RESOLUTION OENO 2/96

MOUILLAGE : UNE METHODE DE DETECTION

DETERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE $^{18}O/^{16}/O$ DE L'EAU DES VINS

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, la méthode suivante :

Détermination du rapport isotopique 180/160 de l'eau des vins - Description de la méthode et étude inter-laboratoire -

I. Description de la méthode

1. Objet de la méthode :

La présente méthode a pour but de mesurer le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ d'eaux de différentes origines. Le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ peut s'exprimer en déviation □‰ par rapport à la valeur du rapport isotopique de la référence internationale V.SMOW :

$$\delta_i[\%] = \left[\frac{R_i}{R_{SMOW}} - 1\right] \times 1000$$

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

2. Principe :

Le rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ est déterminé par spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI) à partir des courants ioniques m/z 46 ($^{12}C^{16}O^{18}O$) et m/z 44 ($^{12}C^{16}O_2$) produits par le dioxyde de carbone obtenu après échange avec l'eau du vin selon la réaction :

- $C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons C^{16}O^{18}O + H_2{}^{16}O$

Le dioxyde de carbone de la phase gazeuse est utilisé pour l'analyse.

3. Réactifs :

- Dioxyde de carbone pour analyse
- SMOW (Standard Mean Ocean Water)
- GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)
- SLAP (Standard Light Arctic Precipitation)
- Eau de référence propre au laboratoire soigneusement étalonnée par rapport aux échantillons de référence de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique à Vienne (IAEA).

4. Equipement de laboratoire :

- Spectromètre de masse de rapports isotopiques avec une répétabilité interne de 0,05 ‰.
- Triple collecteur pour enregistrement simultané des ions m/z 44, 45 et 46 ou, à défaut, double collecteur pour la mesure des ions m/z 44 et 46.
- Système thermostaté (± 0,5 °C) pour réaliser l'équilibration entre CO_2 et l'eau du vin.
- Pompe à vide pouvant atteindre une pression interne de 0,13 Pa.

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

- Fioles pour échantillon ayant un volume de 15 ml et un tube capillaire annexe d'un diamètre intérieur de l'ordre de 0,015 mm.
- Pipette Eppendorf avec cône en plastique jetable.

5. Déterminations expérimentales :

5.1. Méthode manuelle :

Mode opératoire de la méthode d'équilibrage

Introduction de l'échantillon

- * Prendre la pipette Eppendorf à volume fixe de 1.5 ml, adapter un cône et pipetter le liquide à analyser pour l'introduire dans un ballon. Ensuite, disposer de la graisse de silicones autour du col du ballon et adapter le ballon à la vanne en vérifiant que celle-ci est bien fermée.
- * Répéter l'opération pour chaque ballon de la rampe de travail en introduisant l'eau de référence du laboratoire dans un des ballons.

Dégazage de la rampe

Les deux rampes sont refroidies à l'azote liquide puis on purge tout le système jusqu'à 0.1 mm Hg en ouvrant les vannes.

On referme ensuite les vannes et on laisse l'ensemble se réchauffer. Le cycle de dégazage est répété jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation de pression.

Equilibrage de l'eau et du CO_2

On refroidit la rampe de travail à -70°C (mélange d'azote liquide et d'alcool) pour geler l'eau et on met l'ensemble sous vide. Après stabilisation du vide, on isole la rampe au moyen de la vanne et on purge le système d'introduction du CO_2. On introduit le CO_2 gazeux dans la rampe de travail et après l'avoir isolée du reste du système, on introduit la rampe dans le bain thermostaté à 25°C (±0,5°C) pendant 12h (une nuit). Pour optimiser le temps nécessaire à l'équilibration, il est conseillé de préparer les échantillons en fin de journée et de laisser l'équilibre s'établir pendant la nuit.

Transfert du CO_2 échangé dans les cellules de mesure

Un porte échantillon supportant autant de cellules de mesure que de ballons contenant du CO_2 échangé, est adapté sur la ligne à vide à côté de la rampe de travail.

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Les cellules vides sont soigneusement purgées et les gaz échangés contenus dans les ballons sont successivement transférés dans les cellules de mesures refroidies à l'azote liquide. On laisse ensuite les cellules de mesure se réchauffer à température ambiante.

