РЕЗОЛЮЦИИ OIV-OENO 666-2023

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-МС)

ВНИМАНИЕ: данная резолюция отменяет следующую резолюцию:
- OIV/OENO 344/2010

ГЕНЕРАЛЬНАЯ АССАМБЛЕЯ,

НА ОСНОВАНИИ СТАТЬИ 2, параграфа 2 iv Соглашения от 3 апреля 2001 года о создании Международной организации по виноградарству и виноделию,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ Резолюцию OIV/OENO 344/2010 «Многоэлементный анализ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)», принятую в 2010 году,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ метод анализа OIV-MA-AS323-07 «Многоэлементный анализ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)»,

ПО ПРЕДЛОЖЕНИЮ Подкомиссии «Методы анализа»

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ об отмене Резолюции OIV/OENO 344/2010 «Многоэлементный анализ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)», и о принятии следующей резолюции,

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ о внесении в метод анализа OIV-MA-AS323-07 следующих поправок:

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-МС)

Метод I типа [1]

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный метод предназначен для определения присутствующих в вине элементов

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

в следующих диапазонах концентраций:

- Алюминий: 0,25–5,0 мг/л.
- Мышьяк: 0,010–10 мг/л.
- Бор: 10–40 мг/л.
- Бром: 0,20–2,5 мг/л.
- Кадмий: 0,001–0,040 мг/л.
- Кобальт: 0,002–0,050 мг/л.
- Медь: 0,10–2,0 мг/л.
- Стронций: 0,30–1,0 мг/л.
- Железо: 0,80–5,0 мг/л.
- Литий: 0,010–0,050 мг/л.
- Магний: 50–300 мг/л.
- Марганец: 0,50–1,5 мг/л.
- Никель: 0,010–0,20 мг/л.
- Свинец: 0,010–0,20 мг/л.
- Рубидий: 0,50–1,2 мг/л.
- Натрий: 5–30 мг/л.
- Ванадий: 0,003–0,20 мг/л.
- Цинк: 0,30–1,0 мг/л.

Помимо этого, метод ИСП-МС позволяет определять другие присутствующие в вине элементы.

При необходимости, для некоторых образцов, таких как вина с содержанием сахаров более 100 г/л, может быть полезной предварительная минерализация. В таком случае рекомендуется выполнить разложение образцов путем обработки азотной кислотой в микроволновой системе закрытого типа.

Данный метод также может использоваться для анализа сусла после минерализации.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Многоэлементный количественный анализ вина с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Проба вводится в высокочастотную плазму и распыляется в ней. Плазма вызывает десольватацию, атомизацию и ионизацию присутствующих в пробе элементов. Полученные ионы отделяются с помощью вакуумной системы, снабженной ионными линзами. Затем они разделяются в соответствии с их отношениями массы к заряду с помощью масс-спектрометра, например, квадрупольного. Качественное и количественно определение ионов осуществляется при помощи системы с электронным умножителем.

3. РЕАГЕНТЫ И РАСТВОРЫ

3.1. Вода степени чистоты I согласно стандарту ISO 3696.

3.2. Сертифицированные растворы (например, 100 мг/л), содержащие анализируемые металлы. Могут использоваться как многоэлементные, так и одноэлементные растворы.

3.3. Растворы внутренних стандартов (обычно 1 г/л). Некоторые примеры внутренних стандартов, пригодных для использования в данном методе, включают индий, скандий, теллур, родий, иттрий, иридий и германий (теллур, иттрий и германий рекомендуется использовать при определении мышьяка).

3.4. Азотная кислота (HNO_3) ≥ 60 % об. (металлические примеси $\leq$ 0,1 мкг/л). CAS 7697-37-2.

3.5. Аргон, чистота не ниже 99,999 %. CAS 7440-37-1.

3.6. Азот (максимальное содержание примесей: $H_2O \leq$ 3 мг/л, $O_2 \leq$ 2 мг/л, $C_nH_m \leq$ 0,5 мг/л). CAS 7727-37-9.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

3.7. Изопропиловый спирт, чистота не ниже 99,8 %. CAS 67-63-0.

