

RESOLUTION OIV-OENO 478-2013

ANALYSE DES ELEMENTS MINERAUX DES VINS PAR ICP/AES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA / ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY)

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

VU l'article 2 paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin,

SUR PROPOSITION de la Sous-Commission des Méthodes d'Analyse,

DECIDE sur proposition de la Commission II "Oenologie" d'introduire la méthode de type III suivante au « *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts* »:

Analyse des éléments minéraux des vins par ICP/AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry)

Méthode type III

1. Avertissement

PRÉCAUTIONS DE SÉCURITÉ — Il convient, lors de la manipulation des acides, que les opérateurs protègent leurs mains et leurs yeux. La manipulation des acides doit être effectuée sous une hotte appropriée.

2. Domaine d'application

La présente méthode spécifie une méthode de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) pour la détermination de la teneur des éléments suivants dans les vins:

Eléments minéraux majeurs :

- Potassium (jusqu'à 1500 mg/L)
- Calcium (jusqu'à 250 mg/L)
- Magnésium (jusqu'à 150 mg/L)

- Sodium (jusqu'à 100 mg/L).

Éléments minéraux mineurs

- Fer (1 à 10 mg/L)
- Cuivre (0,1 à 5 mg/L)
- Zinc (0,5 à 5 mg/L)
- Manganèse (0,5 à 5 mg/L)
- Strontium (0,1 à 3 mg/L)
- Aluminium (0,75 à 7,5 mg/L)
- Baryum (0,1 à 5 mg/L).

3. Principe

3.1. Analyse simultanée des éléments majeurs et mineurs

La préparation des échantillons proposée dans cette méthode est une dilution au 1/5 de façon à pouvoir analyser aussi bien les éléments majeurs que les éléments mineurs.

La gamme d'étalonnage contient de l'éthanol (2,5 %) pour prendre en compte les effets de matrice liés à la présence de celui-ci au niveau de la nébulisation et au niveau de la température du plasma, ainsi que de l'acide nitrique (HNO_3 - 1%) qui permet de stabiliser les solutions.

Les raies $\text{Sc}_{335,372}$ (scandium à 5 mg/l) et $\text{Cs}_{697,327}$ (césium à 1% en CsNO_3) proposées dans cette méthode peuvent être utilisées comme étalon interne afin de minimiser l'impact des autres interférences non spectrales.

D'autres étalons internes, choisis judicieusement, peuvent également être utilisés afin d'optimiser la méthode tel que $\text{Y}_{371,029}$.

Le césium, sous forme de CsNO_3 , utilisé comme étalon interne a également un rôle de tampon ionique. La présence de ce tampon fixe ainsi les équilibres d'ionisation des autres constituants. Le chlorure de césium CsCl peut également être utilisé comme tampon ionique.

Les étalons internes et le tampon ionique sont préparés dans une même fiole et ainsi conduits jusqu'à l'échantillon par l'ajout d'une troisième voie au niveau de la pompe

péristaltique avant de parvenir en un mélange homogène jusqu'au nébuliseur.

3.2. Analyse des éléments majeurs uniquement

L'analyse seule des éléments majeurs est également réalisable en procédant à une dilution au 1/50^{ème} de l'échantillon. De l'acide nitrique (HNO_3 - 1%) est ajouté dans les étalons et dans les échantillons afin de stabiliser les solutions.

Compte-tenu de la dilution effectuée, les effets de matrice sont considérés comme négligeables. Il ne sera pas nécessaire d'utiliser des étalons internes. De même, il ne sera donc pas nécessaire d'ajouter de l'éthanol à la gamme d'étalonnage.

4. Réactifs et solutions

Sauf indications contraires, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue

4.1. Eau déminéralisée, ultra pure avec une résistivité ($> 18 \text{ M}\Omega$), conformément à la norme ISO 3696.

4.2. Solution(s) certifiée(s) mono élémentaire(s) (à 1000 ou 10000 mg/L) pour les éléments minéraux analysés ainsi que pour l'étalon interne (scandium par exemple)

4.3. Contrôle interne : matériau de référence certifié (vin) ou échantillon issu d'un programme d'intercomparaison entre laboratoires, comportant les éléments analysés.

