite pyrolytique usagé. L'ensemble est fixé sur l'unité d'atomisation du spectrophotomètre

Un volume de 10 µl de la solution de tantale est injecté sur la plate-forme à l'aide du distributeur automatique d'échantillons ;

Mettre la solution de tantale à l'emplacement du blanc sur le porte échantillons.

Le cycle de températures est fixé selon le programme suivant:

- séchage à 100 °C pendant 40 secondes
- minéralisation à 900 °C , pendant 60 secondes
- atomisation à 2600 °C pendant 2,5 secondes

L'argon est utilisé comme gaz inerte.

REFERENCE :

Zatka, Anal. Chem., vol 50, n° 3, mars 1978

DOSAGE DE L'ARSENIC PAR GENERATION D'HYDRURE ET SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à l'analyse de l'arsenic dans la gamme de concentration de 0 à 200 µg/l avec minéralisation préalable pour les produits œnologiques.

2. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE

2.1. Principe de la méthode

Après réduction de l'arsenic(V) en arsenic(III), l'arsenic est dosé par génération d'hydrure et spectrométrie d'absorption atomique.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2.2. Principe de l'analyse (figure n°1)

La pompe péristaltique aspire la solution de borohydrure, la solution d'acide chlorhydrique et l'étalon ou l'échantillon.

L'hydrure formé dans le séparateur gaz-liquide, est entraîné par un gaz neutre (argon).

Le courant gazeux passe dans un desséchant constitué de chlorure de calcium.

L'arsenic de l'hydrure est analysé dans une cellule d'absorption en quartz posée sur la flamme d'un brûleur air-acétylène.

Le trajet optique de la lampe à cathode creuse du spectromètre d'absorption atomique passe dans la cellule en quartz.

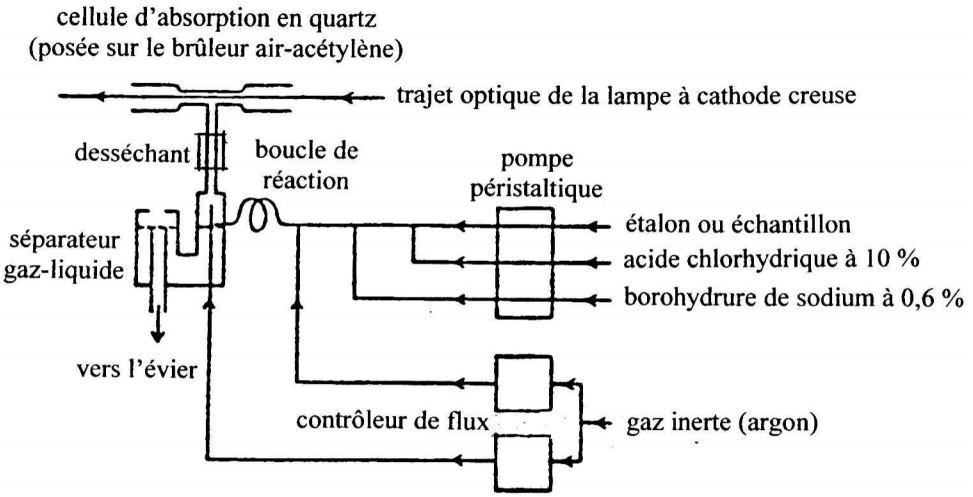


Figure n°1. Générateur d'hydrure

3. REACTIFS ET PREPARATION DES SOLUTIONS REACTIVES

3.1. Eau déminéralisée ultra-pure

3.2. Acide nitrique ultra-pur à 65 %

3.3. Iodure de potassium KI

3.4. Iodure de potassium à 10 % (m/v)

3.5. Acide chlorhydrique concentré

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

3.6. Acide chlorhydrique à 10 % (m/v)

3.7. Borohydrure de sodium $NaBH_4$

3.8. Hydroxyde de sodium NaOH en pastilles

3.9. Solution de borohydrure de sodium à 0,6 % (contenant 0,5 % de NaOH)

3.10. Chlorure de calcium $CaCl_2$ (utilisé comme desséchant)

3.11. Antimousse silicone

3.12. Solution-étalon d'arsenic à 1 g/l contenant 2 % d'acide nitrique et préparée à partir de l'acide suivant : H_3AsO_4 ½ H_20

3.13. Solution d'arsenic à 10 mg/l : placer 1 ml de la solution-étalon (3.12) dans une fiole de 100 ml ; ajouter 1 % d'acide nitrique (3.2) ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

3.14. Solution d'arsenic à 100 µg/l : placer 1 ml de la solution d'arsenic à 10 mg/l (3.13) dans une fiole de 100 ml ; ajouter 1 % d'acide nitrique (3.2) ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1).

4. APPAREILLAGE

4.1. Verrerie :

4.1.1. fioles jaugées de 50 et 100 ml (classe A)

4.1.2. pipettes jaugées de 1, 5, 10 et 25 ml (classe A)

4.1.3. vases cylindriques de 100 ml

4.2. Plaque chauffante thermostatée

4.3. Filtres sans cendres

4.4. Spectrophotomètre d'absorption atomique :

4.4.1. brûleur air-acétylène

4.4.2. lampe à cathode creuse (arsenic)

4.4.3. lampe au deutérium.

4.5. Accessoires :

4.5.1. générateur de vapeur (ou séparateur gaz-liquide)

4.5.2. cellule d'absorption en quartz, placée sur le brûleur air-acétylène

4.5.3. bouteille de gaz neutre (argon)

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

5. PREPARATION DE LA GAMME D'ETALONNAGE ET DES ECHANTILLONS

5.1. Gamme d'étalonnage 0, 5, 10, 25 µg/l

Placer successivement 0, 5, 10, 25 ml de la solution d'arsenic à 100 µg/l (3.14) dans 4 fioles de 100 ml ; ajouter dans chaque fiole 10 ml d'iodure de potassium à 10 % (3.4) et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (3.5.) ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1) ; laisser au repos, à température ambiante, pendant une heure.

5.2. Echantillons de produits œnologiques

L'échantillon est minéralisé par voie humide (cf. méthodes de minéralisation des échantillons avant dosage par spectrométrie d'absorption atomique) puis filtré. Transvaser 10 ml de minéralisat filtré dans une fiole de 50 ml ; ajouter 5 ml de iodure de potassium à 10% (3.4) et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré (3.5) ; ajouter une goutte d'antimousse (3.11) ; ajuster au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1). Laisser au repos, à température ambiante, pendant une heure. Filtrer sur un filtre sans cendres.

