

RESOLUTION OIV-OENO 662K-2024

BESTIMMUNG VON MINERALSTOFFEN IN TRAUBENSAFT, RÜCKVERDÜNNTEM TRAUBENSAFT, KONZENTRIERTEM TRAUBENSAFT UND TRAUBENNEKTAR MITTELS ICP-AES (INDUKTIV GEKOPPELTES PLASMA-ATOMEMISSIONSSPEKTROMETRIE)

Typ IV-Methode

DIE GENERALVERSAMMLUNG,

GESTÜTZT auf Artikel 2 Absatz IV des Übereinkommens vom 3. April 2001 zur Gründung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein,

AUF VORSCHLAG der Unterkommission „Analysemethoden“,

IN DER ERWÄGUNG, dass die Methode OIV-MA-AS322-13 der *Sammlung internationaler Analysemethoden für Wein und Most* zur Anwendung kommt,

IN DER ERWÄGUNG, dass bei konzentriertem Traubensaft die Verdünnung der Probe bei der Berechnung berücksichtigt werden sollte,

BESCHLIESST, die folgende Methode einzufügen:

Bestimmung von Mineralstoffen in Traubensaft, rückverdünntem Traubensaft, konzentriertem Traubensaft und Traubennektar mittels ICP-AES (Induktiv gekoppeltes Plasma - Atomemissionsspektrometrie)

Typ IV-Methode

1. Warnhinweis

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN: Bei der Handhabung von Säuren sind Augen und Hände zu schützen, und es ist unter einer geeigneten Abzugshaube zu arbeiten.

2. Anwendungsgebiet

Die vorliegende Methode beruht auf der Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) und dient der Bestimmung des Gehaltes folgender Elemente in Traubensaft, rückverdünntem Traubensaft, konzentriertem Traubensaft und Traubennektar:

Wichtigste Mineralstoffe:

- Kalium (bis zu 3500 mg/L),
- Calcium (bis zu 800 mg/L),
- Magnesium (bis zu 1080 mg/L),
- Natrium (bis zu 40 mg/L).

Spurenelemente:

- Eisen (0,2 mg/L bis 10,0 mg/L)
- Kupfer (0,1 mg/L bis 5,0 mg/L)
- Zink (0,5 mg/L bis 10,0 mg/L)
- Strontium (0,1 mg/L bis 3,0 mg/L)
- Aluminium (0,2 mg/L bis 5 mg/L)
- Barium (0,1 mg/L bis 5,0 mg/L)

3. Prinzip

3.1. Simultane Analyse von Haupt- und Spurenelementen

Um sowohl Haupt- als auch Spurenelemente analysieren zu können, wird zur Vorbereitung der Proben bei dieser Methode ein Verdünnungsfaktor von 1:5 empfohlen.

Die Kalibrierlösung enthält Salpetersäure (HNO_3 - 1 % v/v), die zur Stabilisierung der Säuren verwendet wird. In dieser Methode werden die Linien Sc 335,372 (Scandium zu 5 mg/l) und Cs 697,327 (Cäsium zu 1 % m/V in CsNO_3) als interner Standard empfohlen, um die Auswirkungen anderer nicht-spektraler Interferenzen zu minimieren.

Weitere sorgfältig ausgewählte interne Standards wie $\text{Y}_{371,029}$, können ebenfalls zur Optimierung der Methode verwendet werden.

Das als interner Standard verwendete Cäsium in Form von CsNO_3 besitzt ebenfalls die Eigenschaften eines Ionenpuffers. Dieser Puffer drängt das Ionisationsgleichgewicht

der anderen Elemente zurück. Auch Cäsiumchlorid (CsCl) kann als Ionenpuffer verwendet werden.

Die internen Standards und der Ionenpuffer werden im selben Messkolben gelöst und der Probe über einen dritten Kanal der peristaltischen Pumpe zugeführt. Sie erreichen dabei den Zerstäuber als homogene Mischung.

3.2. Analyse der Hauptelemente

Werden nur die Hauptelemente analysiert, ist die Probe 1:50 zu verdünnen. Den Standards und den Proben wird zur Stabilisierung der Säuren Salpetersäure (HNO₃ - 1 % v/v) zugegeben.

Aufgrund der Verdünnung können die Matrixeffekte als unerheblich betrachtet werden. Eine Verwendung der internen Standards ist nicht erforderlich.