4.4. Acide nitrique de concentration supérieure à 60 % (pour analyse de traces) (CAS [7697-37-2](#)).

4.5. Ethanol de concentration supérieure à 95 % (pour analyse de traces) (CAS [64-17-5](#)).

4.6. Solution d'acide nitrique à 1 %

Préparer une solution d'acide nitrique à 1% en ajouter 10 mL d'acide nitrique (4.4) dans une fiole de 1000 mL.

5. Appareil et équipement

5.1. Spectromètre d'émission optique avec excitation en plasma argon induit et système dispersif (pour les longueurs d'onde d'analyse, voir le tableau de la section 7) à visée axiale, radiale ou dual et à détecteur de préférence séquentiel de type PM, CCD, CID ou SCCD

Note 1 : *L'analyse multi-élémentaire par un spectromètre de type **simultané** est fortement conseillée si un étalon interne est utilisé dans la méthode*

Note 2 : d'autres systèmes d'introduction d'échantillon peuvent être utilisés afin d'augmenter la sensibilité et la robustesse de la méthode (système par injection en flux continu, désolvatation par micro-onde (MWDS)...).

5.2. Micropipettes contrôlées permettant des prises de volume de 200 µL à 5 mL et/ou pipette graduée de classe A de 1, 5 et 10 mL

5.3. Fioles jaugées de classe A

Note 3 : le matériel en contact avec l'échantillon doit rester au moins pendant 12 heures, dans une solution d'acide nitrique (4.4) à une concentration de 10 %, et doit ensuite être rincé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée (4.1).

Afin d'évaluer la robustesse de la méthode sur l'appareil utilisé, il est conseillé de calculer le rapport d'intensité de $Mg_{279,800}/Mg_{285,213} \cdot Mg_{285,213}$ étant une raie atomique et $Mg_{279,800}$ étant une raie ionique.

6. Préparation de l'échantillon

6.1. Préparation de la gamme d'étalonnage

Le nombre des solutions d'étalonnage dépend de la fidélité requise. Au moins cinq solutions d'étalonnage sont nécessaires. La fidélité ainsi que la justesse des résultats peut être vérifiée en analysant un matériau de référence.

La gamme sera choisie en fonction de la dilution effectuée. Elle devra couvrir le domaine d'applications des différents éléments. Il est important que la concentration en acide nitrique soit la même dans les étalons et dans les échantillons.

6.1.1. Préparation d'une solution étalon pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs (dilution 1/5) :

Dans une fiole de 100 mL (5.3), introduire avec une micropipette (5.2) le volume souhaité d'étalon ; 2.5 mL d'éthanol (4.5) ; 1 mL d'acide nitrique (4.4), compléter à 100 mL avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

6.1.2. Préparation d'une solution étalon pour l'analyse des éléments majeurs uniquement (dilution 1/50)

Dans une fiole de 100 mL (5.3), introduire avec une micropipette (5.2) le volume souhaité d'étalon, compléter à 100 mL avec la solution d'acide nitrique (4.6) et homogénéiser.

6.2. Préparation de l'échantillon pour l'essai

6.2.1. Préparation des échantillons d'essai pour l'analyse simultanée des éléments

majeurs et des éléments mineurs (dilution 1/5) :

Dans une fiole de 50 mL (5.3), introduire avec une pipette graduée ou une micropipette (5.2) 10 mL d'échantillon ; 0,5 mL d'acide nitrique (4.4) et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

Les échantillons de vin mousseux doivent faire l'objet d'un dégazage en utilisant un bain d'ultrasons par exemple pendant au moins 10 minutes.

