

RÉSOLUTION OIV-OENO 662K-2024

DOSAGE DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DES JUS DE RAISIN, JUS DE RAISIN RECONSTITUÉS, JUS DE RAISIN CONCENTRÉS ET NECTARS DE RAISIN PAR ICP/AES (SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE À PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF)

Méthode de type IV

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

VU l'article 2, paragraphe 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 « Méthodes d'analyse »,

CONSIDÉRANT l'application de la méthode OIV-MA-AS322-13 du *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*,

CONSIDÉRANT que la dilution de l'échantillon devrait être prise en compte dans le calcul pour le jus de raisin concentré,

DÉCIDE d'introduire la méthode suivante :

Dosage des éléments minéraux des jus de raisin, jus de raisin reconstitués, jus de raisin concentrés et nectars de raisin par ICP/AES (spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif)

Méthode de type IV

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 jus de raisin, jus de raisin reconstitués, jus de raisin concentrés et

nectars de raisin :

Éléments minéraux majeurs :

- Potassium (jusqu'à 3000 mg/L),
- Calcium (jusqu'à 800 mg/L),
- Magnésium (jusqu'à 1080 mg/L),
- Sodium (jusqu'à 40 mg/L).

Éléments minéraux mineurs :

- Fer (0,2 mg/L à 10,0 mg/L),
- Cuivre (0,1 mg/L à 5,0 mg/L),
- Zinc (0,5 mg/L à 10,0 mg/L),
- Strontium (0,1 mg/L à 3,0 mg/L),
- Aluminium (0,2 mg/L à 5 mg/L),
- Baryum (0,1 mg/L à 5,0 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'acide nitrique (HNO_3 à 1 %, v/v) qui permet de stabiliser les solutions. Dans la présente méthode, il est recommandé d'utiliser les raies Sc 335,372 (scandium à 5 mg/L) et Cs 697,327 (césium à 1 %, m/v, sous forme de CsNO_3) 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 (HNO₃ à 1 %, v/v) 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.

4. Réactifs et matériaux

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

4.1. Eau ultra pure ou de qualité équivalente, conformément à la norme ISO 3696

4.2. Solution(s) certifiée(s) mono élémentaire(s) (à 1000 mg/L ou 10 000 mg/L) pour les éléments minéraux ainsi que pour l'étalon interne (scandium par exemple)

4.3. Contrôle interne : matériau de référence certifié (jus de raisin, jus de raisin reconstitué, jus de raisin concentré et nectar de raisin) ou échantillon issu d'un programme d'essais d'aptitude, comportant les éléments analysés

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

4.5. Solution d'acide nitrique à 1 % (v/v)

Préparer une solution d'acide nitrique à 1 % : introduire de l'eau (4.1) dans la fiole jaugée, ajouter 10 mL d'acide nitrique (4.4) dans une fiole de 1000 mL (5.3) et compléter au volume avec de l'eau (4.1).

Pour préparer une solution d'acide nitrique à 1 %, introduire de l'eau (4.1) dans la fiole jaugée.

4.6. Solution d'acide nitrique à 10 %

Préparer une solution d'acide nitrique à 10 % (v/v) : introduire de l'eau (4.1) dans la fiole jaugée, ajouter 100 mL d'acide nitrique (4.4) dans une fiole de 1000 mL (5.3) et compléter au volume avec de l'eau (4.1).

4.7. Argon, d'une pureté minimale de 99,999 %

5. Appareillage

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 duale et à détecteur de préférence séquentiel de type PM, CCD, CID ou SCCD

Note 1 : Si un étalon interne est utilisé dans la méthode, il est fortement recommandé de procéder à l'analyse multi-élémentaire au moyen d'un spectromètre de type simultané.

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), etc.].

5.2. Micropipettes jaugées permettant des prises de volume de 200 μ L à 5 mL et/ou pipettes volumétriques de 1, 5 et 10 mL

5.3. Fioles jaugées

Note 3 : Tout le matériel utilisé pour le dosage doit être immergé dans une solution d'acide nitrique (4.6) pendant 12 heures, et doit ensuite être rincé plusieurs fois avec de l'eau (4.1). Des précautions appropriées doivent être prises pour éviter toute contamination.

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. 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 justesse des résultats peut être vérifiée en analysant un matériau de référence.

La gamme sera choisie en fonction de la dilution de l'échantillon 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 d'étalon requis pour atteindre la concentration souhaitée dans la solution finale et 1 mL d'acide nitrique (4.4), compléter à 100 mL avec de l'eau (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 d'étalon requis pour atteindre la concentration souhaitée dans la solution finale, compléter à 100 mL avec la solution d'acide nitrique (4.5) 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 volumétrique ou une micropipette (5.2) 10 mL d'échantillon et 1 mL d'acide nitrique (4.4), compléter à 50 mL avec de l'eau (4.1) et homogénéiser.

Une minéralisation, par exemple par digestion micro-onde dans l'acide nitrique, permet la destruction des composés organiques. Si la concentration en certains éléments est trop élevée (valeur supérieure à celle de la solution d'étalonnage la plus concentrée), une dilution plus importante est requise.