ПРИМЕЧАНИЕ. Лаборатория должна посредством анализа чистых реагентов в указанных в методике количествах продемонстрировать отсутствие в них примесей анализируемых элементов.

Значения концентраций растворов и внутренние стандарты указаны в справочных целях.

Приготовление стандартных растворов:

Концентрация азотной кислоты в стандартах и в конечных разбавлениях образцов вина должна быть идентичной. Допустимая концентрация азотной кислоты определяется устойчивостью к ней используемого оборудования для ИСП-МС (обычно 1–5 % об.). Описанные ниже методики приготовления растворов приводятся в качестве примеров.

3.8. Базовый раствор (5 мг/л).

Поместить 5 мл воды 3.1 и 500 мкл раствора 3.2. в пробирку объемом 10 мл 4.4 и добавить 100 мкл азотной кислоты 3.4. Долить воду 3.1 до 10 мл и перемешать.

3.9. Раствор внутреннего стандарта (1 мг/л).

С помощью микропипеток 4.3 поместить 25 мл воды, 50 мкл раствора, содержащего индий или родий, 3.3 и 500 мкл азотной кислоты 3.4 в пробирку объемом 50 мл 4.5. Долить воду 3.1 до 50 мл и перемешать.

3.10. Раствор внутреннего стандарта (для поточного добавления внутреннего стандарта).

Раствор внутреннего стандарта можно вводить через отдельный канал перистальтического насоса и смешивать с образцом и калибровочным раствором с помощью тройника.

Приготовить данный раствор путем разбавления раствора 3.9 в соответствии с внутренним диаметром впускных трубок, чтобы концентрация внутреннего стандарта в конечной смеси составляла, например, 10 мкг/л.

3.11. Стандартные растворы калибровочной кривой.

Готовят разбавлением базового раствора 3.8. При выборе диапазона концентраций для серии стандартных растворов следует исходить из степени разбавления образца и характеристик используемого оборудования.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Использовать пипетки объемом 1000 и 100 мкл 4.3.

Добавить внутренний стандарт в таком количестве, чтобы конечная концентрация в разбавлении была идентична в стандартах и образцах (в данном примере 10 мкг/л). В случае поточного добавления внутреннего стандарта, описанного в пункте 3.10, добавлять внутренний стандарт к калибровочному раствору не следует.

Допускается приготовление описанных стандартных растворов путем взвешивания компонентов.

4. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

4.1. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой с реакционно-столкновительной ячейкой или без таковой.

4.2. Автоматический пробоотборник (факультативно).

4.3. Микропипетки объемом 1000, 500 и 100 мкл.

4.4. Градуированные пластмассовые пробирки объемом 10 мл с пробками.

4.5. Градуированные пластмассовые пробирки объемом 50 мл с пробками.

4.6. Покрытая тефлоном блочная система для расщепления веществ образцов или водяная баня с температурой до 90 °C.

5. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Дегазировать образцы, содержащие углекислый газ, путем продувки азота 3.6, обработки ультразвуком или иным подходящим методом.

С помощью микропипетки 4.3 поместить 5 мл воды 3.1, 500 мкл вина, 100–500 мкл азотной кислоты 3.4 и 100 мкл раствора внутреннего стандарта 3.9 (за исключением случая поточного добавления внутреннего стандарта, описанного в пункте 3.10) в пробирку объемом 10 мл 4.4. Долить воду 3.1 до отметки и перемешать.

Если растворы стандартов были приготовлены путем взвешивания компонентов, конечное разбавление образца также следует выполнять путем взвешивания.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

При анализе некоторых элементов могут потребоваться более значительные разбавления ввиду высокого естественного содержания этих элементов в образце.

Особые случаи

A. Бром

Бром имеет высокий потенциал ионизации, и его ионизация в плазме может быть неполной ввиду присутствия в вине в значительных концентрациях элементов с низким потенциалом ионизации. В связи с этим для правильного определения количества брома рекомендуется использовать разбавление 1:50 (в случае других разбавлений результаты анализа должны быть подтверждены методом «введено-найдено»).