4. Reagenzien und Materialien

Sofern nicht anders angegeben, werden ausschließlich Reagenzien von anerkannter Analysequalität verwendet.

- 4.1. Ultrareines Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität gemäß ISO 3696,
- 4.2. Zertifizierte Lösung(en) einzelner Elemente (1.000 mg/L oder 10.000 mg/l) für die zu analysierenden Mineralstoffe und den internen Standard (z. B. Scandium),
- 4.3. Interne Kontrolle: zertifiziertes Referenzmaterial (Traubensaft, rückverdünnter Traubensaft, konzentrierter Traubensaft und Traubennektar) oder Probe aus einem Eignungsprüfungsprogramm, die die zu analysierenden Stoffe enthält,
- 4.4. Salpetersäure > 60 % (für die Spurenanalyse, CAS-Nr. [7697-37-2](#)),
- 4.5. Salpetersäurelösung (1 % v/v)

Zur Herstellung einer 1 %-igen Salpetersäurelösung wird Wasser (4.1) in den Messkolben gegeben, es werden 10 mL Salpetersäure (4.4) in einen 1000 mL-Messkolben (5.3) gegeben und mit Wasser (4.1) aufgefüllt.

Zur Herstellung einer 1%igen Salpetersäurelösung wird Wasser (4.1) in den Messkolben gegeben.

- 4.6. Salpetersäurelösung (10 %)

Zur Herstellung einer Salpetersäurelösung (10 % v/v) wird Wasser (4.1) in den Messkolben gegeben, es werden 100 mL Salpetersäure (4.4) in einen 1000 mL-Messkolben (5.3) gegeben und mit Wasser (4.1) aufgefüllt.

- 4.7. Argon, Reinheit mindestens 99,999 %

5. Geräte

5.1. Optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle und Monochromator (zur Analyse der Wellenlängen siehe Tabelle von Sektion 7) mit axialer, radialer oder dualer Einstellung und vorzugsweise sequentiellm Detektor des Typs PM, CCD, CID oder SCCD.

Hinweis 1: Bei Verwendung eines internen Standards wird für die Durchführung der Multielementanalyse ein Simultan-Spektrometer dringend empfohlen.

Hinweis 2: Für eine höhere Empfindlichkeit und geringe Störanfälligkeit der Methode können weitere Systeme der Probenezufuhr verwendet werden (Fließinjektionssystem, Desolvation durch Mikrowellen (MWDS) usw.).

5.2. Geeichte Mikropipetten für den Bereich 200 µL - 5 mL bzw. Vollpipetten für den Bereich 1, 5 - 10 mL

5.3. Messkolben

Hinweis 3: Alle bei der Bestimmung zu verwendenden Materialien müssen mindestens 12 Stunden in eine Salpetersäurelösung (4.6) getaucht und anschließend mehrmals mit Wasser (4.1.) gespült werden. Zur Vermeidung von Kontaminationen sind entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu treffen.

Zur Bewertung der Robustheit der Methode unter Berücksichtigung des verwendeten Geräts wird empfohlen, das Intensitätsverhältnis Mg 279,800/Mg 285,213 zu berechnen, wobei es sich bei Mg 285,213 um eine atomare Linie und bei 279,800 um eine Ionenlinie handelt.

6. Vorbereitung der Probe

6.1. Festlegung des Kalibrierbereichs

Die Anzahl der Kalibrierlösungen hängt von der gewünschten Zuverlässigkeit ab. Es werden mindestens fünf Kalibrierlösungen benötigt. Die Genauigkeit der Ergebnisse werden anhand eines Referenzmaterials geprüft.

Der Kalibrierbereich wird anhand der vorgenommenen Probenverdünnung festgelegt und muss den Anwendungsbereich der verschiedenen Elemente abdecken. In den Standards und den Proben muss Salpetersäure in gleicher Konzentration vorliegen.

6.1.1. Vorbereitung einer Standardlösung zur simultanen Analyse von Hauptelementen und Spurenelementen (Verdünnung 1:5):

Mit einer Mikropipette (5.2) in einen 100 mL-Messkolben (5.3) die erforderliche Menge Standard zum Erreichen der beabsichtigten Konzentration in der endgültigen Lösung und 1 mL Salpetersäure (4.4) geben; mit Wasser (4.1) auf 100 mL auffüllen und homogenisieren.