6. MODE OPERATOIRE

6.1. Paramètres instrumentaux du spectrophotomètre d'absorption atomique (donnés à titre d'exemple)

6.1.1. flamme air-acétylène oxydante

6.1.2. longueur d'onde : 193,7 nm

6.1.3. largeur de la fente du monochromateur : 1,0 nm

6.1.4. intensité de la lampe à cathode creuse : 7 mA

6.1.5. correction de l'absorption non spécifique avec une lampe au deutérium

6.2. Détermination analytique

La pompe péristaltique aspire les solutions réactives (3.6) et (3.9) et les étalons ou les échantillons (5.1) ou (5.2).

Présenter successivement les solutions d'étalonnage (5.1) ; attendre suffisamment de temps afin que l'hydrure formé dans le séparateur gaz-liquide, passe dans la cellule d'absorption ; faire une lecture de l'absorbance pendant 10 secondes ; réaliser deux

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

mesures ; le logiciel de l'ordinateur du spectromètre établit la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en arsenic en µg/l).

Présenter ensuite les échantillons (5.2). Réaliser deux mesures.

6.3. Autocontrôles

Toutes les cinq déterminations, un blanc analytique et un étalon sont analysés afin de corriger une éventuelle dérive du spectromètre.

7. EXPRESSION DES RESULTATS

Les résultats sont directement imprimés par l'imprimante reliée à l'ordinateur.

La concentration en arsenic dans les produits œnologiques est exprimée en µg/kg en tenant compte de la prise d'essai.

8. CONTROLE DES RESULTATS

Le contrôle qualité est effectué en plaçant, après la gamme d'étalonnage et tous les cinq échantillons, un matériau de référence dont on connaît avec certitude la teneur en arsenic.

Une carte de contrôle est établie pour chaque matériau de référence utilisé. Les limites de contrôle ont été fixées à : +/- $2S_R$ intra (S_R intra : écart-type de reproductibilité).

9. BIBLIOGRAPHIE

1. PESQUE M., 1982. Dosage de l'arsenic dans le vin. Rapport de stage. Diplôme d'œnologue. Institut d'œnologie de Bordeaux.
2. GAYE J., MEDINA B., 1998. Dosage de l'arsenic dans le vin par spectrométrie d'absorption atomique. Feuillet Vert de l'O.I.V. n°1069.
3. GAYE J., MEDINA B., 1999. Arsenic dans les vins. Feuillet Vert de l'O.I.V. n°1087.

DOSAGE DU CADMIUM PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

1. PRINCIPE

Le cadmium est dosé dans les produits oenologiques solides après minéralisation par voie humide ou directement pour les produits oenologiques liquides ou mis en solution.

Les dosages sont effectués par absorption atomique sans flamme (atomisation électro-thermique dans un four graphite).

2. APPAREILLAGE

2.1. Paramètres instrumentaux (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre équipé d'un atomiseur à tube de graphite.

- Longueur d'onde: 228,8 nm

Lampe à cathode creuse (cadmium)

- Largeur de fente : 1 nm

Intensité de la lampe : 3 mA

Correction du fond continu par effet Zeeman

Four en graphite avec une plate-forme tantalisée (mode opératoire de la tantalisation de la plate-forme décrit ci-dessus)

Réglages du four pour une analyse :

étape	température (°C)	durée (s)	débit de gaz (l / mn)	type de gaz	lecture du signal
1	100	35	3,0	argon	non
2	500	10	3,0	argon	non
3	500	45	1,5	argon	non
4	500	1	0,0	argon	non

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

5	2250	1	0,0	argon	oui
6	2250	1	0,0	argon	oui
7	2500	2	1,5	argon	non
8	1250	10	3,0	argon	non
9	75	10	3,0	argon	non

2.2. Réglages de l'échantillonneur automatique (donnés à titre d'exemple)

	volumes injectés en µl		
	solution de Cd à 8 µg/l	blanc	modificateur de matrice
blanc	0	10	2
étalon N° 1 à 8 µg / l	1	9	2
étalon N° 2 à 16 µg / l	2	8	2
étalon N° 3 à 24 µg / l	3	7	2
étalon N° 4 à 32 µg / l	4	6	2
échantillon à doser	5	5	2

3. RÉACTIFS

Eau déminéralisée

Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

Chlorure de palladium anhydre (59 % en Pd)

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Nitrate de magnésium à 6 molécules d'eau (ultra pur)

Dihydrogénophosphate d'ammonium

Modificateur de matrice : mélange de chlorure de palladium et de nitrate de magnésium (dissoudre 0,25 g de $PdCl_2$ et 0,1 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ dans 50 ml d'eau déminéralisée) ou dihydrogénophosphate d'ammonium à 6% (dissoudre 3 g de $NH_4H_2PO_4$ dans 50 ml d'eau déminéralisée).

Solution mère de cadmium à 1g/l, commerciale ou préparée de la manière suivante : dissoudre 2,7444 g $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

Solution de cadmium à 10 mg/l : placer 1 ml de la solution mère dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5 ml d'acide nitrique pur et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée

Solution de cadmium à 0,8 g/l : placer 4 ml de la solution diluée dans une fiole jaugée de 50 ml, ajouter 2,5 ml d'acide nitrique pur et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

Gamme d'étalonnage à 0, 8, 16, 24 et 32 µg/l de cadmium.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Aucune préparation n'est nécessaire pour les produits œnologiques liquides ou sous forme de solutions, les produits solides étant minéralisés par voie humide

Le blanc est constitué par une solution d'acide nitrique pur pour analyse à 1 %.

5. MODE OPERATOIRE

Chaque solution d'étalonnage est passée aussitôt après le blanc, faire 2 lectures successives d'absorbance et établir la courbe de calibration.

Calculer les teneurs en cadmium des échantillons en tenant compte de la prise d'essai des différentes dilutions.

DOSAGE DU CALCIUM PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le calcium est dosé directement dans le produit œnologique liquide (ou dans la

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

solution de minéralisation) convenablement dilué par spectrométrie d'absorption atomique en flamme air-acétyléne, après addition d'un tampon spectral.

2. APPAREILLAGE

Paramètres instrumentaux (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

- Flamme air-acétylène réductrice

Lampe à cathode creuse (calcium)

- Longueur d'onde: 422,7 nm
- Largeur de fente: 0,2 nm
- Intensité de la lampe : 5 mA

Pas de correction d'absorption non spécifique.

