RISOLUZIONE OIV-OENO 590-2017

DETERMINAZIONE DEL CARBAMMATO DI ETILE: REVISIONE DEL METODO OIV-MA-BS-25

L'ASSEMBLEA GENERALE,

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

Su proposta della Sottocommissione "Metodi di analisi",

DECIDE di modificare il metodo OIV-MA-BS-25 della Raccolta dei metodi internazionali di analisi delle bevande spiritose di origine vitivinicola come segue:

Determinazione del carbammato di etile

Metodo di tipo IV

1. Titolo

Determinazione del carbammato di etile nelle bevande spiritose mediante gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS)

2. Campo di applicazione

Il presente metodo si applica a diverse bevande spiritose e acquaviti di origine vitivinicola.

3. Principio

La quantificazione si effettua mediante iniezione:

- diretta della bevanda spiritosa portata al 40% vol. (estratto secco inferiore a 20 g/L),
- di un estratto ottenuto con etere,
- di un estratto ottenuto con diclorometano a seguito dell'adsorbimento su una colonna di estrazione in fase solida,

in un cromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa a impatto elettronico, in

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

modalità di acquisizione Selected Ion Monitoring (SIM) o Full Scan (FS).

4. Reagenti e prodotti

4.1. Reagenti

4.1.1. Carbammato di etile [n. CAS: 51-79-6]

4.1.2. Standard interno: carbammato di propile [n. CAS: 627-12-3], carbammato di butile [n. CAS: 592-35-8] o carbammato d'etile deuterato D5 [n. CAS: 73962-07-9]

4.1.3. Etanolo assoluto [n. CAS: 64-17-5]

4.1.4. Acqua ultra pura

4.1.5. Colonna di estrazione in fase solida

4.1.6. Diclorometano [n. CAS: 75-09-2]

4.1.7. Etere [n. CAS: 60-29-7]

4.1.8. Solfato di sodio [n. CAS: 7757-82-6]

Nota: la quantità di carbammato di etile presente in un bianco preparato a partire da una soluzione idroalcolica al 40% vol. deve essere inferiore al limite di rivelabilità.

4.2. Soluzioni

4.2.1. Soluzione standard (a titolo esemplificativo)

Soluzione madre: 1 g/L di carbammato di etile in etanolo assoluto

Soluzione figlia: diluizione a 10 mg/L in etanolo assoluto

Soluzioni per la calibrazione: 400 µg/L, o superiore se necessario, in una miscela idroalcolica al 40% vol.

Nota: è possibile utilizzare ulteriori livelli di concentrazione e una curva di calibrazione.

4.2.2. Soluzione standard interno (da adattare a seconda dello standard interno)

Soluzione madre: 1 g/L di carbammato di propile in etanolo assoluto

Soluzione figlia: diluizione a 10 mg/L in etanolo assoluto

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

5. Strumentazione

5.1. Vetreria standard da laboratorio

5.2. Bilancia con precisione di lettura di 0,1 m

5.3. Gascromatografo accoppiato a uno spettrometro di massa

6. Condizioni cromatografiche (a titolo esemplificativo)

- Iniezione: 1 o 2 µL in modalità “splitless” (chiusura delle valvole per 20-30 secondi),
- temperatura dell’iniettore: 220 °C,
- gas vettore: H_2 o He a flusso costante, ad esempio 1 mL/min di He, da adattare alle caratteristiche della colonna e al gas vettore,
- colonna capillare polare di tipo Wax (50 m x 0,22 mm), spessore del film 0,2 µm o equivalente,
- adattare la programmazione del forno in base alla matrice e allo standard interno:

	Aumento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inizio		50	1.0
Rampa 1	5.0	150	
Rampa 2	20.0	220	10.5

- temperatura della linea di trasferimento: 250 °C.

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

7. Modalità di acquisizione dello spettrometro di massa

- Ionizzazione per impatto elettronico: 70 eV,
- temperatura della sorgente: 230 °C,
- modalità di acquisizione:
- Selected Ion monitoring (SIM): m/z = 62, 74 per i carbammati di etile, di propile e di butile e 64 per il carbammato di etile deuterato D5,
- Full Scan (FS): scansione completa degli ioni.

Si rideterminano i cromatogrammi con il solo ione avente rapporto m/z = 62. Gli altri ioni consentono di confermare la purezza dei picchi tenendo comunque conto dei rapporti delle loro rispettive intensità.
Nota: è possibile utilizzare specifici tipi di rivelatori, come il rilevatore azoto-fosforo (NPD) o il rivelatore a conduttività elettrolitica (Hall).

8. Preparazione del campione

I campioni da analizzare vengono ridotti al 40% vol. mediante l'aggiunta di acqua o etanolo.

9. Procedimento

9.1. Bevanda spiritosa con estratto secco < 20 g/L

In un matraccio da 10 mL portare a volume per l'iniezione con:

- 200 µL di soluzione di standard interno (figlia) a 10 mg/L,
- la soluzione standard o il campione portato al 40% vol.

La concentrazione dello standard interno di 200 µg/L può essere variata in funzione della concentrazione di carbammato di etile contenuta nel mezzo da analizzare.

9.2. Bevande spiritose con estratto secco > 20 g/L

A titolo esemplificativo, è possibile utilizzare:

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

- il metodo (1) con il quale è possibile estrarre il carbammato d'etile mediante etere dopo aver saturato il mezzo con solfato di sodio in eccesso (necessario per trattenere l'acqua),
- il metodo (2, 3) con il quale i carbammati vengono trattenuti su una colonna di estrazione in fase solida e successivamente eluiti e concentrati utilizzando diclorometano.

10. Calcoli (esempio in cui lo standard interno è rappresentato dal carbammato di propile o dal carbammato di butile)

Per la quantificazione viene utilizzato il rapporto m/z = 62 sia per lo standard interno sia per il carbammato di etile.

10.1. Determinazione del fattore di risposta

La quantificazione viene effettuata partendo dal fattore di risposta (FR) ottenuto dall'analisi della soluzione di riferimento:

$$FR = \frac{A_{SI}/C_{SI}}{A_{SS}/C_{SS}}$$

dove:

A_{SI} è l'area del picco dello standard interno e CSI la sua concentrazione,

A_{SS}è l'area del picco del carbammato di etile per la soluzione standard e CSS la sua concentrazione.

10.2. Calcolo delle concentrazioni dei campioni

Una volta calcolato il fattore di risposta, la concentrazione si calcola utilizzando la seguente formula:

$$C = Fconc. \times FR \times C_{SI} \times \frac{A}{A_{SI}}$$

dove:

C è la concentrazione del campione,

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017

A è l'area del picco,
Fconc. è il fattore di concentrazione associato a un'eventuale diluizione.

10.3. Espressione dei risultati

La quantità di carbammato di etile si esprime in µg/L, senza cifre decimali.

11. Bibliografia

1. BERTRAND, A., BARROS, P., "Dosage du Carbamate d'éthyle dans les vins et eaux de vie", Connaissance Vigne Vin, 1988, 22 (1) 39-47.
2. DENNIS, M. J., HOWARTH, N., MASSEY, R. C., PARKER, I., SCOTTER, M., STARTIN, J. R., "Method for the analysis of ethyl carbamate in alcoholic beverages by capillary gas chromatography", J. AOAC, 1986, 369-193.
3. RACCOLTA DEI METODI INTERNAZIONALI DI ANALISI DEI VINI E DEI MOSTI – OIV, Carbammato di etile, Metodo di tipo II OIV-MA-AS315-04.

Esemplare certificato conforme Sofia, 2 giugno 2017
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
Jean-Marie AURAND

© OIV 2017