B. Мышьяк

При определении мышьяка методом ИСП-МС присутствие этанола в образце способствует усилению ионизации этого элемента в плазме, что приводит к завышению результатов количественного анализа. Существует несколько способов нейтрализации данного эффекта, три из которых описаны ниже в качестве примера:

B.1. Использование теллура (Te) в качестве внутреннего стандарта:

Теллур характеризуется высокой энергией ионизации, благодаря чему он может использоваться для коррекции эффекта матрицы при определении мышьяка. Теллур добавляется к стандартам и образцам либо поточно, как описано в пункте 3.10, либо в процессе приготовления стандартов и образцов, как описано в пунктах 3.11 и 5 соответственно.

B.2. Добавление изопропилового спирта в стандарты и образцы:

Для устранения эффекта матрицы, обусловленного влиянием этилового спирта, присутствующего в вине, на ионизацию мышьяка, при приготовлении растворов образцов перед доливом воды до отметки добавить 200 мкл изопропилового спирта 3.7.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

При этом необходимо также добавить изопропиловый спирт 3.7 в растворы стандартов, как описано в пункте 3.11, до концентрации, в которой он присутствует в растворах образцов.

Если внутренний стандарт добавляется поточно с помощью тройника, изопропиловый спирт 3.7 может быть добавлен в раствор внутреннего стандарта 3.10 вместо добавления при приготовлении растворов стандарта и образца. Для расчета концентрации изопропилового спирта 3.7 в конечной смеси, необходимо учитывать внутренний диаметр впускных трубок образца и внутреннего стандарта. Согласно рекомендациям, концентрация изопропилового спирта 3.7 в конечном растворе должна составлять примерно 2 % об. Концентрацию изопропилового спирта 3.7 в конечной смеси рассчитывают с помощью следующего уравнения:

$$Cf = Co \times F,$$

где:

- Cf – концентрация изопропилового спирта 3.7 в конечном растворе,
- Co – концентрация изопропилового спирта 3.7, добавленного к раствору внутреннего стандарта 3.10,
- F – коэффициент разбавления, значение которого определяют с помощью следующего уравнения:

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

где:

DI_1 – внутренний диаметр трубки подачи внутреннего стандарта,

DI_2 – внутренний диаметр трубки подачи образца.

B.3. Минерализация образца

Описанная ниже методика приводится в качестве примера.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Подготовка образца: аккуратно извлечь пробку, не допуская попадания в вино ее обломков. Отбирать образцы вина пипеткой непосредственно из бутылки без использования промежуточной емкости. С помощью микропипетки 4.3 поместить 2,5 мл вина, 2,5 мл концентрированной азотной кислоты 3.4, 2 мл воды 3.1. и 500 мкл раствора внутреннего стандарта 3.9 в пробирку объемом 50 мл 4.4.

Подождать несколько минут, т.к. происходящая в пробирке экзотермическая реакция может стать причиной перелива жидкости через край.

Герметично закрыть пробирки или снабдить их системой возврата паров жидкости. Поместить растворы в нагревательную систему 4.6, термостатированную при 90 °C, на 180 мин.

После завершения расщепления веществ образцов дождаться охлаждения образцов до комнатной температуры.

Долить воду 3.1 до 50 мл и перемешать.

6. МЕТОДИК

Данная методика приводится в качестве примера.

Привести спектрометр в рабочее состояние (насос включен, плазма генерируется) согласно указаниям производителя.

Промыть систему в течение 20 мин раствором азотной кислоты с концентрацией 2 % об. 3.4.

Проверить исправность оборудования. Выполнить анализ контрольного образца с нулевой концентрацией анализируемого элемента и серии растворов стандартов с повышающейся концентрацией и внутренних контролей качества, установленных в каждой лаборатории.

Элемент	m/z*
Алюминий	27
Мышьяк	75 / 91 (для AsO в реакции с кислородом)
Бор	11
Бром	79
Кадмий	114

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Элемент	m/z*
Кобальт	59
Медь	63
Стронций	88
Железо	56/57
Литий	7
Магний	24
Марганец	55
Никель	60
Свинец	среднее от 206, 207 и 208
Рубидий	85
Натрий	23
Ванадий	51
Цинк	64

* Данная таблица приводится в качестве ориентира. При использовании некоторых видов оборудования могут потребоваться другие изотопы.