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée

3.2. Solution mère de calcium à 1 g/l, commerciale ou préparée de la manière suivante : dissoudre 5,8919 g de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

3.3. Solution de calcium à 100 mg/l :

Placer 10 ml de la solution mère dans une fiole jaugée de 100 ml et 1 ml d'acide nitrique pur.

Compléter au volume avec de l'eau déminéralisée

3.4. Acide chlorhydrique concentré (R): 35 % minimum

3.5 Solution de lanthane à 25 g/l :

Peser 65,9 g de chlorure de lanthane ($LaCl_3.6H_2O$) dans un vase cylindrique de 250 ml, transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml avec de l'eau déminéralisée; ajouter à l'éprouvette 50 ml d'acide chlorhydrique concentré (R) ; après solubilisation, laisser refroidir, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

3.6. gamme d'étalonnage: 0, 2, 4, 6, 8 mg/l de calcium

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Placer successivement 0, 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 ml de la solution à 100 mg/l de calcium dans 5 fioles jaugées de 50 ml, ajouter 10 ml de la solution de lanthane à 25 g/l, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Cas des produits œnologiques liquides ou en solution

Dans une fiole jaugée de 50 ml placer 10 ml de la solution de lanthane et un volume d'échantillon tel qu'après avoir complété au volume avec de l'eau déminéralisée la concentration soit inférieure à 8 mg/l.

4.2. Cas des produits œnologiques sous forme solide

Procéder à une minéralisation par voie sèche ;

Mettre dans chaque solution de la gamme la même quantité d'acide utilisé pour la mise en solution des cendres ou la minéralisation (voir le chapitre « Minéralisation »).

Reprendre les cendres par 2 ml d'acide chlorhydrique concentré (35 % minimum), dans une fiole de 100 ml ; ajouter 20 ml de la solution de lanthane à 25 g/l et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

Réaliser un blanc dans les mêmes conditions.

5. MODE OPERATOIRE

Passer chaque solution de la gamme par ordre croissant de la concentration en calcium.

Faire pour chaque solution 2 lectures d'absorbance lorsqu'elles sont parfaitement stabilisées (temps d'intégration du signal : 10 secondes).

Passer 2 fois chaque échantillon, et calculer les teneurs en calcium.

DOSAGE DU CHROME PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le chrome est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2. APPAREILLAGE

2.1 Paramètres expérimentaux (donnés à titre d'exemple)
Spectrophotomètre d'absorption atomique

- Longueur d'onde: 357,9 nm
- Lampe à cathode creuse (Chrome)
- Largeur de fente: 0,2 nm
- Intensité de la lampe: 7 mA
- Correction du fond continu par effet Zeeman
- Introduction à chaud des échantillons dans le four graphite
- Mesure du signal : en hauteur de pic
- Durée de la mesure: 1 seconde
- Nombre de mesures par échantillon: 2
- Tube de graphite pyrolytique:
- Four en graphite pyrolytique contenant une plate-forme de L'Vov tantalisée
- Tantalisation de la plate-forme (voir ci-dessus)
- Gaz inertes : mélange argon - hydrogène (95% ; 5 %)

Paramètres du four:

étape	température (° C)	durée (s)	débit du gaz (l / mn)	type de gaz	lecture du signal
1	85	5	3,0	argon + hydrogène	non
2	95	40	3,0	argon + hydrogène	non
3	120	10	3,0	argon + hydrogène	non

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4	1000	5	3,0	argon + hydrogène	non
5	1000	1	3,0	argon + hydrogène	non
6	1000	2	0,0	argon + hydrogène	non
7	2600	1,2	0,0	argon + hydrogène	oui
8	2600	2	0,0	argon + hydrogène	oui
9	2600	2	3,0	argon + hydrogène	non
10	75	11	3,0	argon + hydrogène	non

2.1. Réglages de l'échantillonneur automatique

(donnés à titre d'exemple)

	volumes injectés en µl		
	solution de chrome à 50 µg/l	blanc	modificateur de matrice
blanc	0	17	3
étalon N° 1 à 50 µg/l	5	12	3
étalon N° 2 à 100 µg/l	10	7	3
étalon N° 3 à 150 µg/l	15	2	3
échantillon à doser	5	12	3

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Chlorure de palladium anhydre (59 % en Pd)

3.4. Nitrate de magnésium hexahydraté pur pour analyse

3.5. Dihydrogénophosphate d'ammonium

3.6. Modificateur de matrice : mélange de chlorure de palladium et de nitrate de magnésium (dissoudre 0,25 g de $PdCl_2$ et 0,1 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ dans 50 ml d'eau déminéralisée) dihydrogénophosphate d'ammonium à 6% (dissoudre 3 g de $NH_4H_2PO_4$ dans 50 ml d'eau déminéralisée).

3.7. Agent réducteur : acide L-ascorbique en solution à 1 % m/v.

3.8. Solution mère de chrome à 1 g/l, commerciale ou préparée de la manière suivante : dissoudre 7,6952 g de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M

3.9 . Solution de chrome à 10 mg/l : placer 1 ml de solution mère dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5 ml d'acide nitrique à 65 % et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

3.10. Gamme d'étalonnage : 0, 50, 100 et 150 µg/l de chrome (voir tableau: réglages de l'échantillonneur automatique).

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Cas des produits oenologiques liquides ou en solution

Les préparations sont effectuées manuellement ou automatiquement par le diluteur en suivant les données du tableau «réglages de l'échantillonneur automatique ».

4.2. Cas des produits oenologiques sous forme solide

Procéder à une minéralisation par voie humide. Faire un blanc.

5. MODE OPERATOIRE

Passer chaque solution de la gamme par ordre croissant de la concentration en chrome;

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Passer 2 fois chaque échantillon, et calculer les teneurs en chrome en tenant compte de la prise d'essai.

DOSAGE DU CUIVRE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le cuivre est dosé par spectrométrie d'absorption atomique en flamme en utilisant la méthode des ajouts dosés.

2. APPAREILLAGE

Paramètres instrumentaux: (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

Flamme: air-acétylène oxydante

Longueur d'onde: 324,7 nm

Lampe à cathode creuse (cuivre)

Largeur de fente: 0,5 nm

Intensité de la lampe: 3,5 mA

Pas de correction d'absorption non spécifique.

