RISOLUZIONE OIV-OENO 666-2023

ANALISI MULTIELEMENTARE NEL VINO TRAMITE SPETTROMETRIA DI MASSA A PLASMA ACCOPPIATO INDUTTIVAMENTE (ICP-MS)

AVVISO: La presente la risoluzione abroga la risoluzione seguente:
- OIV/OENO 344/2010

L'ASSEMBLEA GENERALE,

VISTO l'articolo 2, paragrafo 2 iv dell'Accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione internazionale della vigna e del vino,

CONSIDERATA la risoluzione OIV/OENO 344/2010 "Analisi multi-elementare in ICP-MS" adottata nel 2010,

CONSIDERATO il Metodo di analisi OIV-MA-AS323-07 "Analisi multi-elementare in ICP-MS",

SU PROPOSTA della Sottocommissione "Metodi di analisi",

DECIDE di abrogare la risoluzione OIV/OENO 344/2010 "Analisi multi-elementale in ICP-MS" e di adottare la seguente risoluzione,

DECIDE, di conseguenza, di modificare il metodo di analisi OIV-MA-AS323-07 come segue:

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

ANALISI MULTIELEMENTARE NEL VINO TRAMITE SPETTROMETRIA DI MASSA A PLASMA ACCOPPIATO INDUTTIVAMENTE (ICP-MS)

Metodo di tipo II[1]

1. CAMPO D'APPLICAZIONE

Il presente metodo può essere applicato all'analisi degli elementi presenti nei vini nell'intervallo di concentrazione indicato nella lista seguente:

- Alluminio tra 0,25 e 5,0 mg/L
- Arsenico tra 0,010 e 10 mg/L
- Boro tra 10 e 40 mg/L
- Bromo tra 0,20 e 2,5 mg/L
- Cadmio tra 0,001 e 0,040 mg/L
- Cobalto tra 0,002 e 0,050 mg/L
- Rame tra 0,10 e 2,0 mg/L
- Stronzio tra 0,30 e 1,0 mg/L
- Ferro tra 0,80 e 5,0 mg/L
- Litio tra 0,010 e 0,050 mg/L
- Magnesio tra 50 e 300 mg/L
- Manganese tra 0,50 e 1,5 mg/L
- Nichel tra 0,010 e 0,20 mg/L
- Piombo tra 0,010 e 0,20 mg/L
- Rubidio tra 0,50 e 1,2 mg/L
- Sodio tra 5 e 30 mg/L
- Vanadio tra 0,003 e 0,20 mg/L
- Zinco tra 0,30 e 1,0 mg/L

La tecnica ICP-MS può essere utilizzata anche per analizzare altri elementi presenti

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

nel vino.

Facoltativamente, per alcuni campioni, come ad esempio vini con un contenuto di zuccheri superiore a 100 g/L, può essere utile eseguire una mineralizzazione preliminare. In questo caso, si raccomanda di effettuare una digestione con acido nitrico in un sistema a microonde chiuso.

Questo metodo può essere applicato anche ai mosti, dopo aver effettuato la mineralizzazione.

2. PRINCIPIO

Determinazione quantitativa multielementare mediante spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

Iniezione e nebulizzazione del campione nel plasma ad alta frequenza. Il plasma provoca la desolvatazione, l'atomizzazione e la ionizzazione degli elementi nel campione. Gli ioni si estraggono mediante un sistema di vuoto dotato di lenti ioniche. Gli ioni si separano in funzione del rapporto massa/carica in uno spettrometro di massa, ad esempio un quadrupolo. Il rilevamento e la quantificazione degli ioni vengono effettuati mediante un moltiplicatore di elettroni.

3. REAGENTI E SOLUZIONI

3.1. Acqua di grado I, conformemente alla norma ISO 3696.

3.2. Soluzioni certificate (ad esempio, 100 mg/L) contenenti i metalli da analizzare. È possibile utilizzare soluzioni multielementari o monoelementari.

3.3. Soluzioni di standard interni (normalmente 1 g/L). Alcuni esempi di standard interni che possono essere impiegati con questo metodo sono indio, scandio, tellurio, rodio, ittrio, iridio e germanio (tellurio, ittrio e germanio sono raccomandati specificatamente per la determinazione dell'arsenico).

3.4. Acido nitrico (HNO_3) ≥ 60% (v/v) (impurità metalliche ≤ 0,1 µg/L) [N. CAS 7697-37-2].

3.5. Argon, purezza minima del 99,999% [N. CAS 7440-37-1].

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

3.6. Azoto (contenuto massimo di impurità: H_2O≤ 3 mg/L, O2 ≤ 2 mg/L e CnHm ≤ 0,5 mg/L) [N. CAS 7727-37-9].

3.7. Alcol isopropilico, purezza minima del 99,8% [N. CAS 67-63-0].

NOTA: Il laboratorio dimostrerà, attraverso lo studio dei bianchi reagenti, l'assenza di contaminazione dagli elementi in analisi per i volumi delle aggiunte specificati nel metodo.