В случае использования оборудования без реакционно-столкновительной ячейки для некоторых элементов может потребоваться использование поправочных уравнений.

ПРИМЕЧАНИЕ.

Количественному определению некоторых элементов могут препятствовать спектральные интерференции. Ниже описаны возможные виды таких интерференций:

© OIV 2023

- Изобарные интерференции (два элемента одинаковой массы, например, индий-115 и олово-115). В этом случае необходимо правильно выбрать анализируемый изотоп.
- Интерференции, обусловленные двухзарядными ионами и интерференции, обусловленные оксидами. Концентрация оксидов и двухзарядных ионов может быть определена до начала анализа с помощью контрольных растворов. Снижению эффекта данных интерференций способствует оптимизация параметров оборудования (расход распыления, настройка линз, положение факела распылителя и т.д.).
- Интерференции, обусловленные присутствием полиатомных ионов. Эффект данных интерференций может корректироваться путем использования поправочных уравнений или даже реакционно-столкновительных ячеек.

7. РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты анализов могут быть непосредственно рассчитаны с помощью соответствующего программного обеспечения.

Результаты должны быть выражены в тех же единицах измерения, что и максимальные допустимые концентрации, указанные в нормативных документах.

Концентрация элементов в разбавленных образцах определяется путем интерполяции калибровочной кривой. Расчет концентрации элементов в образце выполняется согласно следующему уравнению:

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

где:

- C — концентрация элемента в образце,
- C_m— концентрация элемента в разбавленном образце,
- V_t— конечный объем анализируемого раствора, мл,
- V_m— объем аликвоты вина, мл.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

8. ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Значения статистических параметров, полученных в ходе межлабораторных испытаний, приводятся в Приложении A.

В табл. 1 показаны относительные стандартные отклонения, %, повторяемости и воспроизводимости метода (RSDr, % и RSDR, %). * C — концентрация.

Таблица 1. Относительные стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости

Элемент	Концентрация, мг/л	RSD_r, %	RSD_R, %
Алюминий	0,25–5,0	4	10
Бор	10–40	3,8	6,3
Бром	0,20–1,0	4,1	16,3
	≥ 1,0–2,5	2,1	8,0
Кадмий	0,001–0,020	0,06 C*+0,18	10
	≥ 0,020–0,040	1,5	10
Кобальт	0,002–0,050	3,2	13,2
Медь	0,10–0,50	3,8	11,4
	≥ 0,50–2,0	2,0	11,4
Стронций	0,30–1,0	2,5	7,5
Железо	0,80–1,0	4,2	15,7
	≥ 1,0–5,0	4,2	7,8
Литий	0,010–0,050	7	12

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Магний	50–300	2	6
Марганец	0,50–1,5	3	7
Никель	0,010–0,20	5	8
Свинец	0,010–0,050	8	7
	≥ 0,050–0,20	2	7
Рубидий	0,50–1,2	3	6
Натрий	5–10	2	10
	≥ 10–30	0,3 C*–2,5	10
Ванадий	0,003–0,010	8	10
	≥ 0,010–0,20	3	10
Цинк	0,30–1,0	5	12

Значения статистических параметров, полученных в ходе внутренней валидации для мышьяка, приводятся в Приложении B.

9. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ISO 5725:1994. Precision of test methods-Determination of repeatability and reproducibility for a Standard test method by interlaboratory test (Точность методов испытания. Определение повторяемости и воспроизводимости результатов стандартного метода испытания путем проведения межлабораторных испытаний).
- ISO 17294:2004. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines (Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Часть 1. Общие требования).

