RESOLUCIÓN OIV-OENO 662K-2024

DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS MINERALES EN EL ZUMO DE UVA, EL ZUMO DE UVA CONCENTRADO, EL ZUMO DE UVA RECONSTITUIDO Y EL NÉCTAR DE UVA POR ICP/AES (ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO)

Método de tipo IV

LA ASAMBLEA GENERAL,

VISTO el artículo 2, párrafo iv del Acuerdo del 3 de abril de 2001 por el que se crea la Organización Internacional de la Viña y el Vino,

A PROPUESTA de la Subcomisión “Métodos de Análisis”,

CONSIDERANDO la aplicación del Método OIV-MA-AS322-13 del Compendio de Métodos Internacionales de Análisis de Vinos y Mostos,

CONSIDERANDO que en los cálculos se debe tener en cuenta la dilución de las muestras de zumo de uva concentrado,

DECIDE incorporar el siguiente método:

Determinación de los elementos minerales en el zumo de uva, el zumo de uva concentrado, el zumo de uva reconstituido y el néctar de uva por ICP/AES (espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo)

Método de tipo IV

1. Advertencia

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD - Al manipular ácidos, los operarios deberían protegerse las manos y los ojos. Los ácidos deben ser manipulados bajo una campana apropiada.

2. Ámbito de aplicación

El presente protocolo describe un método de espectrometría de emisión atómica con fuente de acoplamiento inductivo (ICP-AES) para la determinación del contenido de

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

los siguientes elementos en zumo de uva, zumo de uva concentrado, zumo de uva reconstituido y néctar de uva:

Macrominerales:

- Potasio (hasta 3000 mg/L)
- Calcio (hasta 800 mg/L)
- Magnesio (hasta 1080 mg/L)
- Sodio (hasta 40 mg/L)

Microminerales:

- Hierro (de 0,2 mg/L a 10,0 mg/L)
- Cobre (de 0,1 mg/L a 5,0 mg/L)
- Zinc (de 0,5 mg/L a 10,0 mg/L)
- Estroncio (de 0,1 mg/L a 3,0 mg/L)
- Aluminio (de 0,2 mg/L a 5 mg/L)
- Bario (de 0,1 mg/L a 5,0 mg/L)

3. Principio

3.1. Análisis simultáneo de macro- y microelementos

Para que se puedan analizar tanto macro como microelementos de forma simultánea, se recomienda diluir las muestras con un factor de dilución de 1:5.

Las soluciones de calibración contienen ácido nítrico (HNO3 - 1□% v/v) para su estabilización. En este método, para minimizar el impacto de otras interferencias no espectrales, se aconseja el uso de las líneas Sc 335,372 (escandio a 5 mg/L) y Cs 697,327 (cesio al 1□% m/v de $CsNO_3$) como estándar interno.

Se pueden utilizar otros patrones internos seleccionados minuciosamente, como Y 371,029, para optimizar el método.

El nitrato de cesio ($CsNO_3$), utilizado como patrón interno, también actúa como tampón de ionización. Mediante este tampón se fijan los equilibrios de ionización de otros compuestos. El cloruro de cesio (CsCl) se puede utilizar también como tampón

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

de ionización.

Los patrones internos y el tampón de ionización se preparan en un mismo matraz y se añaden a la muestra mediante una tercera vía en la bomba peristáltica. La mezcla que llega al nebulizador ya es homogénea.

3.2. Análisis de macroelementos exclusivamente

El análisis de únicamente macroelementos también se puede llevar a cabo mediante muestras diluidas 1:50. Para estabilizar las soluciones, se añade ácido nítrico (HNO_3 - 1□% v/v) a los patrones y a las muestras.

A tenor de la dilución efectuada, los efectos de matriz se consideran omisibles. No será necesario utilizar patrones internos.

4. Reactivos y materiales

A menos que se indique lo contrario, utilizar únicamente reactivos de calidad analítica reconocida.