6.1.2. Vorbereitung einer Standardlösung zur Analyse von Hauptelementen (Verdünnung 1:50):

Mit einer Mikropipette (5.2) in einen 100 mL-Messkolben (5.3) die erforderliche Menge Standard zum Erreichen der beabsichtigten Konzentration in der endgültigen Lösung geben; mit Salpetersäure (4.5) auf 100 mL auffüllen und homogenisieren.

6.2. Vorbereitung der Versuchsproben

6.2.1. Vorbereitung der Proben zur simultanen Analyse von Haupt- und Spurenelementen (Verdünnung 1:5):

Mit einer Vollpipette oder Mikropipette (5.2) in einen 50 mL-Messkolben (5.3) 10 mL Probe, 0,5 mL Salpetersäure (4.4) geben; mit Wasser (4.1) auf 50 mL auffüllen und homogenisieren.

Mineralisierung, zum Beispiel durch einen Mikrowellen-Aufschluss, ermöglicht die Zerstörung organischer Verbindungen. Ist die Konzentration einiger Elemente zu hoch (höher als die des Standards mit der höchsten Konzentration in der Kalibrierung), kann eine höhere Verdünnung erforderlich sein.

Hinweis 4: Je nach Robustheit des verwendeten Geräts und unter Berücksichtigung der Verwendung des Ionenpuffers und der internen Standards kann mit einem Verdünnungsfaktor von 1:2 gearbeitet werden, um die Empfindlichkeit der Methode für Spurenelemente zu verbessern. Die Kalibrierbereiche und ggf. die Prüfparameter (Leistung usw.) sind entsprechend abzuändern.

6.2.2. Vorbereitung der Proben zur Analyse von Hauptelementen (Verdünnung 1:50):

Mit einer Vollpipette oder Mikropipette (5.2) 1 mL Probe und 0,5 mL Salpetersäure (4.4) in einen 50 mL-Messkolben (5.3) geben; mit Wasser (4.1) auf 50 mL auffüllen und homogenisieren.

Hinweis: Konzentrierter Traubensaft wird mit der fünffachen Wassermenge (m/m) verdünnt, dann wie in Ziffer 6.2.1 oder 6.2.2 beschrieben vorgehen. Die Verdünnung ist bei der endgültigen Berechnung (Ziffer 8) zu berücksichtigen.

7. Durchführung

7.1. Prüfparameter

Die Parameter sind hier als Beispiel aufgeführt und können je nach verwendetem Gerät geändert werden.

- Leistung: 1,3 kW
- Durchfluss Plasmagas: 15 L/Min.
- Durchfluss Trägergas: 1,5 L/Min.
- Sprühdruck: 200 kPa
- Stabilisierungszeit: 20 s
- Messdauer je Wiederholung: 5 s
- Pumpengeschwindigkeit: 15 Umdrehungen/Min.
- Spüldauer: 30 s
- Rohrinnendurchmesser interner Standard: 0,51 mm
- Rohrinnendurchmesser Probe: 0,8 mm

Das Gerät wird eingeschaltet (Pumpe in Betrieb und Plasma eingeschaltet) und das System mindestens 20 Minuten lang mit 1 %-iger Salpetersäure (4.5) gereinigt.

Nach einer Blindprobe werden die Standards in der Reihenfolge steigender Konzentrationen analysiert. Eine Referenzprobe kann zur internen Qualitätskontrolle (4.3) verwendet werden, um die Kalibrierung zu überprüfen. Anschließend wird die Blindprobe erneut analysiert, um einen Memoryeffekt auszuschließen. Die Proben werden dann analysiert, wobei beispielsweise alle zehn Proben und am Ende der Analyseserie eine Qualitätskontrolle durchzuführen ist.

Anhand der für die Kontrollprobe erhaltenen Ergebnisse kann eine Prüfkarte erstellt werden, um die Annahmekriterien und im Falle von Abweichungen die zu ergreifenden Maßnahmen festzulegen.

Die Analysen werden für jedes Element mit mindestens 3 Wiederholungen durchgeführt. In Tabelle I sind die Linien aufgeführt, die für die verschiedenen Elemente verwendet werden können (je nach Gerät können andere Linien verwendet werden).