5.2. Utilisation d'un appareillage d'échange automatique :

Afin de réaliser l'équilibration, les fioles à échantillons sont remplies, soit avec 2 ml de vin ou 2 ml d'eau (référence de travail du laboratoire) et refroidies à -18 °C. Les porte-échantillons contenant les produits gelés sont adaptés au système d'équilibration et après avoir réalisé le vide dans le système, le dioxyde de carbone est introduit sous une pression de 800 hPa.

L'équilibre est atteint à une température de 22 ± 0,5°C après une période minimum de 5h et sous agitation modérée. Puisque la durée d'équilibration dépend de la géométrie de la fiole, la durée optimum doit être déterminée au préalable pour le système utilisé.

Le dioxyde de carbone contenu dans les fioles est ensuite transféré dans la chambre d'introduction du spectromètre de masse par un tube capillaire et la mesure est effectuée selon un protocole propre à chaque type d'appareillage.

6. Calcul et expression des résultats :

La différence relative □‘ du rapport des intensités des ions m/z 46 et 44 (I_{46}/I_{44}) entre l'échantillon et la référence est exprimée en ‰ au moyen de la relation suivante:

$$\delta échantillon = \left[\frac{(I_{46}/I_{44})échantillon}{(I_{46}/I_{44})référence} - 1\right] \times 1000$$

La teneur en ^{18}O de l'échantillon par rapport à la référence V.SMOW sur l'échelle V. SMOW-SLAP, est donnée par la relation :

$$\delta'_{18O} = \left[\frac{\delta'_{échantillon} - \delta'_{SMOW}}{\delta'_{SMOW} - \delta'_{SLAP}}\right] \times 55{,}5$$

La valeur acceptée pour l'eau du SLAP est égale à -55,5 ‰ par rapport au V.SMOW.

Le rapport isotopique de la référence doit être déterminé après chaque série de 10 mesures sur des échantillons inconnus.

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

7. Fidélité :

- La répétabilité (r) est égale à 0,24‰
- La reproductibilité (R)est égale à 0,50 ‰.

Références Bibliographiques

1. **Moussa I.**

OIV, FV n°915, (1992), 1937/130592
Recherche du mouillage dans les vins par spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI).

2. **Martin G.J., Zhang B.L., Day M. and Lees M.**

OIV, F.V., n°917, (1993), 1953/220792
Authentification des vins et des produits de la vigne par utilisation conjointe des analyses élémentaire et isotopique.

3. **Zhang B.L., F. Fourel, N. Naulet et G.J. Martin**

OIV, F.V. n° 918, (1992), 1954/220792
Influence de l'expérimentation et du traitement de l'échantillon sur la précision et la justesse des mesures des rapports isotopiques (D/H) et ($^{18}O/^{16}O$).

4. **Förstel H.**

OIV, FV n° 919, (1992), 1955/220792

Projet de description d'une méthode : variation naturelle du rapport des isotopes ^{16}O et ^{18}O dans l'eau comme méthode d'analyse physique du vin en vue du contrôle de l'origine et de l'addition d'eau.

5. **Martin G.J., Förstel H., Moussa I.**

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

OIV, FV n° 1006, (1995), 2268/240595

La recherche du mouillage des vins par analyse isotopique ^{2}H et ^{18}O.

6. **Martin G.J.**

OIV, FV n° 1018, (1996), 2325/300196

Recherche du mouillage des vins par la mesure de la teneur en ^{18}O de l'eau des vins.

7. **Martin G.J. et Lees M.**

OIV, FV n° 1019, 2326/300196
Détection de l'enrichissement des vins par concentration des moûts au moyen de l'analyse isotopique ^{2}H et ^{18}O de l'eau des vins.

8. **Craig H., 1957**

Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide.
Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 133-149

9. **Craig H., 1965**

Isotopic variations in meteoric waters.
Science, 133, 1702-1703

10. **Gonfiantini R., 1978**

Standards for stable isotope measurements in natural compounds.
Nature, 271, 534-536

11. **Guidelines for Collaborative Study Procedures,**

1989, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72, 694-704.

12. **Pearson E.S. and Hartley H.O., 1976**

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Biometrika Tables for Statisticians, 3d ed. Cambridge University Press, Vol. 1 Ch.16.

13. SLAP

Standard Light Antartic Precipitation
Disponible à l'Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne, Autriche

14. V.SMOW

Vienna Standard Mean Ocean Water
Disponible à l'Agence Internationale de l'Energie Atomique, Vienne, Autriche

ANNEXE

A ne pas publier dans le Recueil mais sera publié dans le Bulletin de lO.I.V.