Pour des échantillons riches en sucre notamment, une minéralisation par digestion micro-onde dans l'acide nitrique permet la destruction des composés organiques. Enfin, une dilution plus importante pourra être envisagée en raison de la teneur trop élevée pour certains éléments. Dans ce cas, la teneur en éthanol pourra être corrigée en conséquence dans les solutions et les étalons.

Note 4 : *En fonction de la robustesse de l'appareil utilisé et compte-tenu de l'utilisation du tampon ionique et des étalons internes, il est possible de travailler avec un facteur de dilution 1 :2 afin d'améliorer la sensibilité de la méthode pour les éléments traces. Il faudra modifier en conséquence, les gammes d'étalonnage, la teneur en éthanol et éventuellement les paramètres expérimentaux (puissance...)*

6.2..2. Préparation des échantillons d'essai pour l'analyse des éléments majeurs uniquement (dilution 1/50)

Dans une fiole de 50 mL (5.3), introduire avec une pipette graduée ou une micropipette (5.2) 1 mL d'échantillon de vin ; ; 0,5 mL d'acide nitrique (4.4) et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée (4.1) et homogénéiser.

7. Mode opératoire

Paramètres expérimentaux

Les paramètres optimaux de l'appareil nous ayant permis d'atteindre les spécificités en termes de répétabilité et de reproductibilité pour cette méthode sont décrits ci-dessous. Ils sont ici présentés à titre d'exemple, et peuvent être modifiés en fonction de l'appareil utilisé.

1. Puissance : 1,3 kW

Débit gaz plasmagène (plasma gas flow) : 15 L/min

Débit gaz auxiliaire : 1,5 L/min

Pression de nébulisation : 200 kPa

Délai de stabilisation : 20 s

Temps de lecture par réplique : 5 s

2. Vitesse de pompe : 15 tour/min

Temps de rinçage : 30 s

3. Diamètre interne tuyau étalon interne : 0.51 mm

Diamètre interne tuyau échantillon : 0.8 mm

Mettre l'appareil en marche (pompe en fonctionnement et plasma allumé) et nettoyer le système pendant au moins 20 minutes avec de l'acide nitrique (4.6) à 1 %.

Analyser un blanc à la suite de la série des étalons dans l'ordre croissant des concentrations. Un échantillon de référence (4.3) peut être utilisé comme contrôle qualité interne pour vérifier que l'étalonnage est satisfaisant. Analyser ensuite à nouveau le blanc pour s'assurer de l'absence d'effet-mémoire. Procéder ensuite à l'analyse des échantillons en intercalant un contrôle qualité tous les 10 échantillons et à la fin de la série d'analyse.

Une carte de contrôle peut être établie à partir des résultats obtenus sur l'échantillon de contrôle afin de définir des critères d'acceptation et des actions à entreprendre en cas de dérive.

Les analyses se feront pour chaque élément avec un minimum de 3 répliques.

Raies pouvant être utilisées pour les différents éléments (d'autres raies peuvent être utilisées en fonction de l'équipement) :

Éléments	Raie principale ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Étalon interne pouvant être associé	Raie secondaire ($E_{\text{sum}} = E_{\text{exc}} + E_{\text{ion}}$)	Étalon interne pouvant être associé
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		
Sc	335,372 (II) (10,3 eV)			
Cs	697,327 (I) (1,8 eV)			

8. Calcul

Calculer la concentration des éléments dans l'échantillon en utilisant l'équation suivante:

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

Avec :

C : concentration de l'élément dans l'échantillon de vin (mg/L)

C_m : concentration de l'élément dans la solution diluée (mg/L)

V_t : volume de la fiole de dilution (mL) (ici V=50 mL)

V_m : volume d'échantillon prélevé pour la dilution (mL) (ici V=1 ou 10 mL)

9. Fidélité

Eléments	Répétabilité (RSD %)	Reproductibilité (RSD %)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	Taux de récupération
----------	-------------------------	-----------------------------	--------------	--------------	-------------------------