La concentrazione delle soluzioni e gli standard interni sono forniti a titolo indicativo.

Preparazione di soluzioni standard

La concentrazione di acido nitrico negli standard e nella diluizione finale dei campioni di vino deve essere la stessa. La concentrazione di acido nitrico che può essere utilizzata dipende dalla tolleranza del dispositivo ICP-MS (normalmente compresa tra l'1 e il 5% (v/v)). Si riporta qui di seguito un esempio.

3.8. Soluzione madre (5 mg/L)

Introdurre 5 mL di acqua (3.1) e 500 µL di soluzione (3.2) in una provetta da 10 mL (4.4) e aggiungere 100 µL di HNO_3 (3.4). Portare a 10 mL con acqua (3.1) e omogeneizzare.

3.9. Soluzione di standard interno (1 mg/L)

Usare delle micropipette (4.3), introdurre 25 mL di acqua (3.1), 50 µL di soluzione di indio o rodio (3.3) e 500 µL di HNO_3 (3.4) in una provetta da 50 mL (4.5). Portare a 50 mL con acqua (3.1) e omogeneizzare.

3.10. Soluzione di standard interno (per aggiunta on-line dello standard interno)

La soluzione di standard interno può essere aggiunta tramite un canale separato della pompa peristaltica nonché miscelata con il campione e la soluzione di calibrazione avvalendosi di un connettore a Y.

Preparare questa soluzione diluendo la soluzione del punto 3.9 in base al diametro interno (DI) dei tubi di ingresso affinché, nella miscela finale, la concentrazione dello standard interno sia, ad esempio, di 10 µg/L.

3.11. Soluzioni standard per la curva di calibrazione

Queste vengono preparate per diluizione della soluzione madre (3.8). Adattare l'intervallo della serie di soluzioni standard in funzione della diluizione del campione o dell'apparecchiatura utilizzata.

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Usare pipette da 1000 µL e da 100 µL (4.3).

Aggiungere lo standard interno affinché la sua concentrazione finale alla diluizione risulti la medesima negli standard e nei campioni (10 µg/L in questo esempio). Quando lo standard interno viene aggiunto on-line, come spiegato nella sezione 3.10, lo standard interno non viene aggiunto alla soluzione di calibrazione.

Queste soluzioni standard possono essere preparate anche con il metodo gravimetrico.

4. APPARECCHIATURA E STRUMENTAZIONE

4.1. Spettrometro di massa a plasma accoppiato induttivamente con o senza cella di collisione/reazione.

4.2. Autocampionatore (opzionale).

4.3. Micropipette da 1000 □L, 500 µl e 100 □L.

4.4. Provette con tappo da 10 mL, in plastica, graduate.

4.5. Provette con tappo da 50 mL, in plastica, graduate

4.6. Sistema di digestione a blocco con rivestimento in Teflon o bagnomaria che permettano di riscaldare a temperature fino a 90 °C.

5. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Degassare i campioni contenenti CO_2 mediante gorgogliamento con azoto (3.6), ultrasuoni o altri metodi adatti.

Usando una micropipetta (4.3) introdurre 5 mL di acqua (3.1), 500 µL di vino, da 100 a 500 µL di HNO_3 (3.4) e 100 µL della soluzione di standard interno (3.9) (eccezion fatta per l'aggiunta on-line dello standard interno come spiegato al punto 3.10) in una provetta da 10 mL (4.4). Portare a volume con acqua (3.1) e omogeneizzare.

Nel caso in cui gli standard sono preparati con il metodo gravimetrico, anche la diluizione finale del campione deve essere ottenuta con metodo gravimetrico.

Per determinati elementi può essere necessario effettuare una diluizione maggiore a causa dell'alto contenuto naturale degli stessi nel campione.

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Casi particolari

A. Bromo

Il bromo presenta un alto potenziale di ionizzazione e, a causa della presenza nei vini di alte concentrazioni di altri elementi con basso potenziale di ionizzazione, la sua ionizzazione nel plasma può essere incompleta. Ciò può dare luogo a una quantificazione non corretta del bromo. Per tale ragione, si raccomanda di effettuare una diluizione 1/50 per evitare questo effetto (nel caso in cui si utilizzi un'altra diluizione, confermare i risultati, verificando il recupero ottenuto dopo aver effettuato un'aggiunta).

B. Arsenico

Nella processo di determinazione dell'arsenico tramite ICP-MS, l'alcol etilico contenuto nel campione provoca un aumento della ionizzazione dell'arsenico nel plasma, comportando una sovrastima della sua concentrazione. Vi sono diverse alternative per controbilanciare questo effetto; a titolo illustrativo si riportano questi tre esempi:

B.1. Uso del tellurio (Te) come standard interno:

Avendo un'elevata energia di ionizzazione, il Te corregge l'effetto matrice nella determinazione dell'arsenico. Il Te viene aggiunto agli standard e ai campioni on-line, come spiegato al punto 3.10, oppure durante la preparazione degli standard e dei campioni, come spiegato rispettivamente ai punti 3.11 e 5.