II. Etude collaborative inter-laboratoire :

1. Participants :

L'étude inter-laboratoire a été réalisée avec la participation de 14 laboratoires d'Allemagne, France, Italie, Pays-Bas, Royaume-Uni et Suisse.

2. Echantillons :

Echantillons 1 et 2 : Eau du robinet locale (2 échantillons identiques)
Echantillon

- 3: Vin blanc A
- 4 : Vin rouge B + 20% d'eau
- 5 : Vin rouge
- 6 : Vin blanc A + 3% d'eau
- 7 : Vin blanc A + 7% d'eau
- 8 : Vin rouge B + 5% d'eaU

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

- 9 : Vin rouge B + 10% d'ea
- 10 : Vin blanc A + 15% d'eau

3. Nombre de répétitions :

3 déterminations ont été réalisées sur chaque échantillon.

4. Evaluation statistique des résultats correspondant à la norme ISO 5725 : 1986 :

4.1. Test de la variance maximum :

Le test de Cochran est utilisé pour déterminer si la variance des mesures d'un laboratoire est significativement plus grande que celle des autres laboratoires.

4.2. Test sur la moyenne :

Le test de Dixon à deux ailes permet de vérifier si la plus faible ou la plus forte moyenne peut être considérée comme aberrante.

5. Résultats :

Les résultats sont indiqués dans les tableaux ci-après. Les laboratoires 8, 11 et 12 ont fait apparaître plusieurs valeurs aberrantes et ont été exclus du calcul de la répétabilité r et de la reproductibilité R.

ECHANTILLON 1

Lab. N°	1	2	3	n	¤	s	s^2
1	-8,29	-8,33	-8,36	3	-8,324	0,0356	0,0013
2	-7,96	-7,67	-7,82	3	-7,817	0,1465	0,0215
*3	-8,64	-8,24	-8,76	3	-8,546	0,2697	0,0727
4	-8,29	-8,22	-8,30	3	-8,270	0,0436	0,0019

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

5	-8,27	-8,13	-8,26	3	-8,220	0,0781	0,0061
6	-8,20	-8,21	-8,23	3	-8,213	0,0153	0,0002
7	-8,25	-8,23	-8,30	3	-8,260	0,0361	0,0013
*8	-8,61	-8,47	-8,52	3	-8,531	0,0726	0,0053
9	-8,29	-8,29	-8,31	3	-8,295	0,0103	0,0001
10	-8,25	-8,24	-8,40	3	-8,297	0,0856	0,0073
*11	-9,12	-9,19	-9,40	3	-9,237	0,1457	0,0212
*12	-7,64	-7,82	-7,97	3	-7,810	0,1652	0,0273
13	-7,96	-8,06	-7,97	3	-7,999	0,0541	0,0029
14	-8,30	-8,20	-8,30	3	-8,267	0,0577	0,0033

□ = -8,2°/$_{00}$

s_r = 0,068°/$_{00}$

r = 0,19°/$_{00}$

s_R = 0,171 °/$_{00}$

R = 0,48°/$_{00}$

ECHANTILLON 2

Lab. N°	**1**	**2**	**3**	**n**	**□**	**s**	**s^2**
1	-8,37	-8,33	-8,38	3	-8,359	0,0257	0,0007
2	-7,85	-8,16	-8,08	3	-8,032	0,1600	0,0256
3	-8,29	-7,96	-8,30	3	-8,184	0,1943	0,0378

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

4	-8,34	-8,30	-8,28	3	-8,307	0,0306	0,0009
5	-8,26	-8,19	-8,22	3	-8,223	0,0351	0,0012
6	-8,34	-8,26	-8,31	3	-8,303	0,0404	0,0016
7	-8,22	-8,29	-8,29	3	-8,267	0,0404	0,0016
*8	-8,35	-8,59	-8,51	3	-8,485	0,1246	0,0155
9	-8,29	-8,30	-8,16	3	-8,252	0,0766	0,0059
*10	-8,27	-8,28	-8,03	3	-8,196	0,1412	0,0199
*11	-9,13	-9,31	-9,26	3	-9,233	0,0929	0,0086
12	-7,57	-7,90	-8,30	3	-7,923	0,3656	0,1336
13	-7,97	-8,07	-7,98	3	-8,002	0,0544	0,0030
14	-8,20	-8,30	-8,30	3	-8,267	0,0577	0,0033