Tabelle I - Mineralstoffe und ihre jeweilige Hauptlinie, sekundäre Linie und entsprechender interner Standard

Elemente	Hauptlinie ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Verwendbarer interner Standard	Sekundäre Linie ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Verwendbarer interner Standard
K	769,897 (I) (1,6 eV)	Cs 697,327	766,491 (I) (1,6 eV)	Cs 697,327
Ca	317,933 (II) (10 eV)	Sc 335,372	315,887 (II) (10,1 eV)	Sc 335,372
Mg	285,213 (I) (4,3 eV)	Cs 697,327	279,800 (II) (10,6 eV)	Sc 335,372
Na	589,592 (I) (2,1 eV)	Cs 697,327		
Fe	259,940 (II) (12,7 eV)	Sc 335,372	239,563 (II) (11,4 eV)	Sc 335,372
Cu	327,395 (I) (3,8 eV)	Cs 697,327	324,754 (I) (3,8 eV)	Cs 697,327
Zn	213,857 (I) (5,8 eV)	Cs 697,327	206,200 (II) (12,2 eV)	Sc 335,372
Mn	257,61 (II) (12,3 eV)	Sc 335,372	260,568 (II) (11 eV)	Sc 335,372
Sr	421,552 (II) (8,6 eV)	Sc 335,372	407,771 (II) (8,7 eV)	Sc 335,372
Al	396,152 (I) (3,1 eV)	Cs 697,327	167,019 (I) (7,4 eV)	Cs 697,327
Rb	780,026 (I) (1,6 eV)	Cs 697,327		
Li	670,783 (I) (1,9 eV)	Cs 697,327		
Ba	455,403 (II) (7,9 eV)	Sc 335,372		

Elemente	Hauptlinie ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Verwendbarer interner Standard	Sekundäre Linie ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Verwendbarer interner Standard
Sc	335,372 (II) (10,3 eV)			
Cs	697,327 (I) (1,8 eV)			

8. Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die Berechnung der Konzentration der in der Probe enthaltenen Elemente erfolgt anhand folgender Gleichung:

$$C = \frac{Cm \times Vt}{Vm}$$

Wobei:

C: Konzentration des Elements in der Probe (mg/L)

Cm: Konzentration des Elements in der verdünnten Lösung (mg/L)

Vt: Volumen des zur Verdünnung verwendeten Messkolbens (mL) (hier V = 50 mL)

Vm: Volumen der zur Verdünnung entnommenen Probe (mL) (hier V = 1 oder 10 mL)

Die Ergebnisse werden in mg/L mit einer Dezimalstelle angegeben.

9. Eigenschaften der Methode

Es wurde eine Validierungsstudie durchgeführt, um die Eignung der Methode für Traubensaft zu bewerten. Dabei wurde die Genauigkeit der Methode berücksichtigt, die durch die Festlegung der Präzisions- und Richtigkeitswerte der Methode bestimmt wurde.

Für die Datenerfassung wurden für jeden Mineralstoff Referenzmaterialien (synthetische Lösungen und dotierte Proben) verwendet, wobei der Konzentrationsbereich den Anwendungsbereich abdeckte. Jedes n=5 Material wurde im Rahmen einer Doppelbestimmung unter Vergleichsbedingungen und innerhalb der zeitlichen Stabilitätsgrenzen des jeweiligen Materials für den betreffenden Parameter

analysiert.

9.1. Präzisionsergebnisse

Die Präzisionsergebnisse für die einzelnen Mineralstoffe sind in den nachstehenden Tabellen II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X und XI aufgeführt. Dabei ist Sr die Standardabweichung der Wiederholbarkeit, r die Wiederholbarkeit, SI die Standardabweichung der Laborpräzision und % VK_r der Variationskoeffizient der Präzision.