K	2,3	5,5	majeur	majeur	Entre 80 % et 120 %
Ca	3,5	11,3	majeur	majeur	
Mg	2,4	8,9	majeur	majeur	
Na	2,6	9,1	majeur	majeur	
Fe	2,2	6,9	0,08	0,25	
Cu	13,4	15,8	0,03	0,10	
Zn	3,6	6,5	0,03	0,10	
Mn	4,7	7,0	0,03	0,10	
Al	5,6	17,0	0,03	0,10	
Sr	2,1	9,9	0,03	0,10	
Ba	8,2	20,8	0,03	0,10	

ANNEXE :

ÉTUDE DE VALIDATION - Résultats des essais collaboratifs

Une étude de validation a été réalisée en novembre 2011 (étude préliminaire) et février 2012 (étude de validation), conformément à la norme ISO 5725 et la résolution OENO 6/2000.

Étude préliminaire :

3 échantillons (vin blanc sec, vin rouge et vin blanc doux, surchargés en éléments suivants :

Al, Fe, Cu, Sr, Ba, Mn et Zn.

	Echantillons		
Elément (mg/l)	Vin rouge	Vin blanc sec	Vin doux
K	1258	725	841
Ca	50	75	81
Na	20	28	24
Mg	78	70	66
Al	1,29	1,33	1,97
Fe	8,12	6,91	9,29
Cu	0,86	0,86	0,94
Sr	1,07	1,08	1,07
Ba	0,77	0,72	0,63
Mn	1,6	2,01	1,77
Zn	1,51	2,53	1,69

Étude de validation :

12 échantillons (2 vins blancs secs, 2 vins rouges et deux vins blancs doux en double aveugle).

Les échantillons ont été enrichis avec les différents minéraux suivant les besoins. Le taux de recouvrement a également été calculé pour les échantillons surchargés.

ÉCHANTILLONS																		
	Vin blanc 1			Vin blanc 2			Vin rouge 1			Vin rouge 2			Vin doux 1			Vin doux 2		
Élément	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement	Valeur de ref (mg/L)	Surcharge (mg/L)	% de recouvrement
K	754	0	98	1080	351	96	1160	70	100	1371	316	95	1105	246	96	832	0	102
Ca	83	11	98	76	0	102	62	1	103	67	7	101	85	4	99	92	10	101
Na	50	28	105	24	0	100	71	56	100	19	0	100	68	42	98	21	0	100
Mg	65	0	98	72	7	102	82	7	102	80	0	99	63	0	97	66	6	101
Al	0,50	0	100	1,19	1	104	0,81	0	105	1,82	1	103	1,65	1	101	0,80	0	96
Fe	2,86	1	94	1,71	0	97	4,90	0	101	4,55	0	101	3,03	0	97	4,63	0	101
Cu	0,04	0	non aj.	0,71	1	103	0,46	0	102	0,12	0	65	0,73	1	101	0,12	0	94
Sr	1,27	1	105	0,22	0	108	0,28	0	102	1,32	1	105	1,73	1	106	0,22	0	96
Ba	0,08	0	102	0,64	1	96	0,12	0	102	0,62	1	97	0,11	0	94	0,34	0	90
Mn	1,84	1	98	1,12	0	102	1,81	1	100	1,10	0	101	1,01	0	99	1,62	1	102
Zn	1,40	0	100	2,12	1	102	0,95	0	107	1,68	1	101	1,53	1	102	1,18	0	100

Les laboratoires participants avaient le choix de réaliser les analyses des éléments :

- Soit en deux étapes : une forte dilution pour les éléments majeurs et une faible dilution pour les éléments mineurs, préférablement avec des étalons internes ;
- Soit en une étape : la même dilution pour tous les éléments avec des étalons standards.

La première valeur individuelle a été utilisée pour chaque numéro d'échantillon et chaque dosage. Les deux portions individuelles des répétitions en double aveugle de chaque laboratoire sont considérées comme un seul et unique matériel.