□ = -8,22°/$_{00}$

s_r = 0,096°/$_{00}$

r = 0,27°/$_{00}$

s_R = 0,136°/$_{00}$

R = 0,38°/$_{00}$

ECHANTILLON 3

Lab. N°	**1**	**2**	**3**	**n**	**□**	**s**	**s^2**
1	-1,69	-1,61	-1,56	3	-1,622	0,0661	0,0044
2	-1,49	-1,30	-1,51	3	-1,433	0,1175	0,0138

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

3	-1,78	-1,69	-1,55	3	-1,674	0,1120	0,0125
4	-1,52	-1,49	-1,41	3	-1,473	0,0569	0,0032
5	-1,47	-1,43	-1,48	3	-1,460	0,0265	0,0007
6	-1,33	-1,26	-1,22	3	-1,270	0,0557	0,0031
7	-1,72	-1,76	-1,71	3	-1,730	0,0265	0,0007
*8	-1,98	-1,87	-1,53	3	-1,791	0,2336	0,0546
9	-1,54	-1,54	-1,45	3	-1,510	0,0557	0,0031
10	-1,64	-1,60	-1,60	3	-1,612	0,0269	0,0007
*11	-3,64	-2,74	-3,12	3	-3,167	0,4518	0,2041
*12	-1,50	-1,95	-2,13	3	-1,860	0,3245	0,1053
13	-1,33	-1;40	-1,36	3	-1,362	0,0384	0,0015
14	-1,80	-1,80	-1,70	3	-1,767	0,0577	0,0033

□ = -1,54°/$_{00}$

s_r = 0,065°/$_{00}$

r = 0,18°/$_{00}$

s_R = 0,165°/$_{00}$

R = 0,46°/$_{00}$

ECHANTILLON 4

Lab. N°	**1**	**2**	**3**	**n**	**□**	**s**	**s^2**
1	3,37	3,51	3,29	3	3,388	0,1077	0,0116

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

2	3,82	3,64	4,07	3	3,845	0,2185	0,0477
3	3,67	3,98	3,92	3	3,856	0,1627	0,0265
4	3,59	3,64	3,63	3	3,620	0,0265	0,0007
5	3,71	3,78	3,74	3	3,743	0,0351	0,0012
6	3,46	3,33	3,37	3	3,387	0,0666	0,0044
7	3,30	3,36	3,42	3	3,360	0,0600	0,0036
*8	3,18	3,29	3,22	3	3,231	0,0564	0,0032
9	3,51	3,54	3,56	3	3,538	0,0260	0,0007
10	3,57	3,39	3,61	3	3,523	0,1149	0,0132
*11	2,00	1,93	2,07	3	2,000	0,0700	0,0049
*12	2,69	2,76	2,60	3	2,683	0,0802	0,0064
13	3,80	3,63	3,78	3	3,739	0,0918	0,0084
14	3,50	3,40	3,40	3	3,433	0,0577	0,0033

□ = 3,59°/$_{00}$

s_r = 0,106°/$_{00}$

r = 0,30°/$_{00}$

s_R = 0,205°/$_{00}$

R = 0,57°/$_{00}$

ECHANTILLON 5

Lab. N°	**1**	**2**	**3**	**n**	**□**	**s**	**s^2**

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

1	6,60	6,72	6,59	3	6,635	0,0748	0,0056
2	7,18	7,04	7,33	3	7,179	0,1445	0,0209
3	6,98	7,18	6,80	3	6,986	0,1895	0,0359
4	7,00	7,03	7,08	3	7,037	0,0404	0,0016
5	7,05	7,11	7,09	3	7,083	0,0306	0,0009
6	6,69	6,70	6,63	3	6,673	0,0379	0,0014
7	6,48	6,60	6,55	3	6,543	0,0603	0,0036
*8	6,57	6,61	6,49	3	6,553	0,0616	0,0038
9	6,96	6,92	6,90	3	6,925	0,0295	0,0009
10	6,87	6,74	6,84	3	6,816	0,0690	0,0048
*11	5,06	4,76	5,24	3	5,020	0,2425	0,0588
*12	5,87	5,61	5,29	3	5,590	0,2905	0,0844
13	7,04	6,88	6,99	3	6,970	0,0841	0,0071
14	6,90	6,60	6,70	3	6,733	0,1528	0,0233