4.1. Agua ultrapura, o de calidad equivalente, de acuerdo con la norma ISO 3696

4.2. Solución/es certificada/s monoelemental/es (a 1000□mg/L o 10□000 mg/L) para los elementos minerales, así como para el patrón interno (escandio, por ejemplo)

4.3. Control interno: material de referencia certificado (zumo de uva, zumo de uva concentrado, zumo de uva reconstituido y néctar de uva) o muestra de un programa de ensayos de aptitud que contenga los elementos que se van a analizar

4.4. Ácido nítrico con una concentración superior al 60 % (para el análisis de trazas) (núm. CAS; 7697-37-2)

4.5. Solución de ácido nítrico al 1□% v/v

Para preparar una solución de ácido nítrico al 1□%, verter agua (4.1) en el matraz aforado, añadir 10 mL de ácido nítrico (4.4) en un matraz de 1000 mL (5.3) y enrasar con agua (4.1).

Para preparar una solución de ácido nítrico al 1□%, verter agua (4.1) en el matraz aforado

4.6. Solución de ácido nítrico al 10□%

Para preparar una solución de ácido nítrico al 10□% v/v, verter agua (4.1) en el matraz aforado, añadir 100 mL de ácido nítrico (4.4) en un matraz de 1000 mL (5.3) y enrasar con agua (4.1).

4.7. Argón (pureza ≥99,999□%)

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

5. Equipo

5.1. Espectrómetro de emisión óptica con plasma de argón acoplado inductivamente y sistema dispersivo (para las longitudes de onda de análisis, véase la tabla del punto 7) con vista axial, radial o dual y con detector preferentemente secuencial de tipo PM, CCD, CID o SCCD

Nota 1: Cuando se utiliza un patrón interno en el método, es muy recomendable realizar el análisis multielemental utilizando un espectrómetro de tipo simultáneo.

Nota 2: Se pueden utilizar otros sistemas para introducir la muestra de manera que se aumente la sensibilidad y la robustez del método (sistema por inyección de flujo continuo, desolvatación por microondas (MWDS)...).

5.2. Micropipetas calibradas que permitan la toma de volúmenes de entre 200 µL y 5 mL y/o pipetas volumétricas para volúmenes de entre 1,5 y 10 mL

5.3. Matraces aforados

Nota 3: Todo el material que vaya a emplearse en la determinación debe sumergirse un mínimo de 12 horas en una solución de ácido nítrico (4.6). Seguidamente, debe aclararse varias veces con agua (4.1). Deben tomarse las debidas precauciones para evitar contaminaciones.

Para evaluar la robustez del método con relación al equipo utilizado, se aconseja calcular la relación de intensidad Mg 279,800/Mg 285,213; siendo Mg 285,213 una línea atómica y Mg 279,800 una línea iónica.

6. Preparación de las muestras

6.1. Preparación de la curva de calibrado

El número de soluciones de calibrado depende de la exactitud que se requiera. Se necesitarán, al menos, cinco soluciones de calibrado. La precisión de los resultados se verificará mediante el análisis de un material de referencia.

Se seleccionará la curva en función de la dilución de la muestra. Esta deberá cubrir el ámbito de aplicación de los diferentes elementos. Es importante que la concentración de ácido nítrico sea la misma en los patrones y en las muestras.

6.1.1. Preparación de una solución patrón para el análisis simultáneo de macro y microelementos (dilución 1:5)

Introducir en un matraz de 100 mL (5.3) con una micropipeta (5.2) el volumen de

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

patrón necesario para que la solución final tenga la concentración deseada y 1 mL de ácido nítrico (4.4). Enrasar a 100 mL con agua (4.1) y homogeneizar.

6.1.2. Preparación de una solución patrón para el análisis exclusivo de macroelementos (dilución 1:50)

Introducir en un matraz de 100 mL (5.3) con una micropipeta (5.2) el volumen de patrón necesario para que la solución final tenga la concentración deseada, enrasar a 100 mL con la solución de ácido nítrico (4.5) y homogeneizar.

