RESOLUTION OENO 67/2000

XVI. VINAIGRES DE VIN – DETERMINATION DE LA TENEUR EN PLOMB

1. Introduction

Ainsi que pour les autres métaux, la présence de plomb dans les vinaigres a comme origine principale la contamination par les matériaux en contact, et bien sûr le plomb du vin duquel le vinaigre est issu.

2. Principe

Le plomb est dosé directement dans le vinaigre par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme (atomisation électro-thermique).

3. Réactifs

3.1. Eau déminéralisée ultra-pure par exemple : prépurificateur par osmose inverse; filtre éliminant toutes les particules supérieures à 0,22 □m ; contrôle de la résistivité de l'eau purifiée (18,2 M□).

3.2. Acide nitrique à 65%: acide de qualité supérieure.

3.3. Dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$).

3.4. Solution-étalon de plomb à 1 g/l, prête à l'emploi.

3.5. Poudre de tantale métal: pureté □ 99,7%.

3.6. Acide fluorhydrique.

3.7. Acide oxalique déshydraté.

3.8. Eau oxygénée à 30% (v/v).

4. Matériel

Matériel de laboratoire d'usage courant, y compris:

4.1. Spectrophotomètre d' absorption atomique.

4.2. Lampe à cathode creuse au plomb.

4.3. Fioles jaugées de 50 et 100 ml (classe A).

4.4. Pipettes jaugées (classe A).

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

La décontamination de la verrerie utilisée devra être faite par rinçage à l'eau déminéralisée, trempage d'au moins 24 h dans un bac d'acide nitrique à 5% et rinçage deux fois à l'eau déminéralisée.

5. Préparation de l'échantillon

Homogénéiser l'échantillon par agitation et filtrer si nécessaire.

6. Technique (donnée à titre d'exemple pour un type d'appareillage particulier)

6.1. Paramètres instrumentaux (spectrométrie d'absorption atomique)

6.1.1. Longueur d'onde: 283,3 nm.

6.1.2. Largeur de la fente: 0,5 nm.

6.1.3. Intensité de la lampe à cathode creuse: 5 mA.

6.1.4. Correction du fond continu: par effet Zeeman.

6.1.5. Introduction à chaud des étalons et des échantillons dans le four-graphite avec un distributeur automatique (1 goutte de Triton dans 500 ml d'eau de rinçage).

6.1.6. Mesure du signal: en hauteur de pic.

6.1.7. Durée de la mesure: 1 s.

6.1.8. Nombre de mesures par étalon ou échantillon: 2.

6.2. Tube de graphite pyrolitique

6.2.1. Four en graphite pyrolitique contenant une plateforme de L'Vov tantalisée.

6.2.2. Tantalisation d'une plateforme: la plateforme est déposée à l'intérieur d'un tube en graphite ou en graphite pyrolitique 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 plateforme à l'aide du distributeur automatique d'échantillons. Le cycle des températures est fixé selon le programme suivant: séchage à 100 °C pendant 40 s, minéralisation à 900 °C pendant 60 s, atomisation à 2 600 °C pendant 2,5 s. L'argon est utilisé comme gaz inerte.

6.2.3. Paramètres du four: selon le Tableau I.

L'atomisation du plomb se fait sans étape de minéralisation.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

6.3. Préparation des solutions

6.3.1. Solution de tantale à 6%: placer 3 g de poudre de tantale (3.5) dans un vase cylindrique en téflon de 100 ml; ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique (3.6) dilué (1+1), 3 g d'acide oxalique déshydraté (3.7) et 0,5 ml d'eau ogygénée à 30% (3.8); chauffer l'ensemble avec précaution pour dissoudre le métal; ajouter de l'eau oxygénée lorsque la réaction se ralentit; quand la dissolution est complète, ajouter 4 g d'acide oxalique (3.7) et

Tabeau I. Paramètres du four

Température (°C)	durée (s)	débit du gaz (ml/min)	type de gaz	Lecture du signal
150	10,0	3,0	argon	non
150	35,0	3,0	argon	non
150	1,5	0	argon	non
2 250	1,1	0	argon	oui
2 250	1,5	0	argon	oui
2 600	1,5	3,0	argon	non
1 250	10,0	3,0	argon	non
75	10,0	3,0	argon	non

approximativement 30 ml d'eau déminéralisée (3.1); dissoudre l'acide; porter la solution à 50 ml; cette solution est stockée dans un flacon en matière plastique.