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

- Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., Barbaste M. and Medina B. (2002), Anal. Bioanal Chem., 374, 314-322.
- Castiñeira M.M., Brandt R., von Bohlen A. and Jakubowski N. (2001), Frenesius J. Anal. Chem., 370, 553-558.
- Castiñeira M.M., Brandt R., von Bohlen A., Jakubowski N. and Andersson J.T. (2004), J. Agric Food Chem., 52, 2962-2974.
- Almeida C.M.R. and Vasconcelos M.T.S.D. (2003), J. Agric. Food Chem., 51, 3012-3023.
- Almeida C.M.R. and Vasconcelos M.T.S.D. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 4788-4798.
- Pérez-Jordan M.Y., Soldevilla J., Salvador A., Pastor A. and de la Guardia M. (1998), J. Anat. At. Spectrom., 13, 33-39.
- Perez-Trujillo J.-P., Barbaste M. and Medina B. (2003), Anal. Lett., 36(3), 679-697.
- Taylor V.F, Longerich H.P. and Greenough J.D. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 856-860.
- Thiel G., Geisler G., Blechschmidt I. and Danzer K. (2004), Anal. Bioanal. Chem, 378, 1630-1636.

ПРИЛОЖЕНИЕ A РЕЗУЛЬТАТЫ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Метод был проверен в ходе двух межлабораторных испытаний с оценкой точности согласно требованиям стандарта ISO 5725. Систематическая погрешность метода была определена методом «введено-найдено».

Первое межлабораторное испытание

В ходе исследований использовались восемь образцов (A, B, C, D, E, F, MH1 и MH2) следующего происхождения:

- Три образца красного вина, с добавкой и без нее.
- Три образца белого вина, с добавкой и без нее.
- Два искусственных водно-спиртовых образца, полученных путем смешивания этанола и воды.

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Водно-спиртовой образец MH1 в ходе испытания продемонстрировал нестабильность, потому полученные для него результаты не были учтены.

	MH2	A	B	C	D	E	F
Концентрация металла, мг/л	Водно-спиртовая смесь	Красное вино 2	Красное вино 3	Белое вино 2	Белое вино 3	Красное вино	Белое вино
Алюминий	5	0,5	2	2	1	Без добавки	Без добавки
Кадмий	0,001	0,005	0,02	0,05	0,01	Без добавки	Без добавки
Стронций	0,300	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки
Литий	0,020	0,01	0,02	0,04	0,01	Без добавки	Без добавки
Магний	50	100	200	50	25	Без добавки	Без добавки
Марганец	0,500	0,5	1	1	0,5	Без добавки	Без добавки
Никель	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Без добавки	Без добавки
Свинец	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Без добавки	Без добавки
Рубидий	1,0	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки	Без добавки
Натрий	20	10	10	20	5	Без добавки	Без добавки
Ванадий	0,070	0,025	0,2	0,1	0,1	Без добавки	Без добавки
Цинк	0,010	0,05	0,1	0,15	0,05	Без добавки	Без добавки

Второе межлабораторное испытание

В ходе исследований использовались 16 образцов (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P) следующего происхождения:

© OIV 2023

- Четыре образца красного вина, с добавкой и без нее.
- Четыре образца портвейна, с добавкой и без нее.
- Шесть образцов белого вина, с добавкой и без нее.
- Два образца шампанского.

Количества добавленных в образцы элементов

Образцы	Код	Добавка	B	Br	Co	Cu	Fe
			мг/л	мг/л	мкг/л	мг/л	мг/л
Белое вино	F-N	Без добавки	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C-I	Добавка 1	5,0	0,5	5,0	5,0	1,0
	A-O	Добавка 2	10,0	1,0	10,0	1,0	2,0
Ликерное вино	B-K	Без добавки	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	E-L	Добавка 3	15,0	1,5	20,0	1,5	3,0
Красное вино	D-M	Без добавки	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	H-J	Добавка 4	20,0	2,0	50,0	2,0	5,0
Игристое вино	G-P	Без добавки	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

© OIV 2023

ПАРАМЕТРЫ ТОЧНОСТИ (таблицы 1–17)

Значения коэффициента Хорrата $Horrat_r$ и $Horrat_R$ были получены из уравнения Горвица с учетом поправки Томпсона для концентрации ниже 120 мкг/л.