B.2. Aggiunta di alcol isopropilico sia agli standard sia ai campioni

Per mascherare l'effetto matrice dell'etanolo del vino sulla ionizzazione dell'arsenico, nel preparare le soluzioni campione, aggiungere 200 µL di alcol isopropilico (3.7) prima di portare a livello. È necessario anche aggiungere alcool isopropilico (3.7) anche alle soluzioni standard (3.11) in modo da raggiungere la stessa concentrazione delle soluzioni campione.

In alternativa, quando lo standard interno viene aggiunto on-line avvalendosi di un connettore a Y, l'alcool isopropilico (3.7) può essere aggiunto alla soluzione di standard interno (3.10) invece di aggiungerlo durante la preparazione delle soluzioni standard e

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

campione. Per calcolare la concetrazione dell'alcol isopropilico (3.7) nella miscela finale, bisogna tener conto del diametro interno dei tubi di ingresso del campione e dello standard interno. Si raccomanda che la concentrazione di alcol isopropilico nella miscela finale sia pari a circa il 2% (v/v). È possibile calcolare la concentrazione di alcol isopropilico (3.7) nella miscela finale usando la seguente equazione:

$$Cf = Co \times F$$

dove:

- Cf: concentrazione di alcol isopropilico (3.7) nella miscela finale
- Co: concentrazione di alcol isopropilico (3.7) aggiunto alla soluzione di standard interno (3.10)
- F: fattore di diluizione ottenuto dalla seguente equazione:

$$F = \frac{(\frac{DI_1}{2})^2}{\left[(\frac{DI_2}{2})^2 + (\frac{DI_2}{2})^2\right]}$$

dove:

- DI_1: diametro interno del tubo di ingresso dello standard interno
- DI_2: diametro interno del tubo di ingresso del campione

B.3. Mineralizzazione del campione

A titolo esemplificativo, si riportano le seguenti condizioni:

Preparazione del campione: rimuovere il tappo con cautela per evitare di contaminare il vino con residui di sughero. Pipettare i campioni di vino direttamente dalla bottiglia senza trasferirli in un contenitore intermedio. Usare una micropipetta (4.3) per trasferire 2,5 mL di vino, 2,5 mL di HNO_3concentrato (3.4), 2 mL di acqua (3.1) e 500 µL di soluzione di standard interno (3.9) in una provetta da 50 mL (4.4).

Attendere alcuni minuti, in quanto una reazione esotermica può causare il

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

traboccamento del liquido.

Chiudere le provette ermeticamente o con un sistema che consenta il riflusso. Posizionare le soluzioni in un sistema di riscaldamento (4.6) termostatato a 90 °C per 180 minuti.

Una volta completata la digestione, lasciare raffreddare i campioni a temperatura ambiente.

Portare il volume a 50 mL con acqua (3.1) e omogeneizzare.

6. PROCEDIMENTO

Questo procedimento è fornito a titolo esemplificativo.

Accendere il dispositivo (accendere la pompa e il plasma) seguendo le istruzioni del fabbricante.

Pulire il sistema per 20 minuti con HNO_3 (3.4) al 2% (v/v).

Accertarsi che il dispositivo funzioni correttamente. Analizzare un bianco e la serie di soluzioni standard in ordine di concentrazione crescente ed eseguire i controlli di qualità interni stabiliti da ciascun laboratorio.

Elemento	m/z*
Alluminio	27
Arsenico	75/91 (per l'AsO, formato dalla reazione con l'ossigeno)
Boro	11
Bromo	79
Cadmio	114
Cobalto	59
Rame	63
Stronzio	88

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Elemento	m/z*
Ferro	56/57
Litio	7
Magnesio	24
Manganese	55
Nichel	60
Piombo	media di 206, 207 e 208
Rubidio	85
Sodio	23
Vanadio	51
Zinco	64

* La tabella sopra riportata viene fornita a titolo esemplificativo. A seconda dell'apparecchiatura può essere necessario utilizzare altri isotopi.

In caso di apparecchiature senza cella di reazione/collisione, per alcuni elementi è necessario utilizzare equazioni di correzione.

NOTA:

Le interferenze spettrali possono interferire con la quantificazione di alcuni elementi. Potrebbe trattarsi di:

- Interferenza isobarica (2 elementi di massa simile; es: 115In e 115Sn). In questo caso, bisogna adattare la scelta dell'isotopo oggetto di studio.
- Interferenze da doppie cariche e interferenze da ossidi: i livelli di ossidi e doppie cariche possono essere controllati prima dell'analisi mediante soluzioni di controllo; l'ottimizzazione dei parametri dell'apparecchiatura (portata di nebulizzazione, regolazione delle lenti, posizione della torcia, posizione del nebulizzatore, ecc.) consente di ridurre queste interferenze.