$\square = 6{,}87°/_{00}$

$s_r = 0{,}098°/_{00}$

$r = 0{,}27°/_{00}$

$s_R = 0{,}220°/_{00}$

$R = 0{,}62°/_{00}$

ECHANTILLON 6

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Lab. N°	1	2	3	n	□	s	s^2
1	-1,87	-1,79	-1,84	3	-1,831	0,0407	0,0017
2	-1,67	-1,50	-1,41	3	-1,525	0,1293	0,0167
3	-1,75	-1,68	-1,86	3	-1,762	0,0905	0,0082
4	-1,84	-1,80	-1,76	3	-1,800	0,0400	0,0016
5	-1,65	-1,65	-1,75	3	-1,683	0,0577	0,0033
6	-1,70	-1,74	-1,64	3	-1,693	0,0503	0,0025
7	-1,93	-1,85	-1,96	3	-1,913	0,0569	0,0032
*8	-3,58	-3,45	-3,11	3	-3,380	0,2449	0,0600
9	-1,84	-1,77	-1,83	3	-1,812	0,0332	0,0011
10	-1,81	-2,02	-1,79	3	-1,871	0,1300	0,0169
*11	-3,42	-2,97	-2,76	3	-3,050	0,3372	0,1137
*12	-2,39	-2,63	-2,81	3	-2,610	0,2107	0,0444
13	-1,76	-1,80	-1,76	3	-1,775	0,0241	0,0006
14	-2,00	-2,10	-1,90	3	-2,000	0,1000	0,0100

□ = -1,79°/$_{00}$

s_r = 0,078°/$_{00}$

r = 0,22°/$_{00}$

s_R = 0,141°/$_{00}$

R = 0,40°/$_{00}$

ECHANTILLON 7

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Lab. N°	1	2	3	n	□	s	s^2
1	-1,90	-1,94	-1,95	3	-1,929	0,0229	0,0005
2	-1,94	-1,79	-1,69	3	-1,803	0,1275	0,0163
3	-2,00	-2,04	-2,22	3	-2,086	0,1199	0,0144
4	-2,08	-2,04	-1,94	3	-2,020	0,0721	0,0052
5	-1,94	-1,88	-1,91	3	-1,910	0,0300	0,0009
6	-2,07	-2,06	-2,18	3	-2,103	0,0666	0,0044
7	-2,21	-2,28	-2,19	3	-2,227	0,0473	0,0022
*8	-3,23	-3,74	-3,28	3	-3,417	0,2773	0,0769
9	-2,08	-2,06	-2,10	3	-2,081	0,0206	0,0004
10	-2,10	-2,19	-2,02	3	-2,104	0,0820	0,0067
*11	-3,55	-3,66	-3,18	3	-3,463	0,2515	0,0632
*12	-2,59	-2,86	-3,06	3	-2,837	0,2359	0,0556
13	-1,70	-2,00	-1,75	3	-1,818	0,1599	0,0256
14	-2,20	-2,40	-2,30	3	-2,300	0,1000	0,0100

□ = -2,04°/$_{00}$

s_r = 0,089°/$_{00}$

r = 0,25°/$_{00}$

s_R = 0,173°/$_{00}$

R = 0,49°/$_{00}$

ECHANTILLON 8

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Lab. N°	1	2	3	n	□	s	s^2
1	5,80	5,96	5,93	3	5,896	0,0876	0,0077
2	6,50	6,28	6,45	3	6,410	0,1155	0,0133
3	6,02	6,20	6,07	3	6,097	0,0926	0,0086
4	5,85	6,02	5,98	3	5,950	0,0889	0,0079
5	6,04	6,15	6,20	3	6,130	0,0819	0,0067
6	5,97	6,01	5,99	3	5,990	0,0200	0,0004
7	5,88	5,89	5,93	3	5,900	0,0265	0,0007
*8	5,70	5,07	5,49	3	5,418	0,3191	0,1019
9	6,09	6,05	6,14	3	6,091	0,0458	0,0021
10	6,01	5,83	6,03	3	5,960	0,1107	0,0123
*11	4,50	4,66	4,57	3	4,577	0,0802	0,0064
*12	5,22	4,90	4,60	3	4,907	0,3101	0,0961
13	5,93	5,86	5,92	3	5,905	0,0409	0,0017
14	5,90	5,90	5,90	3	5,900	0,0000	0,0000