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Solution mère de cuivre à 1 g/l, commerciale ou préparée de la manière suivante : dissoudre 3,8023 g de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5M.

3.4. Solution de cuivre à 10 mg/l : placer 2 ml de la solution mère de cuivre dans une fiole jaugée de 200 ml, ajouter 2 ml d'acide nitrique à 65 % et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

Régler l'appareil à l'aide d'une solution étalon à 0,4 mg/l (2 ml de la solution de cuivre à 10 mg/l dans une fiole jaugée de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse).

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS (MÉTHODE DES AJOUTS DOSES)

Ajout de 0,2 mg/l de cuivre :

Placer 5 ml de produit œnologique liquide ou de minéralisat de produit œnologique obtenu par voie sèche dans un flacon et ajouter 100 µl de la solution de cuivre à 10 mg/l ;

Ajout de 0,4 mg/l de cuivre :

Placer 5 ml de produit œnologique liquide ou de minéralisat dans un flacon et ajouter 200 µl de la solution de cuivre à 10 mg/l

Dilution de l'échantillon

Dilution de l'échantillon : la dilution n'est nécessaire que si sa teneur en cuivre est supérieure à 0,5 mg/l de cuivre.

5. MODE OPERATOIRE

Pour chaque échantillon passer dans l'ordre :

- Le blanc (eau déminéralisée)
- L'échantillon additionné de 0,2 mg/l de cuivre
- L'échantillon additionné de 0,4 mg/l de cuivre
- L'échantillon sans addition

Les résultats sont obtenus automatiquement ou par graphe manuel.

DOSAGE DU FER PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le fer est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme

2. APPAREILLAGE

2.1. Paramètres instrumentaux: (donnés à titre d'exemple)

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Spectrophotomètre d'absorption atomique
Flamme: air-acétylène oxydante
Lampe à cathode creuse (fer)
Longueur d'onde : 248,3 nm
Largeur de fente : 0,2 nm
Intensité de la lampe : 5 mA
Pas de correction d'absorption non spécifique.

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Solution de fer à 1 g/l, commerciale ou préparée de la manière suivante : dissoudre 7,2336 g de $Fe(NO_3)_2,9H_2O$ dans une solution de HNO3 0,5 M ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

3.3. solution de fer à 100 mg/l

Placer 10 ml de la solution mère de fer dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse

3.4. Gamme d'étalonnage : 2, 4, 6, 8 mg/l de fer

Placer successivement 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 ml de la solution à 100 mg/l de fer dans 4 fioles jaugées de 50 ml; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse

réaliser un blanc sans fer dans les mêmes conditions.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Cas des produits oenologiques liquides ou en solution

Chaque échantillon est dilué avec de l'eau déminéralisée, afin d'avoir une concentration en fer comprise entre 0 et 8 mg/l.

4.2. Cas des produits oenologiques sous forme solide

Procéder à une minéralisation par voie sèche.

Mettre dans chaque solution de la gamme étalon la même quantité d'acide utilisé pour la mise en solution des cendres ; chaque échantillon est dilué avec de l'eau déminéralisée, afin d'avoir une concentration en fer comprise entre 0 et 8 mg/l.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

5. MODE OPERATOIRE

Passer successivement les solutions d'étalonnage et le blanc qui sera de l'eau déminéralisée ou une solution eau-acide aux concentrations utilisées pour les échantillons de produits oenologiques solides minéralisés par voie sèche et éventuellement diluer.

DOSAGE DU NICKEL PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le nickel est dosé directement par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (atomisation électro-thermique).

2. APPAREILLAGE

2.1. Paramètres instrumentaux : (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un atomiseur à tube de graphite.
Longueur d'onde : 232,0 nm
Lampe à cathode creuse (nickel)
Largeur de la fente : 0,2 nm
Intensité de la lampe : 4 mA
Correction du fond continu par effet Zeeman
Introduction à chaud des échantillons dans le four-graphite avec un distributeur automatique l'eau de rinçage contient 2 gouttes de Triton par litre.
Mesure du signal : en hauteur de pic.
Durée de la mesure : 1 seconde.
Tube de graphite pyrolytique :

- Four en graphite pyrolytique contenant une plateforme de L'Vov tantalisée.
- Tantalisation d'une plateforme : voir ci-dessus.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

- Gaz inertes : argon et mélange argon + hydrogène (95% : 5%).

Paramètres du four :

Paramètres du four pour le dosage du nickel

étape n°	température (°C)	durée (s)	débit du gaz (l/mn)	type de gaz	lecture du signal
1	85	5,0	3,0	argon	non
2	95	40,0	3,0	argon	non
3	120	10,0	3,0	argon	non
4	800	5,0	3,0	argon	non
5	800	1,0	3,0	argon	non
6	800	2,0	0	argon	non
7	2 400	1,1	0	argon + hydrogène	oui
8	2 400	2,0	0	argon + hydrogène	oui
9	2 400	2,0	3,0	argon	non
10	75	11,0	3,0	argon	non

2.2. Réglage de l'échantillonneur automatique (donnés à titre d'exemple)

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

- Paramètres de l'échantillonneur automatique

	volume injecté en µl		
	solution de Ni à 50 µg/l	blanc	modificateur de matrice
blanc		17	3
étalon 1	5	12	3
étalon 2	10	7	3
étalon 3	15	2	3
échantillon	5	12	3

3. REACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Chlorure de palladium anhydre (59 % en Pd)

3.4. Nitrate de magnésium hexahydraté pur pour analyse.

3.5. Dihydrogénophosphate d'ammonium

3.6. Modificateur de matrice : mélange de chlorure de palladium et de nitrate de magnésium (dissoudre 0,25 g de $PdCl_2$ et 0,1 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (3.4) dans 50 ml d'eau déminéralisée) ou dihydrogénophosphate d'ammonium à 6% (dissoudre 3 g de $NH_4H_2PO_4$ dans 50 ml d'eau déminéralisée). (3.1).

3.7. Acide L-ascorbique.

3.8. Blanc analytique : solution d'acide L-ascorbique à 1 % (m/v).

3.9. Solution-mère de nickel à 1 g/l (1000 µg/ml) du commerce ou préparée de la manière suivante : dissoudre 4,9533 de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4. MODE OPERATOIRE

Solution de nickel à 10 mg/l : placer 1 ml de la solution-mère (3.8) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5 ml d'acide nitrique (3.2); compléter au volume avec de l'eau déminéralisée .