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

- Interferenze poliatomiche, che possono essere corrette mediante l'uso di equazioni di correzione o anche di celle di collisione/reazione.

7. RISULTATI

Il software è in grado di calcolare direttamente i risultati.

I risultati devono essere espressi nelle stesse unità di misura dei limiti massimi stabiliti dalla normativa.

Ottenere, mediante interpolazione sulla curva di calibrazione, la concentrazione dell'elemento nei campioni diluiti. Calcolare la concentrazione degli elementi nel campione con la seguente equazione:

$$C = \frac{C_m x V_t}{V_m}$$

dove:

- C = concentrazione dell'elemento nel campione
- C_m= concentrazione degli elementi nel campione diluito
- V_t= volume finale della soluzione di misura, in mL
- V_m= volume dell'aliquota di vino, in mL

8. PRECISIONE

I risultati dei parametri statistici dello studio collaborativo sono riportati nell'allegato A.

Nella tabella 1 si mostrano le percentuali dello scarto tipo relativo della ripetibilità e della riproducibilità (RSDr% e RSDR%) del metodo. (*) C = Concentrazione

Tabella 1: Scarto tipo relativo della ripetibilità e della riproducibilità

Elemento	Concentrazione	RSD_r %	RSD_R %

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Alluminio	0,25 - 5,0 mg/L	4	10
Boro	10 - 40 mg/L	3,8	6,3
Bromo	0,20 - 1,0 mg/L	4,1	16,3
	≥ 1,0 - 2,5 mg/L	2,1	8,0
Cadmio	0,001 - 0,020 mg/L	0,06 C*+0,18	10
	≥ 0,020 - 0,040 mg/L	1,5	10
Cobalto	0,002 - 0,050 mg/L	3,2	13,2
Rame	0,10 - 0,50 mg/L	3,8	11,4
	≥ 0,50 - 2,0 mg/L	2,0	11,4
Stronzio	0,30 - 1,0 mg/L	2,5	7,5
Ferro	0,80 - 1,0 mg/L	4,2	15,7
	≥ 1,0 - 5,0 mg/L	4,2	7,8
Litio	0,010 - 0,050 mg/L	7	12
Magnesio	50 - 300 mg/L	2	6
Manganese	0,50 - 1,5 mg/L	3	7
Nichel	0,010 - 0,20 mg/L	5	8
Piombo	0,010 - 0,050 mg/L	8	7
	≥ 0,050 - 0,20 mg/L	2	7
Rubidio	0,50 - 1,2 mg/L	3	6

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Sodio	5 - 10 mg/L	2	10
	≥ 10 - 30 mg/L	0,3 C*−2,5	10
Vanadio	0,003 - 0,010 mg/L	8	10
	≥ 0,010 - 0,20 mg/L	3	10
Zinco	0,30 - 1,0 mg/L	5	12

I risultati dei parametri statistici di una validazione interna per l'arsenico sono riportati nell'allegato B.

9. BIBLIOGRAFIA

- ISO 5725:1994, Precision of test methods-Determination of repeatability and reproducibility for a Standard test method by interlaboratory test.
- ISO 17294-1:2004, Qualità dell'acqua - Applicazione della spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) - Parte 1: Linee guida generali
- ALMEIDA, C. M. R., VASCONCELOS, M. T. S. D., BARBASTE, M., MEDINA, B., Anal. Bioanal. Chem., vol. 374, 2002, pagg. 314-322.
- CASTIÑEIRA, M. M., BRANDT, R., VON BOHLEN, A., JAKUBOWSKI, N., Frenesius J. Anal. Chem., vol. 370, 2001, pagg. 553-558.
- CASTIÑEIRA, M. M., BRANDT, R., VON BOHLEN, A., JAKUBOWSKI, N., ANDERSSON, J. T., J. Agric Food Chem., vol. 52, 2004, pagg. 2962-2974.
- ALMEIDA, C. M. R., VASCONCELOS, M. T. S. D., J. Agric. Food Chem., 2003, vol. 51, pagg. 3012-3023.
- ALMEIDA, C. M. R., VASCONCELOS, M. T. S. D., J. Agric Food Chem., vol. 51, 2003, pagg. 4788-4798.
- PÉREZ-JORDAN, M. Y., SOLDEVILLA, J., SALVADOR, A., PASTOR, A., de la GUARDIA, M., J. Anat. At. Spectrom., vol. 13, 1998, pagg. 33-39.
- PÉREZ-TRUJILLO, J.-P., BARBASTE, M., MEDINA, B., Anal. Lett., vol. 36(3), 2003, pagg. 679-697.

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

- TAYLOR, V. F., LONGERICH, H. P., GREENOUGH, J. D, J. Agric Food Chem., vol. 51, 2003, pagg. 856-860.
- THIEL, G., GEISLER, G., BLECHSCHMIDT, I., DANZER, K., Anal. Bioanal. Chem, vol. 378, 2004, pagg. 1630-1636.