Таблица 1. Алюминий, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD_r, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	$Horrat_R$
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
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

Таблица 2. Бор, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD_r, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	$Horrat_R$
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

Таблица 3. Бром, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD_r, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	$Horrat_r$	SR	R	RSD_R, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	$Horrat_R$
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

© OIV 2023

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

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

Таблица 4. Кадмий, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	**ЛАБ. №**	**Принято**	**Присвоенное значение**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$, %**	**Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %**	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$, %**	**Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %**	**Horrat$_R$**
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

Таблица 5. Кобальт, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	**ЛАБ. №**	**Принято**	**Присвоенное значение**	**Sr**	**r**	**RSD$_r$, %**	**Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %**	**Horrat$_r$**	**SR**	**R**	**RSD$_R$, %**	**Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %**	**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

Таблица 6. Медь, мг/л

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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
H-J	10	7	2,1	0,018	0,050	0,86	9,5	0,09	0,24	0,69	11	14	0,79

Таблица 7. Стронций, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 8. Железо, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

© OIV 2023

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

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

Таблица 9. Литий, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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
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

Таблица 10. Магний, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 11. Марганец, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

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

Таблица 12. Никель, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD $_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 13. Свинец, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD $_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 14. Рубидий, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD $_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	Horrat$_R$
A	11	6	717	14	41	2,0	11	0,18	13	36	1,8	17	0,11

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

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
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

Таблица 15. Натрий, мг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 16. Ванадий, мкг/л

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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

Таблица 17. Цинк, мкг/л

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

ОБРАЗЕЦ	ЛАБ. №	Принято	Присвоенное значение	Sr	r	RSD$_r$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. повт., %	Horrat$_r$	SR	R	RSD$_R$, %	Коэффициент Горвица, относ. станд. откл. воспр., %	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
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

ПРИЛОЖЕНИЕ В РЕЗУЛЬТАТЫ ВНУТРЕННЕЙ ВАЛИДАЦИИ ДЛЯ МЫШЬЯКА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВИНЕ С ПОМОЩЬЮ ИСП-МС ПО МЕТОДУ OIV/OENO 344/2010 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕЛЛУРА В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Образцы были приготовлены и проанализированы в двух повторностях в течение в общей сложности пяти дней, разделенных перерывами. Количественное определение было выполнено с использованием двух разных систем ИСП-МС.

Образцы были подготовлены по методу OIV/OENO 344/2010 с разбавлением 1 мл вина в 20 мл азотной кислоты с концентрацией 3 %, ни один из них не подвергался предварительной минерализации.

Внутренний стандарт: теллур, добавлялся поточно.

Результаты валидации:

Продукт	Референтное значение, мкг/л	Результат, мкг/л	Введено, мкг/л	Открываемость, %	RSD$_r$, %	RSD$_R$, %
Красное вино		<5	10	101	3,27	8,1
			200	100	0,98	3,1
			1000	102	3,1	5,8

Сертификат соответствия Херес, 9 июня 2023
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Пау Рока

© OIV 2023

Белое вино		<5	10	99	1,8	5,1
			200	102	2,8	4,7
			1000	101	2,2	5,8
Ликерное вино		<5	10	102	0,9	5,4
			200	104	1,4	5,2
			1000	103	1,1	4,4
Игристое вино		<5	10	101	3,2	6,8
			200	101	0,8	4,3
			1000	103	4,1	5,8
*Сертифицированный стандартный образец красного вина MAPA 2021 г.	39,0 ± 2,17	39,77	—	102	3,8	1,1
*[1]Сертифицированный стандартный образец белого вина MAPA 2021 г.	59,5 ± 3,7	58,16	—	98	2,0	1,9

*Сертифицированный эталонный материал (CRM) красного вина, произведенный в результате сравнительных испытаний, проведенных Министерством сельского хозяйства, рыболовства и продовольствия Испании (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación – MAPA) в 2021 году.

*[1]Сертифицированный эталонный материал (CRM) белого вина, произведенный в результате сравнительных испытаний, проведенных Министерством сельского хозяйства, рыболовства и продовольствия Испании (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación – MAPA) в 2021 году.

[1] Тип II для перечисленных элементов за исключением мышьяка. Тип IV для мышьяка.

© OIV 2023