Solution de nickel à 50 µg/l : placer 1 ml de la solution de nickel à 10 mg/l dans une fiole jaugée de 200 ml, 10 ml d'acide nitrique (3.2) et compléter avec de l'eau déminéralisée.

Gamme d'étalonnage : 0, 50, 100 et 150 µg/l de nickel.

Le cycle du distributeur automatique permet de réaliser cet étalonnage sur la plate-forme à partir de la solution de nickel à 50 µg/l.

5. PREPARATION DES ECHANTILLONS

5.1. Cas des échantillons liquides ou en solution

Aucune préparation ou dilution de l'échantillon n'est nécessaire ; les échantillons sont placés directement dans les godets de l'injecteur automatique.

5.2. Cas des échantillons solides

Les échantillons solides sont minéralisés par voie sèche.

6. DETERMINATIONS

Le graphe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en nickel) donne la concentration en nickel des échantillons.

DOSAGE DU POTASSIUM PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le potassium est dosé après minéralisation par voie sèche par spectrométrie d'absorption atomique.

L'addition d'un tampon spectral (chlorure de césium) pour éviter l'ionisation du potassium est nécessaire.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2. APPAREILLAGE

2.1. Verrerie

Fioles jaugées de 100 et 200 ml (classe A)

Pipettes jaugées de 1, 2, 4 et 10 ml (classe A)

Vase cylindrique de 100 ml

2.2. Paramètres instrumentaux (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

Flamme air-acétylène oxydante (débit-air: 3 l/mn; débit-acétylène: 1,8 l/mn)

Lampe à cathode creuse (potassium)

Longueur d'onde : 769,9 nm

Largeur de la fente : 0,5 nm

Intensité de la lampe : 7 mA

Pas de correction d'absorption non spécifique.

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Chlorure de césium (CsCl)

3.3. Solution de chlorure de césium à 5 % en césium : Dissoudre 6,330 g de chlorure de césium dans 100 ml d'eau déminéralisée.

3.4. Solution-mère de potassium à 1 g/l du commerce ou préparée de la manière suivante : dissoudre 2,5856 g KNO_3 dans l'eau, ajuster à 1 l.

3.5. Solution diluée de potassium à 100 mg/l : Placer 10 ml de la solution-mère de potassium à 1 g/l dans une fiole jaugée de 100 ml et 1 ml d'acide nitrique pur; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

3.6. Gamme d'étalonnage à 0, 2, 4, 6 et 8 mg de potassium par litre :

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire 0 ; 2,0 ; 4,0 ; 6,0 ; 8,0 ml de la solution de potassium à 100 mg/l ; ajouter dans toutes les fioles jaugées 2 ml de la solution de chlorure de césium ; ajuster le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

Les solutions-étalons préparées contiennent 1 g de césium par litre.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Produits œnologiques sous forme liquide ou en solution

Dans une fiole jaugée de 50 ml, placer 1 ml de la solution de chlorure de césium à 5% et un volume d'échantillon tel qu'après avoir complété au volume avec de l'eau déminéralisée la concentration en potassium à mesurer est inférieure à 8 mg/l.

4.2. Produits œnologiques sous forme solide

Procéder à une minéralisation par voie sèche (reprendre les cendres par 2 ml d'acide chlorhydrique dans une fiole de 100 ml, ajouter 2 ml de chlorure de césium à 5% et compléter au volume par de l'eau déminéralisée).

Réaliser un blanc avec de l'eau déminéralisée.

5. DÉTERMINATIONS

Présenter successivement les solutions d'étalonnage.

Faire une lecture de l'absorbance pendant 10 secondes ; réaliser deux mesures.

Etablir la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en mg/l de potassium).

Présenter ensuite les échantillons, faire une lecture de l'absorbance pendant 10 secondes ; réaliser deux mesures.

Déduire la concentration en potassium dans les produits œnologiques en mg/kg.

DOSAGE DU PLOMB PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Après minéralisation de l'échantillon en milieu acide, le plomb est dosé par spectrométrie sans flamme (atomisation électro-thermique).

2. APPAREILLAGE

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2.1. Paramètres instrumentaux : (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un atomiseur à tube de graphite

- Longueur d'onde: 283,3 nm

Lampe à cathode creuse (plomb)
Largeur de fente : 0,5 nm
Intensité de lampe : 5 mA
Correction du fond continu: par effet Zeeman
Introduction à chaud des échantillons dans le four graphite par un distributeur automatique (l'eau de rinçage contient 2 gouttes de Triton par litre)
Mesure du signal : hauteur de pic
Durée de la mesure : 1 seconde
Nombre de mesures par échantillon: 2
Tube de graphite pyrolytique
Four en graphite pyrolytique contenant une plate-forme de L'Vov tantalisée (tantalisation d'une plate-forme: voir ci-dessus).
Paramètres du four

température (° C)	durée (s)	débit du gaz (l / mn)	type de gaz	lecture du signal
150	20,0	3,0	argon	non
150	35,0	3,0	argon	non
800	15,0	3,0	argon	non
800	30,0	3,0	argon	non
800	2,0	0,0	argon	non
2250	0,8	0,0	argon	oui
2250	1,0	0,0	argon	oui

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2500	1,0	1,5	argon	non
1200	9,0	3,0	argon	non
75	10,0	3,0	argon	non

2.2. Réglages de l'échantillonneur automatique (donnés à titre d'exemple)

	volumes injectés en µl		
	solution de plomb à 50 µg / l	blanc	modificateur de matrice
blanc	0	10	2
étalon N° 1	1	9	2
étalon N° 2	2	8	2
étalon N° 3	3	7	2
étalon N° 4	4	6	2
étalon N° 5	6	4	2
échantillon à doser	10	0	2

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Dihydrogénophosphate d'ammonium

3.4. Modificateur de matrice : dihydrogénophosphate d'ammonium à 6 %.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Introduire 3 g de dihydrogénophosphate d'ammonium dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

Solution mère de plomb à 1 g/l du commerce ou préparée de la manière suivante : dissoudre 1,5985 g de $Pb(NO_3)_2$ pur pour analyse dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

Solution de plomb à 10 mg / l :placer 1 ml de la solution mère de plomb à 1 g/l dans une fiole jaugée de 100 ml ; ajouter 1 ml d'acide nitrique à 65 % compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

Solution de plomb à 0,1 mg/l : placer 1 ml de la solution de plomb à 10 mg/l dans une fiole jaugée de 100 ml,

ajouter 1 ml d'acide nitrique à 65 %; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

Gamme d'étalonnage: 0, 50, 100, 150, 200, 300, µg/l de plomb

Le cycle du distributeur automatique permet d'injecter directement ces quantités de plomb sur la plate-forme à partir de la solution de plomb à 0,050 mg/l.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons liquides ou en solution doivent avoir des concentrations comprises entre 0 et 300 µg/l de plomb.