ALLEGATO A RISULTATI DEGLI STUDI COLLABORATIVI

Il metodo è stato verificato mediante due studi collaborativi, valutandone la precisione come previsto dalla norma ISO 5725. L'esattezza del metodo è stata verificata attraverso studi di recupero.

Primo studio collaborativo

Sono stati usati 8 campioni (A, B, C, D, E, F, MH1 e MH2):

- tre campioni di vino rosso, con e senza aggiunta,
- tre campioni di vino bianco, con e senza aggiunta,
- due campioni di una miscela idroalcolica sintetica preparata con etanolo e acqua.

Il campione idroalcolico MH1 durante lo studio ha presentato problemi di instabilità, dunque i risultati non sono stati presi in considerazione.

	MH2	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
Metallo (mg/L)	Miscela idroalcolica	VR2	VR3	VB2	VB3	Vino rosso	Vino bianco
Alluminio	5	0,5	2	2	1	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Cadmio	0,001	0,005	0,02	0,05	0,01	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Stronzio	0,300	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Litio	0,020	0,01	0,02	0,04	0,01	Senza aggiunta	Senza aggiunta

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Magnesio	50	100	200	50	25	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Manganese	0,500	0,5	1	1	0,5	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Nichel	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Piombo	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Rubidio	1,0	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Sodio	20	10	10	20	5	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Vanadio	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Senza aggiunta	Senza aggiunta
Zinco	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Senza aggiunta	Senza aggiunta

Secondo studio collaborativo
Sono stati utilizzati 16 campioni (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O e P):

- quattro campioni di vino rosso, con e senza aggiunta,
- quattro campioni di porto, con e senza aggiunta,
- sei campioni di vino bianco, con e senza aggiunta,
- due campioni di champagne.

Quantità aggiunte ai campioni

Campioni	Codice	Aggiunta	B	Br	Co	Cu	Fe
			mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Vino bianco	F-N	Senza aggiunta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C-I	Aggiunta 1	5,0	0,5	5,0	5,0	1,0
	A-O	Aggiunta 2	10,0	1,0	10,0	1,0	2,0
Vino liquoroso	B-K	Senza aggiunta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	E-L	Aggiunta 3	15,0	1,5	20,0	1,5	3,0
Vino rosso	D-M	Senza aggiunta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	H-J	Aggiunta 4	20,0	2,0	50,0	2,0	5,0
Vino spumante	G-P	Senza aggiunta	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

PARAMETRI DI PRECISIONE (tabelle da 1 a 17)

I valori di Horrat $_r$ e Horrat $_R$ sono stati ottenuti con l'equazione di Horwitz, tenendo conto della modifica di Thompson per concentrazioni inferiori a 120 µg/L.

Tabella 1. Alluminio (mg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	0,68	0,020	0,06	2,9	11	0,26	0,077	0,22	11	17	0,66
B	11	9	2,1	0,043	0,12	2,0	9,4	0,22	0,21	0,61	10	14	0,71
C	11	9	2,1	0,032	0,09	1,5	9,5	0,16	0,21	0,59	10	14	0,69
D	11	10	1,2	0,041	0,12	3,4	10	0,34	0,10	0,29	8,3	16	0,56

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

E	11	10	0,34	0,014	0,04	4,1	12	0,34	0,029	0,08	8,5	19	0,46
F	11	10	0,27	0,006	0,02	2,2	13	0,17	0,028	0,08	10	20	0,52
MH2	11	8	5,2	0,26	0,73	5,0	8,2	0,60	0,56	1,6	11	13	0,86

Tabella 2. Boro (mg/L)

CAMPIONE	**N° LAB**	**Accettati**	**Valore assegnato**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A-O	8	6	18	0,77	2,2	4,3	6,8	0,62	0,94	2,69	5,2	10	0,50
B-K	8	4	4,5	0,27	0,76	6,0	8,4	0,72	0,40	1,14	8,9	13	0,70
C-I	8	4	13	0,31	0,89	2,4	7,2	0,33	0,33	0,94	2,5	11	0,24
D-M	8	7	11	0,26	0,74	2,4	7.4	0,31	1,1	3,11	10	11	0,90
E-L	8	5	21	0,47	1,3	2,2	6.7	0,33	0,85	2,43	4,0	10	0,40
F-N	8	5	8,3	0,43	1,2	5,2	7.7	0,68	0,47	1,34	5,7	12	0,48
G-P	7	4	3,1	0,094	0,27	3,0	8.9	0,34	0,18	0,51	5,8	14	0,43
H-J	8	5	31	1,0	3,0	3,2	6.3	0,54	1,6	4,43	5,2	9,6	0,52

Tabella 3. Bromo (mg/L)