Tabelle II – Präzisionsdaten für Kalium 766,4 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	100,00	750,00	1500,00	2250,00	3000,00
Mittelwert	104,97	800,80	1600,30	2345,90	3146,00
Sr	1,58	17,67	22,25	68,14	51,49
r	4,44	49,44	62,31	190,81	144,19
SI	5,55	46,74	88,32	148,47	201,42
%VK _r (k=2)	10,58	11,67	11,04	12,66	12,80

Tabelle III – Präzisionsdaten für Calcium 317,9 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	2,00	200,00	400,00	600,00	800,00
Mittelwert	2,10	201,25	402,40	590,10	770,10
Sr	0,16	3,82	5,60	7,19	12,21
r	0,46	10,70	15,93	20,13	34,18

SI	0,20	3,08	8,92	11,5	17,85
%VK _r (k=2)	19,30	3,06	4,43	3,90	4,64

Tabelle IV – Präzisionsdaten für Magnesium 279,0 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	5,00	270,00	540,00	810,00	1080,00
Mittelwert	5,34	279,90	540,20	779,40	997,80
Sr	0,34	4,50	4,63	7,45	14,37
r	0,95	12,61	12,95	20,87	40,24
SI	0,63	6,58	11,60	20,52	37,84
%VK _r (k=2)	23,79	4,70	4,29	5,27	7,59

Tabelle V – Präzisionsdaten für Natrium 588,9 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	6,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Mittelwert	5,99	10,08	17,35	27,47	40,92
Sr	0,04	0,13	0,29	0,63	0,22
r	0,12	0,37	0,82	1,78	0,64
SI	0,29	0,48	0,82	1,54	2,16
%VK _r (k=2)	9,87	9,51	9,49	11,27	10,56

Tabelle VI – Präzisionsdaten für Eisen 238,2 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 (Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)
Zielwert	0,25	2,50	7,50	10,00
Mittelwert	0,23	2,56	7,63	9,81
Sr	0,01	0,08	0,33	0,14
r	0,03	0,23	0,93	0,40
SI	0,05	0,17	0,43	0,74
%VK _r (k=2)	46,70	13,78	11,51	15,19

Tabelle VII – Präzisionsdaten für Kupfer 224,7 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	0,10	1,25	2,50	3,75	5,00
Mittelwert	0,10	1,28	2,61	3,83	5,01
Sr	0,01	0,05	0,03	0,04	0,06
r	0,02	0,15	0,07	0,11	0,17
SI	0,01	0,08	0,12	0,13	0,23
%VK _r (k=2)	23,38	13,75	9,20	6,82	9,55

Tabelle VIII – Präzisionsdaten für Zink 213,8 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	0,08	2,50	5,00	7,50	10,00
Mittelwert	0,07	2,44	4,91	7,28	9,55
Sr	0,01	0,04	0,05	0,10	0,11
r	0,01	0,12	0,15	0,28	0,32
SI	0,01	0,05	0,13	0,24	0,24
%VK _r (k=2)	20,90	4,29	5,62	6,51	4,94

Tabelle IX – Präzisionsdaten für Strontium 407,7 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 (Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)
Zielwert	0,07	1,50	2,25	3,00
Mittelwert	0,07	1,50	2,25	3,02
Sr	0,01	0,06	0,04	0,03
r	0,01	0,19	0,13	0,11
SI	0,01	0,12	0,17	0,25
%VK _r (k=2)	35,98	16,10	15,35	16,96

Tabelle X – Präzisionsdaten für Aluminium 396,0 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
-----------	--	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Zielwert	0,20	1,25	2,50	3,75	5,00
Mittelwert	0,26	1,29	2,43	3,58	4,91
Sr	0,01	0,06	0,04	0,10	0,04
r	0,04	0,16	0,11	0,28	0,12
SI	0,02	0,09	0,11	0,10	0,28
%VK _r (k=2)	16,80	14,68	9,64	6,08	11,62

Tabelle XI – Präzisionsdaten für Barium 455,4 nm (mg/L)

Präzision	Material 1 (synthetische Lösung)	Material 2 Traubensaft)	Material 3 (Traubensaft)	Material 4 (Traubensaft)	Material 5 (Traubensaft)
Zielwert	0,12	1,25	2,50	3,75	5,00
Mittelwert	0,15	1,28	2,52	3,74	4,83
Sr	0,01	0,02	0,055	0,05	0,05
r	0,01	0,04	0,12	0,13	0,13
SI	0,01	0,02	0,05	0,06	0,07
%VK _r (k=2)	8,87	2,44	4,15	3,00	2,98

10. Literatur

- OIV-Sammlung internationaler Analysemethoden für Wein und Most, Methode OIV-MA-AS322-13:R2013
- ISO 3696: Wasser für analytische Zwecke – Anforderungen und Prüfungen