L'élimination des valeurs aberrantes a été réalisée en utilisant une application séquentielle des tests de Cochran (appliqué aux variances) et de Grubbs (appliqué aux valeurs moyennes) (à un niveau de probabilité (P) de 2,5 %, unilatéral pour celui de Cochran et bilatéral pour celui de Grubbs) jusqu'à ce qu'aucune autre valeur aberrante ne soit signalée, ou jusqu'à obtention d'une baisse de 22,2 % du nombre initial de laboratoires fournissant des données valides.

Exception faite de l'élément calcium dans l'échantillon « vin doux 2 », qui montre une valeur Horrat R de 2,2, tous les éléments étaient conformes. Pour cet échantillon, 93 % des laboratoires ont obtenu un score Z satisfaisant (14 résultats) et 7 % des laboratoires ont obtenu un score Z questionnable (1 résultat). En conséquence, et étant donné que les cinq autres échantillons étaient conformes pour le dosage du calcium, y compris un autre échantillon de vin doux présentant la même concentration de calcium, il a été décidé de valider cet élément et de l'inclure dans la méthode analytique.

Pour le dosage des éléments majeurs, 9 laboratoires ont utilisé une forte dilution et 6 laboratoires ont utilisé une dilution unique pour tous les éléments (majeurs et

mineurs). Aucune différence entre les résultats de ces deux groupes n'a été mise à jour.

Tableau 1 - Potassium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Acceptés	13,00	13,00	14,00	11,00	14,00	14,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	754,38	1 079,82	1 160,33	1 370,96	1 105,46	831,62
Limite de répétabilité - r	22,45	47,32	132,68	50,64	124,78	42,92
RSD r (%)	1,10	1,50	4,00	1,30	4,00	1,80
RSD r Horwitz	3,90	3,69	3,65	3,56	3,68	3,84
r Horrat	0,30	0,40	1,10	0,40	1,10	0,50
Limite de reproductibilité - R	139,25	182,82	165,46	147,56	176,10	142,93
RSD R (%)	6,50	6,00	5,00	3,80	5,60	6,10
RSD R Horwitz	5,90	5,59	5,53	5,39	5,57	5,82
R Horrat	1,10	1,10	0,90	0,70	1,00	1,00

Tableau 2 - Calcium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Acceptés	10,00	10,00	13,00	10,00	13,00	15,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	85,37	73,43	67,68	66,00	78,35	92,39
Limite de répétabilité - r	3,30	4,12	4,60	2,86	7,96	26,66
RSD r (%)	2,10	2,00	2,40	1,50	3,60	10,20
RSD r Horwitz	5,85	5,53	5,60	5,62	5,48	5,34
r Horrat	0,30	0,40	0,40	0,30	0,70	1,90
Limite de reproductibilité - R	10,68	10,45	42,58	9,51	29,85	45,60
RSD R (%)	4,40	5,00	22,20	5,10	13,50	17,40
RSD R Horwitz	8,19	8,38	8,48	8,52	8,30	8,10
R Horrat	0,50	0,60	2,60	0,60	0,60	2,20

Tableau 3 - Sodium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Acceptés	15,00	13,00	12,00	12,00	14,00	15,00

Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	50,50	24,09	71,43	18,76	67,91	21,42
Limite de répétabilité - r	3,00	1,32	2,53	1,73	5,20	1,85
RSD r (%)	2,10	1,90	1,20	3,30	2,70	3,00
RSD r Horwitz	5,85	6,54	5,55	6,79	5,60	6,6
r Horrat	0,30	0,30	0,20	0,50	0,50	0,50
Limite de reproductibilité - R	9,41	6,09	15,19	6,72	13,09	6,49
RSD R (%)	6,60	9,90	7,50	12,70	6,80	10,70
RSD R Horwitz	8,87	9,91	8,42	10,29	8,48	10,09
R Horrat	0,70	0,90	0,90	1,20	0,80	1,10