Les échantillons solides seront minéralisés par voie humide (attaque à l'acide nitrique).

Le blanc est constitué par de l'eau pure pour analyse contenant 1 % d'acide nitrique à 65 %.

5. MODE OPERATOIRE

La courbe d'étalonnage représentant les variations des absorbances en fonction des concentrations permet de calculer les teneurs en plomb des échantillons.

DOSAGE DU SELENIUM PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Après minéralisation de l'échantillon par voie humide, le sélénium est dosé par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (atomisation électro-thermique au

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

four-graphite).

2. APPAREILLAGE

2.1. Verrerie

Fioles jaugées de 50, 100 ml (classe A)
Pipettes jaugées de 1, 5 et 10 ml (classe A)
Tubes en polypropylène de 50 ml, avec bouchon à vis.

2.2. Paramètres instrumentaux (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un atomiseur à tube de graphite.
Longueur d'onde 196,0 nm
Lampe à cathode creuse (sélénium)
Largeur de fente: 1,0 nm.
Intensité de la lampe : 10 mA
Correction du fond continu par effet Zeeman
Introduction à chaud des échantillons dans le four-graphite, avec un
Distributeur automatique (eau de rinçage contenant 2 gouttes de Triton par litre).
Mesure du signal : en hauteur de pic
Durée de la mesure : 1 seconde
Nombre de mesures par échantillon : 2
Tube en graphite pyrolytique :
Four en graphite pyrolytique contenant une plate-forme de L'Vov tantalisée.
Tantalisation d'une plate-forme : voir le mode opératoire donné précédemment.
Gaz inerte : argon.
Paramètres du four : tableau I

Tableau I - Paramètres du four pour le dosage du sélénium

étape	température	durée	débit du gaz	type de gaz	lecture du signal

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

	(°C)	(s)	(l/mn)		
1	85	5	3,0	argon	non
2	95	40	3,0	argon	non
3	120	10	3,0	argon	non
4	1 000	5	3,0	argon	non
5	1 000	1	3,0	argon	non
6	1 000	2	0	argon	non
7	2 600	0,8	0	argon	oui
8	2 600	2	0	argon	oui
9	2 600	2	3,0	argon	non

2.3. Paramètres de l'échantillonneur automatique (tableau II)

(donnés à titre d'exemple)

Tableau II - Paramètres de l'échantillonneur automatique.

	volumes injectés en µl		
	solution	blanc	modificateur de matrice
blanc		17	3
étalon n°1 50 µg/l	5	12	3
étalon n°2 100 µg/l	10	7	3
étalon n°3 150 µg/l	15	2	3

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

échantillon	15	2	3

3. REACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Chlorure de palladium anhydre (59 % en Pd)

3.4. Nitrate de magnésium hexahydraté pur pour analyse

3.5. Dihydrogénophosphate d'ammonium

3.6. Modificateur de matrice : mélange de chlorure de palladium et de nitrate de magnésium (dissoudre 0,25 g de $PdCl_2$ et 0,1 g de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ dans 50 ml d'eau déminéralisée) ou dihydrogénophosphate d'ammonium à 6% (dissoudre 3 g de $NH_4H_2PO_4$ dans 50 ml d'eau déminéralisée).

3.7. Solution-mère de sélénium à 1 g/l, du commerce ou

préparée de la manière suivante : dissoudre 1,4052 g SeO_2 dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

3.8. Solution de sélénium à 10 mg/l : placer 1 ml de la solution-mère à 1 g/l dans une fiole jaugée de 100 ml ; ajouter 5 ml d'acide nitrique à 65 % ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse

3.9. Solution de sélénium à 50 µg/l : placer 0,5 ml de la solution de sélénium à 10 mg/l, 5 ml d'acide nitrique à 65 % dans une fiole jaugée de 100 ml ; compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

3.10. Gamme d'étalonnage : 0, 50, 100 et 150 µg/l de sélénium.

Le cycle du distributeur automatique permet de réaliser cet étalonnage sur la plateforme à partir de la solution de sélénium à 50 µg/l.

4. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Peser avec précision une prise d'essai de 1 à 3 g dans le tube gradué ; ajouter 5 ml d'acide nitrique à 65 %; fermer avec le bouchon à vis ; laisser 12 heures à température ambiante ;

placer le tube dans un bain d'eau à 90 °C pendant 3 heures (les bouchons sont désserrés pendant le chauffage) ; laisser refroidir ; ajuster le volume à 20 ml avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

5. DETERMINATIONS

Etablir le graphe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en µg/l de sélénium) ; déterminer la concentration en sélénium des échantillons.

Déduire la concentration en sélénium dans le minéralisat, puis dans l'échantillon en µg/kg.

DOSAGE DU SODIUM PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le sodium est dosé après minéralisation par voie sèche par spectrométrie d'absorption atomique.

Une addition d'un tampon spectral (chlorure de césium) pour éviter l'ionisation du sodium est nécessaire.

2. APPAREILLAGE

2.1. Verrerie

Fioles jaugées de 50 et 100 ml (classe A)

Pipettes jaugées de 2,0 ; 5,0 ; 10,0 ml (classe A)

Pipette automatique de 1000 µl

Vase cylindrique de 100 ml.

2.2. Paramètres instrumentaux (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

- Flamme air-acétylène oxydante (débit-air: 3,1 l/mn; débit-acétylène: 1,8 l/mn)
- Longueur d'onde : 589,0 nm
- Lampe à cathode creuse (sodium)
- Largeur de la fente : 0,2 nm
- Intensité de la lampe : 5 mA

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Pas de correction d'absorption non spécifique

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

3.3. Solution de chlorure de césium à 5 % en césium : Dissoudre 6,330 g de chlorure de césium dans 100 ml d'eau déminéralisée pure pour analyse.

3.4. Solution-mère de sodium à 1 g/l du commerce ou préparée de la

manière suivante : dissoudre

3,6968 g NaNO3 dans l'eau, ajuster à 1 l.