CAMPIONE	**N° LAB**	**Accettati**	**Valore assegnato**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A-O	6	2	1,21	0,028	0,08	2,3	10,3	0,22	0,041	0,12	3,4	15,6	0,22
B-K	5	2	0,19	0,006	0,02	2,9	13,6	0,21	0,0043	0,012	2,3	20,5	0,11
C-I	6	3	0,81	0,017	0,05	2,1	10,9	0,19	0,062	0,18	7,7	16,5	0,47
D-M	6	4	0,38	0,017	0,05	4,5	12,2	0,37	0,066	0,19	17,4	18,5	0,94
E-L	6	3	1,72	0,030	0,09	1,7	9,7	0,17	0,22	0,62	12,8	14,8	0,86
F-N	6	3	0,22	0,014	0,04	6,4	13,3	0,48	0,046	0,13	20,9	20,1	1
H-J	6	2	2,30	0,061	0,17	2,7	9,3	0,28	0,092	0,26	4	14,1	0,28

Tabella 4. Cadmio (µg/L)

CAMPIONE	**N° LAB**	**Accettati**	**Valore assegnato**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

A	12	11	6	0,2	0,6	3,3	15	0,22	1	3	17	22	0,77
B	12	11	16	0,4	1	2,5	15	0,17	2	6	13	22	0,59
C	12	9	40	0,4	1	1,0	15	0,07	3	8	7,5	22	0,34
D	12	10	10	0,3	0,8	3,0	15	0,20	0,9	3	9,0	22	0,41
E	8	7	0,3	0,20	0,6	67	15	4,47	0,20	0,67	67	22	3,05
F	8	6	0,3	0,04	0,1	13	15	0,87	0,20	0,45	67	22	3,05
MH2	9	5	0,9	0,08	0,2	8,9	15	0,59	0,10	0,29	11	22	0,50

Tabella 5. Cobalto (µg/L)

CAMPIONE	**N° LAB**	**Accettati**	**Valore assegnato**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A-O	10	6	22	0,5	1	2,3	15	0,15	2	6	9,1	22	0,41
B-K	10	6	8	0,3	0,9	3,8	15	0,25	1	4	13	22	0,59
C-I	10	8	19	0,4	1	2,1	15	0,14	3	7	16	22	0,73
D-M	10	3	3	0,07	0,2	2,3	15	0,15	0,1	0,3	3,3	22	0,15
E-L	10	8	27	1	3	3,7	15	0,25	3	9	11	22	0,50
F-N	10	7	12	0,5	2	4,2	15	0,28	1	4	8,3	22	0,38
G-P	9	5	2	0,2	0,5	10	15	0,67	0,3	0,8	15	22	0,68
H-J	10	6	49	0,5	1	2,3	15	0,15	6	18	12	22	0,55

Tabella 6. Rame (mg/L)

CAMPIONE	**N° LAB**	**Accettati**	**Valore assegnato**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$ (%)**	Horwitz RSD$_r$ (%)	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$ (%)**	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	**Horrat$_R$**
A-O	10	8	1,1	0,013	0,040	1,2	10	0,12	0,11	0,32	10	16	0,63
B-K	10	8	0,21	0,006	0,020	2,9	13	0,22	0,021	0,060	10	20	0,50
C-I	10	7	0,74	0,009	0,030	1,2	10	0,12	0,046	0,13	6,2	17	0,36
D-M	10	8	0,14	0,007	0,020	5,0	14	0,36	0,015	0,043	11	22	0,50
E-L	10	9	1,7	0,061	0,17	3,6	7,8	0,5	0,16	0,46	9,0	15	0,60
F-N	10	7	0,16	0,006	0,020	3,8	14	0,27	0,029	0,083	18	21	0,86
G-P	9	4	0,042	0,004	0,010	9,5	15	0,63	0,006	0,017	14	22	0,64

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

H-J	10	7	2,1	0,018	0,050	0,86	9,5	0,09	0,24	0,69	11	14	0,79

Tabella 7. Stronzio (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	12	11	1091	33	93	3,0	10	0,30	78	222	7,2	16	0,45
B	12	8	1139	66	188	5,8	10	0,58	69	195	6,1	16	0,38
C	12	9	328	6	18	1,8	13	0,14	19	54	5,8	19	0,31
D	12	10	313	7	20	2,2	13	0,17	22	61	7,0	19	0,37
E	12	10	1176	28	80	2,4	10	0,24	86	243	7,3	16	0,46
F	12	10	293	3	9	1,0	13	0,08	22	62	7,5	19	0,39
MH2	12	9	352	7	19	2,0	12	0,17	24	69	6,8	19	0,36