6.2. Preparación de la muestra para el ensayo

6.2.1. Preparación de muestras de ensayo para el análisis simultáneo de macro y microelementos (dilución 1:5)

Introducir en un matraz de 50 mL (5.3) con una pipeta volumétrica o con una micropipeta (5.2) 10 mL de muestra y 1 mL de ácido nítrico (4.4). Enrasar a 50 mL con agua (4.1) y homogeneizar.

La mineralización, por ejemplo mediante digestión por microondas en ácido nítrico, permite destruir los compuestos orgánicos. Si la concentración de algunos elementos es muy alta (superior al patrón de mayor concentración de la calibración), puede ser necesaria una dilución mayor.

Nota 4: En función de la robustez del equipo y habida cuenta del uso del tampón de ionización y de los patrones internos, es posible trabajar con un factor de dilución 1:2 para así mejorar la sensibilidad del método con respecto a los elementos traza. Habrá que modificar, por lo tanto, la curva de calibrado y los parámetros experimentales (potencia...).

6.2.2. Preparación de muestras de ensayo para el análisis de macroelementos exclusivamente (dilución 1:50)

Introducir en un matraz de 50 mL (5.3) con una pipeta volumétrica o con una micropipeta (5.2) 1 mL de la muestra; 0,5 mL de ácido nítrico (4.4) y enrasar a 50 mL con agua (4.1) y homogeneizar.

Nota: Para el zumo de uva concentrado, diluir el zumo cinco veces (m/m) con agua antes de proceder como se indica en los apartados 6.2.1 o 6.2.2. Tener en cuenta esta dilución en los cálculos (apartado 8).

7. Procedimiento

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

7.1. Parámetros experimentales

Los parámetros del equipo se presentan aquí a modo de ejemplo y pueden ser objeto de modificaciones en función del equipo utilizado.

- Potencia: 1,3 kW
- Flujo de gas de plasma (plasma gas flow): 15 L/min
- Flujo de gas auxiliar: 1,5 L/min
- Presión de la nebulización: 200 kPa
- Tiempo de estabilización: 20 s
- Tiempo de lectura por réplica: 5 s
- Velocidad de la bomba: 15 revoluciones/min
- Tiempo de aclarado: 30 s
- Diámetro interno tubo patrón interno: 0,51 mm
- Diámetro interno tubo muestra: 0,8 mm
- Poner el equipo en funcionamiento (bomba en funcionamiento y plasma encendido) y limpiar el sistema con ácido nítrico (4.5) a 1 % durante al menos 20 minutos.

Analizar un blanco seguido de la serie de patrones en orden creciente de concentración. Se puede utilizar una muestra de referencia como control de calidad interno (4.3) para comprobar la calibración. Luego analizar de nuevo el blanco para asegurarse de la inexistencia de efecto memoria. Proceder a continuación al análisis de muestras intercalando un control de calidad cada 10 muestras y al final de la serie de análisis (a modo de ejemplo).

Se podrá establecer un documento de control a partir de los resultados obtenidos en relación con la muestra de control para definir los criterios de aceptación y las acciones que se deberían llevar a cabo en caso de deriva. Cada elemento se someterá a un análisis con un mínimo de 3 repeticiones. En la tabla I se recogen, a modo de ejemplo, las líneas que pueden utilizarse para los diferentes elementos (se pueden utilizar otras líneas en función del equipo utilizado).

Tabla I. Línea principal, línea secundaria y patrones internos asociados de los

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

elementos minerales

Elementos	Línea principal ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Patrón interno que puede asociarse	Línea secundaria ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Patrón interno que puede asociarse
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		

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

Elementos	Línea principal ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Patrón interno que puede asociarse	Línea secundaria ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Patrón interno que puede asociarse
Li	670,783 (I) *(1,9 eV)*	Cs 697,327		
Ba	455,403 (II) *(7,9 eV)*	Sc 335,372		
Sc	335,372 (II) *(10,3 eV)*			
Cs	697,327 (I) *(1,8 eV)*			

8. Cálculos y expresión de los resultados

Calcular la concentración de los elementos en la muestra utilizando la ecuación siguiente:

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

Donde:

C: concentración del elemento en la muestra (mg/L)

Cm: concentración del elemento en la solución diluida (mg/L)

Vt: volumen del matraz de dilución (mL) (aquí V=50 mL)

Vm: volumen de la muestra usada para la dilución (mL) (aquí V=1 o 10 mL)

Los resultados se expresan en mg/L y con una cifra decimal.