3.5. Solution diluée de sodium à 10 mg/l :

Placer 1 ml de la solution-mère à 1 g/l dans une fiole jaugée de 100 ml, 1 ml d'acide nitrique à 65 ,%, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

3.6. Gamme d'étalonnage 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 mg de sodium par

litre:

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, placer 0 ; 2,5 ; 5,0 ; 7,5; 10 ml de la solution diluée de sodium ; ajouter dans toutes les fioles jaugées 2 ml de la solution de chlorure de césium et ajuster le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

Les solutions-étalons préparées contiennent 1 g de césium par litre ; elles sont conservées dans des flacons en polyéthylène.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

4.1. Produits œnologiques sous forme liquide ou en solution

Dans une fiole jaugée de 50 ml, placer 1 ml de la solution de chlorure de césium à 5% et un volume d'échantillon tel qu'après avoir complété au volume avec de l'eau déminéralisée la concentration en sodium à mesurer est inférieure à 1 mg/l.

4.2. Produits œnologiques sous forme solide

Procéder à une minéralisation par voie sèche (reprendre les cendres par 2 ml d'acide chlorhydrique dans une fiole de 100 ml, ajouter 2 ml de chlorure de césium à 5% et compléter au volume par de l'eau déminéralisée).

Réaliser un blanc avec de l'eau déminéralisée.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

5. DÉTERMINATIONS

Présenter successivement les solutions d'étalonnage.

Faire une lecture de l'absorbance pendant 10 secondes ; réaliser deux mesures.

Etablir la courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en mg/l de sodium).

Présenter ensuite les échantillons ; déterminer la concentration en sodium des échantillons dilués en mg/l.

Déduire la concentration en sodium dans les produits œnologiques en mg/kg.

Les dosages en flamme air-acétylène sont réalisés manuellement.

DOSAGE DU ZINC PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

1. PRINCIPE

Le zinc est dosé directement par spectrométrie d'absorption atomique en flamme

2. APPAREILLAGE

Paramètres instrumentaux: (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

- Flamme air-acétylène oxydante
- Longueur d'onde: 213,9 nm
- Lampe à cathode creuse (zinc)
- Largeur de fente: 0,5 nm
- Intensité de la lampe : 3,5 mA

Correction de l'absorption non spécifique avec une lampe au deutérium.

3. RÉACTIFS

3.1. Eau déminéralisée pure pour analyse

3.2. Acide nitrique pur pour analyse à 65 %

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

3.3. Solution mère de zinc à 1 g/l du commerce ou préparée de la manière suivante : dissoudre 4,5497 g de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajuster à 1 l avec HNO_3 0,5 M.

3.4. Solution de zinc à 10 mg/l :

Placer 1 ml de solution mère de zinc dans une fiole jaugée de 100 ml, 1 ml d'acide nitrique (3.2) et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

3.5. Gamme d'étalonnage: 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 mg/l : placer successivement 1, 2, 3, 4, 5 ml de la solution de zinc à 10 mg/l dans 5 fioles jaugées de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons liquides ou en solution doivent avoir des concentrations comprises entre 0 et 1 mg/l de zinc.

Les échantillons solides seront minéralisés par voie sèche.

Le blanc est constitué par de l'eau pure pour analyse contenant 1 % d'acide nitrique à 65 %.

5. MODE OPERATOIRE

Passer successivement le blanc, les solutions d'étalonnage et les échantillons de produits œnologiques.

La lecture des absorbances est faite pendant 10 secondes et les mesures sont faites en double.

Les concentrations en zinc des échantillons sont obtenues à partir des valeurs des absorbances.

ANALYSES DE CONTROLE DES GAZ PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

1. PRINCIPE

Les gaz sont contrôlés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne de type "tamis moléculaire" et détection par catharomètre ou ionisation de flamme.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

2. PRÉLÈVEMENT

Utiliser au choix

- Un flacon en acier inoxydable d'échantillonnage pour gaz
- Un sac d'échantillonnage pour gaz en téflon.

3. MODE D'INJECTION

Utilisation d'une vanne à gaz non chauffée équipée d'une boucle de 250 µl.

4. SÉPARATION DES GAZ LÉGERS, H_2, O_2, N_2, CO, CH_4.

4.1. Colonne (à titre d'exemple)

Phase : Tamis moléculaire Chromosorb 101, Porapak Q
Diamètre des particules: 5 µm
Granulométrie: 80 à 100 mesh
Dimensions : Longueur: 2 m, diamètre intérieur : 2 mm.

4.2. Gaz vecteur

Helium (He), débit : 3 ml/mn

4.3. Température du four : 40 °C isotherme

4.4. Détecteur: Catharomètre, Intensité 190 µA

5. SÉPARATION DES HYDROCARBURES LÉGERS

5.1. Colonne (à titre d'exemple)

Type macrobore
Phase : apolaire, diamètre des particules : 5 µm
Longueur: 30 m, diamètre intérieur: 0,53 mm

5.2. Gaz vecteur

Nature : Helium , Débit : 3 ml/mn

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

Température du four 35 à 200 °C montée: 10 °C/mn

5.3 Détecteur : Ionisation de flamme, température 220 °C.

HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES

DOSAGE DU BENZO[a]PYRENE DANS LES CHARBONS ŒNOLOGIQUES PAR CLHP

1. PRINCIPE

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dont le benzo□a□pyrène sont extraits par l'hexane; le solvant est évaporé et le résidu est repris par le mélange méthanol-tétrahydrofuranne pour analyse en CLHP.

2. APPAREILLAGE ET REACTIFS

2.1. Réactifs et étalons

Acétonitrile pour CLHP

Hexane pour résidus de pesticides

Tétrahydrofuranne pour CLHP (THF)

Eau désionisée et microfiltrée

Benzo[a]pyrène pour HPLC.

2.2. Appareillage et conditions chromatographiques

Colonne HPLC de type octadécyle

Détecteur fluorimétrique réglé aux conditions de détection suivantes :

Longueur d'onde d'excitation : 300 nm,

Longueur d'onde d'émission : 416 nm.

Phase mobile:

Solvant A: Eau désionisée et microfiltrée

Solvant B : acétonitrile

Variations de composition du solvant

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

TEMPS en mn	% solvant A	% solvant B
0	50	50
15	20	80
40	0	100
45	50	50

Débit 1,0 ml/mn

2.3. Préparation des solutions de référence

Solution mère de benzo□a□pyrène à environ 100 mg/l dans un mélange méthanol/THF (50/50) conservée 3 ans maximum au froid.