Tableau 4 - Magnésium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Acceptés	15,00	15,00	14,00	14,00	13,00	14,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	65,30	72,03	82,15	80,01	62,63	65,53
Limite de répétabilité - r	3,43	4,29	10,27	7,25	5,32	2,27

RSD r (%)	1,90	2,10	4,40	3,20	3,00	1,20
RSD r Horwitz	5,63	5,55	5,44	5,46	5,67	5,63
r Horrat	0,30	0,40	0,80	0,60	0,50	0,20
Limite de reproductibilité - R	15,26	16,33	29,80	20,23	15,86	13,74
RSD R (%)	8,30	8,00	12,80	8,90	8,90	7,40
RSD R Horwitz	8,53	8,40	8,24	8,27	8,58	8,53
R Horrat	1,00	1,00	1,60	1,10	1,00	0,90

Tableau 5 - Aluminium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Acceptés	10,00	9,00	8,00	8,00	9,00	8,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	0,50	1,19	0,81	1,82	1,65	0,80
Limite de répétabilité - r	0,19	0,11	0,22	0,15	0,15	0,05
RSD r (%)	13,10	3,30	9,40	2,80	3,20	2,10
RSD r Horwitz	11,71	10,29	10,89	9,65	9,79	10,93
r Horrat	1,10	0,30	0,90	0,30	0,30	0,20

Limite de reproductibilité - R	0,42	0,33	0,33	0,46	0,97	0,41
RSD R (%)	29,80	10,00	14,20	8,90	20,80	18,10
RSD R Horwitz	17,75	15,59	16,50	14,61	14,84	16,56
R Horrat	1,70	0,60	0,90	0,60	1,40	1,10

Tableau 6 - Fer

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Acceptés	6,00	7,00	7,00	6,00	7,00	7,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	2,86	1,71	4,90	4,55	3,03	4,63
Limite de répétabilité - r	0,19	0,06	0,57	0,33	0,21	0,70
RSD r (%)	2,30	1,30	4,10	2,60	2,40	0,50
RSD r Horwitz	9,02	9,74	8,31	8,41	8,94	8,38
r Horrat	0,30	0,10	0,50	0,30	0,30	0,10
Limite de reproductibilité - R	0,20	0,29	0,99	0,34	0,34	2,52
RSD R (%)	2,50	6,10	7,10	2,60	3,90	19,20
RSD R Horwitz	13,66	14,76	12,59	12,74	13,54	12,70

R Horrat	0,20	0,40	0,60	0,20	0,30	1,50
----------	------	------	------	------	------	------

Tableau 7 - Cuivre

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	9,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Acceptés	7,00	10,00	8,00	10,00	8,00	10,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	0,04	0,71	0,46	0,12	0,73	0,12
Limite de répétabilité - r	0,03	0,10	0,08	0,05	0,03	0,10
RSD r (%)	24,30	4,80	6,00	14,40	1,70	29,00
RSD r Horwitz	16,95	11,12	11,87	14,62	11,07	14,55
r Horrat	1,40	0,40	0,50	1,00	0,20	2,00
Limite de reproductibilité - R	0,03	0,21	0,09	0,05	0,14	0,10
RSD R (%)	24,30	10,40	6,80	16,40	6,80	30,10
RSD R Horwitz	25,68	16,84	17,98	22,15	16,77	22,05
R Horrat	0,90	0,60	0,40	0,70	0,40	1,40

Tableau 8 – Strontium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Acceptés	7,00	7,00	7,00	6,00	7,00	6,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	1,27	0,22	0,28	1,32	1,73	0,22
Limite de répétabilité - r	0,03	0,01	0,04	0,06	0,12	0,00
RSD r (%)	1,00	1,70	5,50	1,70	2,60	0,50
RSD r Horwitz	10,19	13,25	12,76	10,13	9,72	13,30
r Horrat	0,01	0,10	0,40	0,20	0,30	0,00
Limite de reproductibilité - R	0,18	0,07	0,12	0,09	0,24	0,12
RSD R (%)	5,10	11,40	15,30	2,50	5,00	20,00
RSD R Horwitz	15,44	20,08	19,34	15,34	14,73	22,15
R Horrat	0,30	0,60	0,80	0,20	0,30	1,00