Tabella 8. Ferro (mg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A-O	10	6	3,2	0,017	0,05	0,53	8,9	0,06	0,23	0,66	7,2	13	0,55
B-K	10	6	1,5	0,085	0,24	5,7	9,9	0,58	0,11	0,31	7,3	15	0,49
C-I	10	5	2,1	0,036	0,10	1,7	9,4	0,18	0,18	0,51	8,6	14	0,61
D-M	10	5	3,1	0,033	0,094	1,1	8,9	0,12	0,29	0,83	9,4	14	0,67
E-L	10	5	4,3	0,120	0,34	2,8	8,5	0,33	0,29	0,83	6,7	13	0,52
F-N	10	6	1,1	0,051	0,15	4,6	10	0,46	0,16	0,46	15	16	0,94
G-P	9	6	0,83	0,024	0,07	2,9	11	0,26	0,14	0,40	17	16	1,06
H-J	10	7	7,8	0,180	0,52	2,3	7,8	0,29	1,2	3,52	15	12	1,25

Tabella 9. Litio (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	34	2	5	5,9	15	0,39	4	11	11	22	0,50
B	11	11	42	3	8	7,1	15	0,47	4	12	10	22	0,45

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

C	11	11	47	1	4	2,1	15	0,14	5	13	9,8	22	0,45
D	11	11	18	1	4	5,6	15	0,37	2	7	14	22	0,64
E	11	11	25	1	3	4,0	15	0,27	3	9	12	22	0,55
F	11	9	9	0,3	1	3,8	15	0,25	0,6	2	7,2	22	0,33
MH2	11	7	22	1	3	4,6	15	0,31	1	3	5,3	22	0,24

Tabella 10. Magnesio (mg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	10	7	182	2,9	8,1	1,6	4,3	0,37	9,3	26	5,1	7,3	0,70
B	10	6	280	3,9	11	1,4	4,5	0,31	6,0	17	2,1	6,9	0,30
C	10	7	104	2,4	6,9	2,3	5,3	0,43	6,8	19,25	6,5	8,0	0,81
D	10	6	85	1,4	4,0	1,7	5,4	0,31	2,2	6,1	2,6	8,2	0,32
E	10	7	94	2,2	6,2	2,3	5,3	0,43	5,5	16	5,9	8,1	0,73
F	10	7	65	0,95	2,7	1,5	5,6	0,27	3,8	11	5,9	8,5	0,69
MH2	10	7	51	0,90	2,5	1,8	5,8	0,31	2,4	6,9	4,7	8,9	0,53

Tabella 11. Manganese (mg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	1,3	0,014	0,040	1,1	10	0,11	0,13	0,37	10	15	0,67
B	11	9	1,8	0,14	0,40	7,8	9,7	0,80	0,20	0,56	11	15	0,73
C	11	8	1,5	0,028	0,080	1,9	9,9	0,19	0,084	0,24	5,6	15	0,37
D	11	8	1,0	0,035	0,10	3,5	11	0,32	0,049	0,14	4,9	16	0,31
E	11	9	0,84	0,019	0,050	2,3	11	0,21	0,057	0,16	6,8	16	0,43
F	11	9	0,59	0,015	0,040	2,5	11	0,23	0,031	0,090	5,3	17	0,31
MH2	11	8	0,52	0,029	0,080	5,6	12	0,47	0,037	0,10	7,1	18	0,39

Tabella 12. Nichel (µg/L)

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	10	40	2	6	5,0	15	0,33	5	13,90	13	22	0,59
B	12	10	194	7	20	3,6	14	0,26	17	48,96	8,8	21	0,42
C	12	8	148	4	10	2,7	14	0,19	5	15,12	3,4	21	0,16
D	12	8	157	4	12	2,6	14	0,19	8	23,10	5,1	21	0,24
E	11	8	15	0,6	2	4,0	15	0,27	1	3,33	6,7	22	0,30
F	12	9	66	1	4	1,5	15	0,10	4	10,58	6,1	22	0,28
MH2	11	7	71	5	14	7,0	15	0,47	4	11,41	5,6	22	0,25

Tabella 13. Piombo (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	12	9	59	1	4	1,7	15	0,11	3	9	5,1	22	0,23
B	12	10	109	2	6	1,8	15	0,12	8	23	7,3	22	0,33
C	12	9	136	3	9	2,2	14	0,16	13	37	9,6	22	0,44
D	12	9	119	2	6	1,7	15	0,11	5	13	4,2	22	0,19
E	12	10	13	1	3	7,7	15	0,51	1	4	7,7	22	0,35
F	12	9	92	1	4	1,1	15	0,07	4	11	4,4	22	0,20
MH2	12	10	13	1	3	7,7	15	0,51	1	3	7,7	22	0,35

Tabella 14. Rubidio (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD $_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	6	717	14	41	2,0	11	0,18	13	36	1,8	17	0,11
B	11	7	799	25	70	3,1	11	0,28	30	86	3,8	17	0,22
C	11	8	677	10	27	1,5	11	0,14	34	96	5,0	17	0,29
D	11	7	612	18	51	2,9	11	0,26	18	50	2,9	17	0,17
E	11	9	741	19	53	2,6	11	0,24	66	187	8,9	17	0,52