□ = 6,02°/$_{00}$

s_r = 0,074°/$_{00}$

r = 0,21°/$_{00}$

s_R = 0,167°/$_{00}$

R = 0,47°/$_{00}$

ECHANTILLON 9

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Lab. N°	1	2	3	n	□	s	s^2
1	5,10	4,98	5,14	3	5,070	0,0823	0,0068
2	5,65	5,38	5,66	3	5,560	0,1603	0,0257
3	5,33	5,11	5,07	3	5,171	0,1407	0,0198
4	5,19	5,23	5,28	3	5,233	0,0451	0,0020
5	5,40	5,45	5,39	3	5,413	0,0321	0,0010
6	5,17	5,21	5,14	3	5,173	0,0351	0,0012
7	4,93	4,87	4,88	3	4,893	0,0321	0,0010
*8	4,30	4,65	4,38	3	4,441	0,1807	0,0326
9	5,00	5,19	5,02	3	5,071	0,1069	0,0114
10	5,28	5,14	5,23	3	5,215	0,0728	0,0053
*11	3,86	3,75	3,81	3	3,807	0,0551	0,0030
*12	4,71	4,14	4,10	3	4,317	0,3412	0,1164
13	5,30	5,07	5,23	3	5,197	0,1176	0,0138
14	5,10	5,20	5,00	3	5,100	0,1000	0,0100

□ = 5,19°/$_{00}$

s_r = 0,094°/$_{00}$

r = 0,26°/$_{00}$

s_R = 0,194°/$_{00}$

R = 0,54°/$_{00}$

ECHANTILLON 10

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

Lab. N°	1	2	3	n	□	s	s^2
1	-2,53	-2,68	-2,51	3	-2,571	0,0912	0,0083
2	-2,15	-2,53	-2,22	3	-2,301	0,2019	0,0408
3	-2,55	-2,52	-2,63	3	-2,567	0,0604	0,0036
4	-2,64	-2,53	-2,52	3	-2,563	0,0666	0,0044
5	-2,20	-2,37	-2,43	3	-2,333	0,1193	0,0142
6	-2,78	-2,65	-2,75	3	-2,727	0,0681	0,0046
7	-2,75	-2,87	-2,85	3	-2,823	0,0643	0,0041
*8	-3,58	-3,40	-2,90	3	-3,295	0,3527	0,1244
9	-2,82	-2,74	-2,81	3	-2,789	0,0464	0,0021
10	-2,91	-2,76	-2,61	3	2,761	0,1520	0,0231
*11	-3,99	-4,00	-4,02	3	4,003	0,0153	0,0002
*12	-2,21	-2,43	-2,51	3	-2,383	0,1553	0,0241
13	-2,43	-2,60	-2,46	3	-2,498	0,0904	0,0082
14	-2,80	-2,80	-2,70	3	-2,767	0,0577	0,0033

□ = -2,61°/$_{00}$

s_r = 0,103°/$_{00}$

r = 0,29°/$_{00}$

s_R = 0,200°/$_{00}$

R = 0,56°/$_{00}$

Résumé des résultats statistiques

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996

	□	s_r	r	S_R	R
Eau					
Échantillon 1	-8,20	0,068	0,19	0,171	0,48
Échantillon 2	-8,22	0,096	0,27	0,136	0,38
Vin N°1					
Èchantillon 5	6,87	0,098	0,27	0,220	0,62
Échantillon 8	6,02	0,074	0,21	0,167	0,47
Échantillon 9	5,19	0,0094	0,26	0,194	0,54
Échantillpon 4	3,59	0,106	0,30	0,205	0,57
Vin N°2					
Échantillon 3	-1,54	0,065	0,18	0,165	0,46
Échantillon 6	-1,79	0,078	0,22	0,141	0,40
Échantillon 7	-2,04	0,089	0,25	0,173	0,49
Échantillon 10	-2,61	0,103	0,29	0,200	0,56

□ : moyenne générale (°/$_{00}$)

s_r : écart-type de répétabilité (°/$_{00}$)

r : répétabilité (°/$_{00}$)

s_R : écart-type de reproductibilité (°/$_{00}$)

R : reproductibilité (°/$_{00}$).

Exemplaire certifié conforme Cape Town, 15 novembre 1996
Le Directeur Général de l'OIV
Secrétaire de l'Assemblée Générale
Robert TINLOT

© OIV 1996