9. Características del método

Se llevó a cabo un estudio de validación para evaluar la adecuación del método al

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

zumo de uva atendiendo a su exactitud, determinada a partir de la precisión y la veracidad.

Para la adquisición de datos se utilizaron materiales de referencia de los distintos elementos minerales (soluciones sintéticas y muestras enriquecidas) cuyas concentraciones cubrían todo el intervalo de aplicación del método. Cada uno de los n = 5 materiales se analizó, por duplicado, en condiciones de reproducibilidad y dentro de los márgenes temporales de estabilidad de cada material para el parámetro estudiado.

9.1. Resultados de precisión

Los datos de precisión correspondientes a los distintos elementos minerales se recogen en las tablas II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X y XI. Sr: desviación estándar de la repetibilidad; r: repetibilidad; SI: desviación estándar de la precisión intermedia; $\%CV_r$: coeficiente de variación de la precisión.

Tabla II. Datos de precisión correspondientes al potasio a 766,4□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	100,00	750,00	1500,00	2250,00	3000,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	10,58	11,67	11,04	12,66	12,80

Tabla III. Datos de precisión correspondientes al calcio a 317,9□nm (mg/L)

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	2,00	200,00	400,00	600,00	800,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	19,30	3,06	4,43	3,90	4,64

Tabla IV. Datos de precisión correspondientes al magnesio a 279,0□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	5,00	270,00	540,00	810,00	1080,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	23,79	4,70	4,29	5,27	7,59

© OIV 2024

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

Tabla V. Datos de precisión correspondientes al sodio a 588,9□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	6,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	9,87	9,51	9,49	11,27	10,56

Tabla VI. Datos de precisión correspondientes al hierro a 238,2□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,25	2,50	7,50	10,00
Media	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

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

$\%CV_r$ (k□=□2)	46,70	13,78	11,51	15,19

Tabla VII. Datos de precisión correspondientes al cobre a 224,7□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,10	1,25	2,50	3,75	5,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	23,38	13,75	9,20	6,82	9,55

Tabla VIII. Datos de precisión correspondientes al zinc a 213,8□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,08	2,50	5,00	7,50	10,00
Media	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

© OIV 2024

SI	0,01	0,05	0,13	0,24	0,24
$\%CV_r$ (k□=□2)	20,90	4,29	5,62	6,51	4,94

Tabla IX. Datos de precisión correspondientes al estroncio a 407,7□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,07	1,50	2,25	3,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	35,98	16,10	15,35	16,96

Tabla X. Datos de precisión correspondientes al aluminio a 396,0□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,20	1,25	2,50	3,75	5,00
Media	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

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024

SI	0,02	0,09	0,11	0,10	0,28
$\%CV_r$ (k□=□2)	16,80	14,68	9,64	6,08	11,62

Tabla XI. Datos de precisión correspondientes al bario a 455,4□nm (mg/L)

Precisión	**Material 1** (solución sintética)	**Material 2** (zumo de uva)	**Material 3** (zumo de uva)	**Material 4** (zumo de uva)	**Material 5** (zumo de uva)
Valor objetivo	0,12	1,25	2,50	3,75	5,00
Media	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
$\%CV_r$ (k□=□2)	8,87	2,44	4,15	3,00	2,98

10. Bibliografía

1. OIV. Compendio de Métodos Internacionales de Análisis de Vinos y Mostos. Método OIV-MA-AS322-13:R2013.

2. ISO 3696. Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo.

Certificado conforme Dijón, 18 de octubre de 2024
El Director General de la OIV
Secretario de la Asamblea General
John BARKER

© OIV 2024