RÉSOLUTION OENO 15/2002

DOSAGE DU MERCURE DANS LE VIN

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 d'introduire dans l'Annexe A du Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts, la méthode d'analyse suivante:

DOSAGE DU MERCURE DANS LE VIN PAR GENERATION DE VAPEUR ET SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE ATOMIQUE

1. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à l'analyse du mercure des vins 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 du vin : Elle est effectuée en milieu acide, en chauffant sous reflux.

La minéralisation est achevée par du permanganate de potassium.

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.

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

2.1.5. 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

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

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 de vin 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.

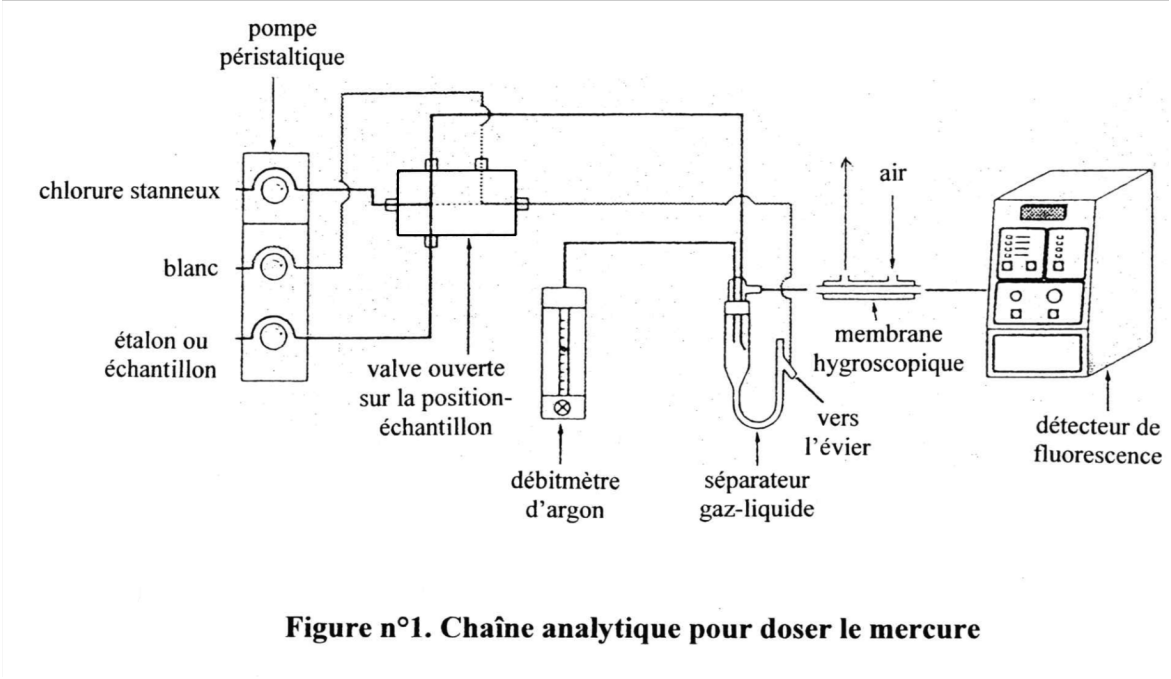


Figure n°1. Chaîne analytique pour doser le mercure

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

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

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 % (m/v):

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 II (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).H2O dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 12 % préparée à partir de mercure-métal.

3.15. Solution-étalon de mercure à 10 mg/l, placer 1 ml de la solution mère de mercure (3.14) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 5 ml d'acide nitrique (3.2), compléter au volume avec de l'eau déminéralisée (3.1)

3.16. Solution de mercure à 50 µg/l :

Placer 1 ml de la solution à 10 mg/l (3.15.) 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 :

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)

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

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 (figure n°2)

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 COURBE D'ETALONNAGE ET DES ECHANTILLONS

5.1. Courbe 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 (3.16.) 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. Préparation des échantillons (figure n°2)

Le vin est minéralisé dans un appareil en verre-pyrex composé de trois éléments réunis entre eux par des rodages sphériques : un ballon de 250 ml, une chambre de récupération des vapeurs, un réfrigérant.

Placer à l'aide d'une pipette 20 ml de vin dans le ballon à réaction de 250 ml ; assembler l'appareil de minéralisation.

Ajouter très lentement 5 ml d'acide sulfurique (3.6.) et 10 ml d'acide nitrique (3.4.) ; laisser agir une nuit.

Chauffer lentement sous reflux jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses ; laisser

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

refroidir.
Récupérer les vapeurs condensées dans le ballon à réaction.
Rincer le dispositif avec de l'eau déminéralisée.
Transvaser le contenu du ballon à réaction dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter la solution de 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.

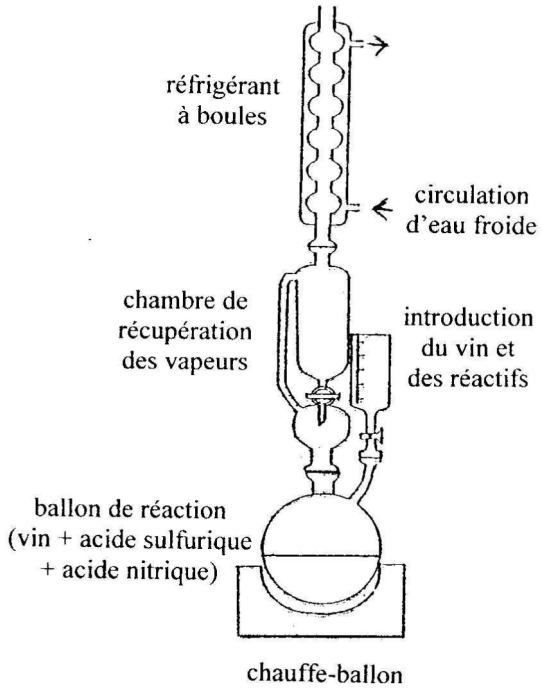


Figure n°2. Appareil de minéralisation du vin

6. MODE OPERATOIRE

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

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 µg/l. Déduire la concentration en mercure du vin en µg/l en tenant compte de la dilution 1/5.

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. Suivant les séries analytiques, le matériau de référence est un vin rouge, ou un vin blanc sec ou un vin blanc doux.

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).

Le calcul de l'incertitude, réalisé à partir des cartes de contrôle, a donné pour le vin rouge de référence : 3,4 +/- 0,8 µg/l et pour le vin blanc sec de référence : 2,8 +/- 0,9 µg/l.

9. BIBLIOGRAPHIE

Exemplaire certifié conforme Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002

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 Bratislava, 28 juin 2002
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2002