6.3.2. Modificateur de matrice ($NH_4H_2PO_4$ à 6%): introduire 3 g de dihydrogénophosphate d'ammonium (3.3) dans une fiole jaugée de 50 mL; dissoudre et porter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée (3.1).

6.3.3. Solution de plomb à 10 mg/l: placer 1 ml de la solution de plomb à 1 g/l (3.4) dans une fiole jaugée de 100 ml; ajouter 1 ml d'acide nitrique (3.2); porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (3.1). Cette solution, en flacon de polypropylène, se conserve 1

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

mois à +4 °C.

6.3.4. Solution de plomb à 0,1mg/l (100 µg/L): Placer 1 ml de la solution de plomb à 10 mg/l (6.3) dans une fiole jaugée de 100 ml; ajouter 1 ml d'acide nitrique (3.2); porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (3.1). Cette solution, en flacon de polypropylène, se conserve 2 jours à +4 °C.

6.3.5. Gamme d'étalonnage: le cycle du distributeur automatique permet de réaliser des étalons à partir de la solution de plomb à 100 µg/l (Tableau II). Les étalons de plomb ainsi préparés correspondent aux concentrations finales suivantes: 0; 16,6; 33,3; 50,0 et 66,6 µg de plomb par litre.

6.4. Mode Opératoire

6.4.1. Aucune préparation des échantillons n'est nécessaire; les échantillons sont placés directement dans les godets du passeur automatique. Le blanc analytique est constitué par de l'eau déminéralisée contenant 1% d'acide nitrique (3.2).

Tableau II. Paramètres de l'echantillonneur automatique

	volumes injectés en µL		
	solution à 100 µg/L	blanc	modificateur de matrice
Blanc		5	1
Etalon n°1	1	4	1
Etalon n°2	2	3	1
Etalon n°3	3	2	1
Etalon n°4	4	1	1
échantillon de vinaigre	2	3	1

6.4.2. Déterminations : le logiciel du spectrophotomètre établit le graphe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration en plomb des étalons); il donne la concentration en plomb des échantillons (6.4.1) en µg/l.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

6.4.3. Expression des résultats: Déduire la concentration en plomb du vinaigre en multipliant par 3 le résultat donné par le logiciel de l'appareil (2 µl d'échantillon injectés dans le four pour un volume final de 6 µl). Tenir compte d'une éventuelle dilution du vinaigre. Le résultat est exprimé en microgrammes de plomb par litre de vinaigre.

7. Limites de détection et de quantification

7.1. Limite de détection : elle est déterminée sur une série de 20 résultats du blanc analytique et elle est égale à 3 écarts-types.

7.2. Limite de quantification: elle est égale à 3 fois la limite de détection.

8. Contrôle de qualité interne

8.1. Matériau de référence: le contrôle qualité interne utilise un échantillon de vinaigre dont ont connaît avec certitude la teneur en plomb.

8.2. Modalité d'utilisation du contrôle qualité interne: le plomb du matériau de réference est dosé directement après la calibration. Si la valeur trouvée reste dans une fourchette acceptable donnée (moyenne +/- 15%), l'analyse se poursuit. Dans le cas contraire, on doit recalibrer l'appareil. Un échantillon de contrôle qualité interne est placé tous les 5 godets.

8.3. Dosages au four-graphite: certains spectrophotomètres possèdent un logiciel qui automatise le contrôle qualité interne. La calibration est réalisée avec 5 étalons, blanc compris.

8.4. Carte de contrôle: une carte de contrôle est établie pour le matériau de référence utilisé. Les limites d'avertissement sont égales à $+/- 1{,}96.S_R$ et les limites de contrôle à $+/- 2{,}58.S_R$.

9. Bibliographie

1. CEE, 1990. Méthode de dosage du plomb dans le vin, *Journal Officiel des Communautés Européennes* 2676/90, 3 octobre 1990 : 152 - 153.

2. Teissedre P.L., Brun S., Médina B., 1992. Dosage du plomb dans les vins / Proposition des modifications à la méthode du Recueil. *Feuillet Vert de l'OIV* nº928.

3. Varian, 1988. *Analytical methods for graphite tube atomizers*.

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET

© OIV 2000

4. Zatka V., 1978. Tantalum treated graphit atomizer tubes for atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry*, **50** (3).

© OIV 2000

Exemplaire certifié conforme Paris, 23 juin 2000
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Georges DUTRUC-ROSSET