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

F	11	9	617	10	28	1,6	11	0,15	43	123	7,0	17	0,41
MH2	11	7	1128	10	28	0,89	10	0,09	64	181	5,7	16	0,36

Tabella 15. Sodio (mg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	10	9	19	0,59	1,7	3,1	6,8	0,46	2,2	5,7	12	10	1,20
B	10	9	20	1,3	3,6	6,5	6,7	0,97	2,2	6,3	11	10	1,10
C	10	7	28	0,33	0,93	1,2	6,4	0,19	1,9	5,4	6,8	9,7	0,70
D	10	8	11	0,24	0,68	2,2	7,4	0,30	1,1	3,0	10	11	0,91
E	10	8	9,8	0,19	0,53	1,9	7,5	0,25	0,89	2,5	9,1	11	0,83
F	10	8	6,1	0,093	0,26	1,5	8,1	0,19	0,74	2,1	12	12	1,00
MH2	10	8	24	1,8	5,0	7,5	6,6	1,14	2,6	7,2	11	9,9	1,11

Tabella 16. Vanadio (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	12	11	46	1	3	2,2	15	0,15	5	13	11	22	0,50
B	12	11	167	5	15	3,0	14	0,21	19	54	11	21	0,52
C	12	11	93	3	8	3,2	15	0,21	12	33	13	22	0,59
D	12	9	96	3	8	3,1	15	0,21	8	22	8,3	22	0,38
E	10	7	3	0,2	0,7	6,7	15	0,45	0,3	0,9	10	22	0,45
F	10	8	3	0,2	0,6	6,7	15	0,45	0,2	0,7	6,7	22	0,30
MH2	12	9	11	0,3	1	2,7	15	0,18	0,9	3	8,2	22	0,37

Tabella 17. Zinco (µg/L)

CAMPIONE	N° LAB	Accettati	Valore assegnato	Sr	r	RSD$_r$ (%)	Horwitz RSD$_r$ (%)	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$ (%)	Horwitz$_R$ RSD$_R$ (%)	Horrat$_R$
A	11	8	405	22	61	5,4	12	0,45	45	128	11	18	0,61
B	11	9	1327	49	138	3,7	10	0,37	152	429	11	15	0,73

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

C	11	9	990	14	41	1,4	11	0,13	86	243	8,7	16	0,54
D	11	9	1002	28	79	2,8	11	0,25	110	310	11	16	0,69
E	11	9	328	13	37	4,0	13	0,31	79	224	24	19	1,26
F	11	9	539	15	42	2,8	12	0,23	61	172	11	18	0,61
MH2	11	8	604	72	204	12	11	1,09	89	251	15	17	0,88

ALLEGATO B RISULTATI DI UNA VALIDAZIONE INTERNA PER L'ARSENICO

DETERMINAZIONE DELL'ARSENICO NEL VINO MEDIANTE ICP-MS SECONDO IL METODO OIV/OENO 344/2010 UTILIZZANDO IL TELLURIO COME STANDARD INTERNO

I campioni sono stati preparati e analizzati in doppio in 5 giorni non consecutivi. La quantificazione è stata eseguita utilizzando 2 diversi ICP-MS.

I campioni sono stati preparati secondo il metodo OIV/OENO 344/2010, diluendo 1 mL di vino in 20 mL di HNO_3al 3% e senza eseguire una mineralizzione preliminare in nessun campione.

Standard interno: Te, aggiunto on-line.

Risultati della validazione:

Prodotto	Valore di riferimento µg/L	Risultato µg/L	Aggiunta µg/L	Recupero (%)	RSD_r%	RSD_R%
Vino rosso		<5	10	101	3,27	8,1
			200	100	0,98	3,1
			1000	102	3,1	5,8

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023

Vino bianco		<5	10	99	1,8	5,1
			200	102	2,8	4,7
			1000	101	2,2	5,8
Vino liquoroso		<5	10	102	0,9	5,4
			200	104	1,4	5,2
			1000	103	1,1	4,4
Vino spumante		<5	10	101	3,2	6,8
			200	101	0,8	4,3
			1000	103	4,1	5,8
*CRM di vino rosso, MAPA 2021	39,0 ± 2,17	39,77	N/A	102	3,8	1,1
*[1]CRM di vino bianco, MAPA 2021	59,5 ± 3,7	58,16	N/A	98	2,0	1,9

*Materiale di riferimento certificato (CRM) di vino rosso prodotto mediante test di intercomparazione del Ministero spagnolo dell'Agricoltura, della pesca e dell'alimentazione (MAPA) nel 2021.

*[1]*M*ateriale di riferimento certificato (CRM) di vino bianco prodotto mediante test di intercomparazione del Ministero spagnolo dell'Agricoltura, della pesca e dell'alimentazione (MAPA) nel 2021.

[1] Tipo II per gli elementi elencati eccetto l'arsenico. Tipo IV per l'arsenico.

Esemplare certificato conforme Jerez, 9 giugno 2023
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Pau ROCA

© OIV 2023