Tableau 9 - Barium

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00

Acceptés	7,00	8,00	8,00	7,00	8,00	8,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	0,08	0,64	0,12	0,62	0,11	0,34
Limite de répétabilité - r	0,01	0,38	0,01	0,16	0,01	0,06
RSD r (%)	5,70	21,00	3,60	9,20	3,30	6,30
RSD r Horwitz	15,33	11,30	14,52	11,34	14,73	12,41
r Horrat	0,40	1,90	0,20	0,80	0,20	0,50
Limite de reproductibilité - R	0,04	0,38	0,05	0,54	0,05	0,24
RSD R (%)	18,80	21,00	13,90	30,07	15,80	24,50
RSD R Horwitz	23,23	17,12	22,00	17,18	22,32	18,80
R Horrat	0,80	1,20	0,60	1,80	0,70	1,30

Tableau 10 - Manganèse

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Acceptés	9,00	10,00	9,00	10,00	8,00	8,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	1,84	1,12	1,81	1,10	0,11	1,62

Limite de répétabilité - r	0,09	0,21	0,49	0,14	0,13	0,60
RSD r (%)	1,60	6,50	9,60	4,50	4,60	1,30
RSD r Horwitz	9,64	10,38	9,66	10,41	10,55	9,82
r Horrat	0,20	0,60	1,00	0,40	0,40	0,10
Limite de reproductibilité - R	0,25	0,21	0,49	0,22	0,22	0,38
RSD R (%)	4,80	6,50	9,60	7,10	7,10	8,30
RSD R Horwitz	14,60	15,73	14,63	15,78	15,98	14,88
R Horrat	0,30	0,40	0,70	0,50	0,30	0,60

Tableau 11 - Zinc

Paramètres statistiques	Vin blanc 1	Vin blanc 2	Vin rouge 1	Vin rouge 2	Vin doux 1	Vin doux 2
Total	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Acceptés	7,00	8,00	9,00	8,00	7,00	7,00
Répétitions	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Vréf (mg/L)	1,40	2,12	0,95	1,68	1,53	1,18
Limite de répétabilité - r	0,09	0,16	0,22	0,10	0,18	0,05
RSD r (%)	2,40	2,60	8,40	2,20	4,20	1,60
RSD r Horwitz	10,03	9,43	10,65	9,77	9,91	10,30

r Horrat	0,20	0,30	0,80	0,20	0,40	0,20
Limite de reproductibilité - R	0,10	0,39	0,29	0,36	0,22	0,22
RSD R (%)	2,40	6,50	10,70	7,60	5,10	6,70
RSD R Horwitz	15,20	14,28	16,13	14,80	15,01	15,61
R Horrat	0,20	0,50	0,70	0,50	0,30	0,40

2/ Laboratoires participants :

Onze laboratoires ont participé à cette étude collaborative :

- State General Laboratory, NMR Lab, Nicosia Chypre
- ANALAB CHILE S.A., Santiago Chile
- CISTA, National Reference Laboratory Brno Czech Republic
- Laboratório de Análises- REQUIMTE- FCT/UNL, Caparica Portugal
- Laboratório Central de Análises - Universidade de Aveiro Portugal
- Laboratory of National Center of Alcoholic Beverages Testing, Chisinau Republic of Moldova
- National Research Institute of Brewing, Higashihiroshima Japon
- Instituto Nacional de Vitivinicultura, Laboratorio General, Mendoza Argentine
- LFZ Wein und Obstbau, Klosterneuburg Autriche
- Laboratorio Arbitral Agroalimentario, Madrid Spain
- Laboratoire SCL de Bordeaux-Pessac France