RESOLUTION OENO 68/2000

XVII. VINAIGRES DE VIN – DETERMINATION DE LA TENEUR EN MERCURE (Méthode des vapeurs froides)

1. Principe

Minéralisation du vinaigre: elle est effectuée en milieu acide, en chauffant sous reflux ; la minéralisation est achevée par du permanganate de potassium.

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

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

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

Dosage du mercure à l'état de vapeur monoatomique par spectrométrie d'absorption atomique.

2. Réactifs

2.1. Eau déminéralisée ultra-pure de résistivité 18,2 M□

2.2. Acide nitrique de haute pureté à 65 %

2.3. Acide sulfurique □20 = 1,84 g/ml.

2.4. Solution d'acide nitrique 5,6 M : introduire à l'éprouvette 100 ml d'acide nitrique (2.2.) dans une fiole jaugée de 250 ml; porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (2.1.).

2.5. Solution d'acide sulfurique 9 M : introduire à l'éprouvette 100 ml d'acide sulfurique (2.3.) dans une fiole jaugée de 200 ml; après refroidissement, porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (2.1.).

2.6. Permanganate de potassium

2.7. Solution de permanganate de potassium à 5 % : dissoudre 10 g de $KMnO_4$ (2.6) dans un vase cylindrique de 100 ml avec de l'eau déminéralisée (2.1.) ; transvaser dans une fiole jaugée de 200 ml et compléter au volume.

2.8. Chlorhydrate d'hydroxylamine

2.9. Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 1,5% : dissoudre 1,5 g de NH_4OCl (2.8.) dans un vase cylindrique de l00 ml avec de l'eau déminéralisée (2.1.); transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume.

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

© OIV 2000

2.10 Chlorure d'étain (II).

2.11 Solution de chlorure d'étain:

2.11.1. Méthode des vapeurs froides en circuit fermé:

* Solution de chlorure d'étain (II) à 10%: dissoudre 5 g de $SnCl_2$ .2 H_2O (2.10) dans un vase cylindrique de 100 ml en présence de 5 ml de H_2SO_4 (2.5.) dans de l'eau déminéralisée (2.1.); transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml.

2.11.2. Méthode des vapeurs froides en flux continu:

* $SnCl_2$ 25% dans HCl 20 %: pour préparer cette solution de chlorure d'étain (II), ajouter directement l'acide chlorhydrique concentré sur le chlorure d'étain (II) solide et chauffer le mélange sur une plaque chauffante pour obtenir la dissolution avant d'ajouter l'eau déminéralisée.

2.12. Solution-mère de mercure à 1 g/L

2.13. Solution de mercure à 10 mg/L: placer 1 ml de la solution-mère (2.12) dans une fiole jaugée de 100 ml; porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (2.1.).

2.14. Solution de mercure à 0,1 mg/L (ou 100 □g/L): placer 1 ml de la solution diluée (2.13.) dans une fiole jaugée de 100 ml; porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée (2.1.).

3. Matériel

3.1. Verrerie :

3.1.1. Fioles jaugées de 50, 100, 200, 250 ml (classe A).

3.1.2. Pipettes jaugées de 1, 2, 3, 4, 5, 20, 50 ml (classe A).

3.1.3. Pipettes graduées de 5, 10 ml (classe A).

3.1.4. Eprouvette graduée de 100 ml

3.1.5. Vase cylindrique de 100 ml

3.2. *Système de circulation des vapeurs de mercure en circuit fermé*:

3.2.1. Tube à réaction

3.2.2. Echantillon minéralisé

3.2.3. Chlorure d'étain (II)

3.2.4. Compresseur d'air

3.2.5. Piège à mercure ($KMnO_4$)

3.2.6. Cellule d'absorption

3.2.7. Desséchant ($CaCl_2$)

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

© OIV 2000

3.3. *Système de circulation des vapeurs de mercure en flux continu* :

3.3.1. Argon

3.3.2. Contrôleur du flux

3.3.3. Réducteur: $SnCl_2$ 25 % dans HCI 20 %

3.3.4. Eau déminéralisée

3.3.5. Echantillon minéralisé

3.3.6. Pompe péristaltique

3.3.7. Mélange des réactifs

3.3.8. Vers l'évier

3.3.9. Séparateur gaz / liquide

3.3.10. Vers le spectrophotomètre

3.4. *Spectrophotomètre d'absorption atomique*

3.4.1. Longueur d'onde: 253,3 nm

3.4.2. Largeur de la fente: 0,5 nm

3.4.3. Intensité de la lampe: 2,5 mA

3.4.4. Correction du fond continu avec une lampe au deutérium

4. Préparation des échantillons

4.1. Minéralisation des vinaigres:

Elle est réalisée 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 surmontée d'un réfrigérant.