Solution fille à environ 20 µg/l, préparée extemporanément (0,5 ml de solution mère dans 50 ml de méthanol/THF puis 1 ml de cette solution intermédiaire dans 50 ml de méthanol/THF).

2.4. Préparation des échantillons

2 g de charbon œnologique sont mélangés dans un flacon conique de 50 ml avec 30 ml d'hexane

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont extraits pendant 5 min à l'aide d'un agitateur magnétique. La phase organique récupérée par filtration est recueillie dans un ballon d'évaporateur et évaporée. L'extrait est repris par 2 ml d'un mélange méthanol/THF (1/1, v/v) et injecté.

3. RESULTATS

La teneur en benzo□a□pyrène ne doit pas excéder 1 µg/kg

REMARQUE : Il est également possible de doser le benzo[a]pyrène par chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne capillaire apolaire avec détection par spectrométrie de masse.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

DOSAGE DU 5-(HYDROXYMETHYL)FURFURAL

1. PRINCIPE

Le 5-(hydroxyméthyl)furfural (HMF) est dosé par CLHP (chromatographie liquide de partage en phase inverse)

2. APPAREILLAGE ET SOLUTIONS

2.1. Paramètres instrumentaux (à titre d'exemple)

Chromatographe en phase liquide

Ddétecteur UV / visible

Colonne : silice greffée de type octadécyle (C18), (longueur : 20 cm ; diamètre intérieur : 4,6 mm; granulométrie de la phase: 5 µm)

Phase mobile : eau déminéralisée ultra filtrée - méthanol - acide acétique (80, 10, 3 : v/v/v)

Débit: 0,5 ml/mn

Longueur d'onde de détection : 280 nm

Volume injecté : 20 µl

2.2. Préparation des solutions étalons

Solution d'HMF à 20 mg/l :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 20 mg d'HMF pesé à 0,1 mg près et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée ultra filtrée,

Introduire 10 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau déminéralisée ultra filtrée;

La solution de HMF à 20 mg/l est à préparer chaque jour.

3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons et la solution étalon de HMF sont injectés après filtration sur une membrane de 0,45 µm

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

4. MODE OPERATOIRE

La colonne chromatographique est stabilisée avec la phase mobile pendant environ 30 mn.

Déduire la concentration en HMF de l'échantillon à partir des surfaces des pics.

SUCRE DE RAISIN: DOSAGE DU SACCHAROSE PAR CLHP

1. PRINCIPE

Les échantillons dilués ou mis en solution sont analysés par chromatographie liquide haute performance : Séparation sur colonne de silice greffée NH_2 et détection à l'aide d'un réfractomètre différentiel.

2. APPAREILLAGE ET CONDITIONS ANALYTIQUES (à titre d'exemple)

2.1. Chromatographe

- Colonne de silice greffée NH2 (longueur 20 cm, diamètre intérieur 4 mm granulométrie 5 µm)
- Un système de pompage
- Un passeur d'échantillons (éventuellement)
- Microfiltres de porosité 0,45 µm
- Détecteur à réfractométrie différentielle

2.2. Conditions chromatographiques (données à titre d'exemple)

L'eau utilisée est de type désionisée et microfiltrée.

L'acétonitrile est de qualité CLHP

La composition de la phase mobile est la suivante :

- Si la colonne est neuve : acétonitrile/eau (75/25)

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

- Quand la résolution fructose - glucose commence à se dégrader, la phase mobile est alors un mélange acétonitrile/eau 80/20.

Le débit est de 1 ml/mn.

3. REACTIFS ET SOLUTIONS ETALONS

3.1. Préparation de la solution de référence

Les produits chimiques utilisés pour la préparation de la solution mère sont de qualité "pur pour analyse".

La composition de cette solution est d'environ 10 g/l de chaque sucre (fructose, glucose et saccharose).

La solution de référence est préparée tous les 15 jours (maximum) et conservée au réfrigérateur dans la fiole jaugée de préparation de 100 ml.

CENDRES SULFURIQUES

Les cendres sulfuriques résultent de la calcination au contact de l'air après attaque par l'acide sulfurique.

Porter au rouge un creuset de silice ou de platine de forme basse pendant 30 mn, laisser refroidir dans un dessiccateur à vide et tarer le creuset. Placer la prise d'essai exactement pesée dans le creuset et la mouiller avec la quantité suffisante d'acide sulfurique (R) concentré préalablement dilué par un égal volume d'eau. Chauffer jusqu'à évaporation à sec, puis au four à moufle, d'abord avec précaution puis jusqu'au rouge sans dépasser la température de 600 °C □ 25 °C. Maintenir la calcination jusqu'à disparition des particules noires, laisser refroidir, ajouter au résidu 5 gouttes d'acide sulfurique dilué au demi, puis évaporer et calciner comme précédemment jusqu'à poids constant, peser après refroidissement dans le dessiccateur.

Calculer le taux des cendres sulfuriques en les rapportant à 100 g de substance.

CENDRES TOTALES

Les cendres totales résultent de la calcination du produit au contact de l'air.

Porter au rouge un creuset de silice ou de platine de forme basse. Pendant 30 mn laisser refroidir dans un dessiccateur à vide et tarer le creuset. Disposer de façon homogène la prise d'essai exactement pesée dans le creuset. Dessécher pendant une heure à l'étuve à 100-105 °C. Incinérer au four à moufle, d'abord avec précaution pour

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003

éviter que l'échantillon ne s'enflamme, puis jusqu'au rouge à une température de 600 □ 25 °C. Maintenir la calcination jusqu'à disparition des particules noires. Pendant 30 mn laisser refroidir dans un dessiccateur à vide. Peser. Continuer la calcination jusqu'à masse constante.

Si des particules noires persistent reprenez les cendres à l'eau distillée chaude. Filtrer ces cendres sur un filtre sans cendres (porosité 10 µm). Incinérer le filtre et le résidu jusqu'à masse constante. Réunir les nouvelles cendres avec le filtrat. Evaporer l'eau. Incinérer le résidu jusqu'à masse constante.

Calculer le taux des cendres totales en les rapportant à 100 g de substance.

Exemplaire certifié conforme Paris, 19 juin 2003
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2003