4.1.1. Circulation d 'eau

4.1.2. Réfrigérant à boules

4.1.3. Reflux

4.1.4. Chauffe-ballon

4.1.5. Vinaigre + H_2SO_4 + HNO_3

Placer à la pipette 20 ml de vinaigre dans un ballon de 250 ml; assembler l'appareil de minéralisation. Ajouter très lentement 5 ml de H_2SO_4 (2.3.) et 10 ml de HNO_3 (2.4.). Chauffer lentement sous reflux. Récupérer les vapeurs condensées dans le ballon à réaction. Laisser refroidir; rincer le dispositif avec de l'eau déminéralisée (2.1.). Ajouter du $KMnO_4$ (2.7.) jusqu'à persistance de la coloration. Solubiliser le précipité de MnO_2

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

© OIV 2000

avec NH_4OCl (2.9.). Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml et porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée. Faire un blanc sans vinaigre.

5. Déterminations

5.1. Gamme d'étalonnage

5.1.1. Méthode des vapeurs froides en circuit fermé:

Gamme d'étalonnage: 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 µg de mercure.

Placer successivement 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml de la solution de mercure à 100 µg/L (2.14.) dans le tube à réaction; ajouter deux gouttes de $KMnO_4$ (2.7.), 2,5 ml de HNO_3 (2.4.), 2,5 ml de H_2SO_4 (2.5.) et 2,5 ml de NH_4OCl (2.9.); compléter à un volume constant (70 ml) avec de l'eau déminéralisée (2.1.).

Ajouter 2,5 ml de $SnCl_2$ (2.11.); mettre immédiatement en marche le dispositif de barbotage. Relever les densités optiques maximales. Puis piéger le mercure dans $KMnO_4$ (2.7.).

5.1.2. Méthode des vapeurs froides en flux continu:

Gamme d'étalonnage : 0; 2,5; 5; 10 µg/l de mercure.

Introduire dans 4 fioles jaugées de l00 ml: 0; 2,5; 5; 10 ml de la solution diluée de mercure (2.14.) à 100 µg/l; porter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée. La pompe péristaltique aspire le réducteur ($SnCl_2$ 25% dans HCl 20 %), l'eau déminéralisée et l'étalon.

5.2. Echantillons :

5.2.1. Méthode des vapeurs froides en circuit fermé:

Transvaser à la pipette 50 ml de l'échantillon minéralisé dans le tube à réaction. Ajuster au volume constant de 70 ml avec de l'eau déminéralisée (2.1.). Ajouter 2,5 ml de $SnCl_2$ (2.11.); mettre immédiatement en marche le dispositif de barbotage. Relever la densité optique maximale. Puis, piéger le mercure dans le permanganate (2.7.).

5.2.2. Méthode des vapeurs froides en flux continu :

L'échantillon minéralisé est aspiré par la pompe péristaltique en même temps que le chlorure d'étain (II) et l'eau.

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

© OIV 2000

5.3. Résultats:

5.3.1. Méthode des vapeurs froides en circuit fermé:

50 ml d'échantillon minéralisé correspondent à 10 ml de vinaigre.

II faut donc multiplier par 100 la concentration donnée par le logiciel de l'appareil pour avoir la teneur en mercure du vinaigre en µg/L.

5.3.2. Méthode des vapeurs froides en flux continu:

20 ml de vinaigre minéralisé sont recueillis dans une fiole jaugée de 100 ml. Le logiciel de l'appareil donne le résultat en µg/l; donc, pour avoir la teneur en mercure du vinaigre en µg/l, il faut multiplier ce résultat par 5.

6. Contrôle de qualité

Le contrôle de qualité est effectué en plaçant un échantillon de contrôle de qualité interne de façon régulière tous les dix échantillons, ou au maximum un après la gamme-étalon, un au milieu de la série et un à la fin des dosages.

Une tolérance de deux écarts-types par rapport à la valeur connue est acceptée.

7. Bibliographie

1. CayroI M. et Brun S., 1973. Sur le dosage du mercure, *Ann. Fats. Exp. Chim.*, **66** (709): 135-142.
2. Varian, 1986. *Spectra AA-I0/20. Operation Manual*.
3. Varian, 1994. Instruments at Work, Vapor Generation Accessory VGA-77

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

© OIV 2000