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 et éventuellement les paramètres expérimentaux (puissance, etc.)

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 volumétrique ou une micropipette (5.2) 1 mL d'échantillon et 0,5 mL d'acide nitrique (4.4), compléter à 50 mL avec de l'eau (4.1) et homogénéiser.

Remarque : Pour le jus de raisin concentré, diluer le jus cinq fois (m/m) avec de l'eau avant procéder aux points 6.2.1 ou 6.2.2 ci-avant. Prendre en compte cette dilution dans les calculs finaux (point 8).

7. Mode opératoire

7.1. Paramètres expérimentaux

Les paramètres de l'appareil décrits ci-après sont présentés à titre d'exemple, et peuvent être modifiés en fonction de l'appareil utilisé.

- 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
- Vitesse de pompe : 15 tour/min
- Temps de rinçage : 30 s
- 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 (4.5) à 1 %.

Analyser un blanc puis la série des étalons dans l'ordre croissant des concentrations. Un échantillon de référence peut être utilisé comme contrôle qualité interne (4.3) pour vérifier l'étalonnage. 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 (à titre d'exemple).

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. Les raies pouvant être utilisées pour les différents éléments sont fournies à titre d'exemple dans le tableau I (d'autres raies peuvent être utilisées en fonction de

l'équipement) :

Tableau I. Éléments minéraux et leurs raie principale, raie secondaire et étalons internes associés respectifs

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

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
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. Calculs et expression des résultats

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

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

où :

C : concentration de l'élément dans l'échantillon (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)

Les résultats sont exprimés en mg/L avec une décimale.

9. Caractéristiques de la méthode

Une étude de validation a été menée pour évaluer la pertinence de la méthode pour le jus de raisin, en prenant en compte l'exactitude de la méthode, déterminée en définissant ses niveaux de fidélité et de justesse.

L'acquisition des données a été réalisée en utilisant des matériaux de référence correspondant à chacun des éléments minéraux (solutions synthétiques et échantillons fortifiés) distribués dans la plage couvrant le domaine d'application des méthodes en termes de concentration. Chacun des n=5 matériaux a été analysé, en double, sous conditions de reproductibilité et dans les limites temporelles de stabilité de chaque matériau pour le paramètre considéré.

9.1. Résultats de fidélité

Les résultats de fidélité de chaque élément minéral sont présentés ci-après au sein des tableaux II à XI, dans lesquels Sr correspond à l'écart-type de répétabilité, r à la répétabilité, FI à l'écart-type de fidélité intermédiaire et %CV_r au coefficient de variation de fidélité.

Tableau II – Données de fidélité pour le potassium à 766,4 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	100,00	750,00	1500,00	2250,00	3000,00
Moyenne	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
FI	5,55	46,74	88,32	148,47	201,42
%CV _r (k=2)	10,58	11,67	11,04	12,66	12,80

Tableau III – Données de fidélité pour le calcium à 317,9 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	2,00	200,00	400,00	600,00	800,00
Moyenne	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
FI	0,20	3,08	8,92	11,5	17,85
%CV _r (k=2)	19,30	3,06	4,43	3,90	4,64

Tableau IV – Données de fidélité pour le magnésium à 279,0 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	5,00	270,00	540,00	810,00	1080,00
Moyenne	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
FI	0,63	6,58	11,60	20,52	37,84
%CV _r (k=2)	23,79	4,70	4,29	5,27	7,59

Tableau V – Données de fidélité pour le sodium à 588,9 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	6,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Moyenne	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
FI	0,29	0,48	0,82	1,54	2,16
%CV _r (k=2)	9,87	9,51	9,49	11,27	10,56

Tableau VI – Données de fidélité pour le fer à 238,2 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)
Valeur cible	0,25	2,50	7,50	10,00
Moyenne	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
FI	0,05	0,17	0,43	0,74
%CV _r (k=2)	46,70	13,78	11,51	15,19

Tableau VII – Données de fidélité pour le cuivre à 224,7 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	0,10	1,25	2,50	3,75	5,00
Moyenne	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
FI	0,01	0,08	0,12	0,13	0,23
%CV _r (k=2)	23,38	13,75	9,20	6,82	9,55

Tableau VIII – Données de fidélité pour le zinc à 213,8 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	0,08	2,50	5,00	7,50	10,00
Moyenne	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
FI	0,01	0,05	0,13	0,24	0,24
%CV _r (k=2)	20,90	4,29	5,62	6,51	4,94

Tableau IX – Données de fidélité pour le strontium à 407,7 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)
Valeur cible	0,07	1,50	2,25	3,00
Moyenne	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
FI	0,01	0,12	0,17	0,25
%CV _r (k=2)	35,98	16,10	15,35	16,96

Tableau X – Données de fidélité pour l'aluminium à 396,0 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	0,20	1,25	2,50	3,75	5,00
Moyenne	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
FI	0,02	0,09	0,11	0,10	0,28
%CV _r (k=2)	16,80	14,68	9,64	6,08	11,62

Tableau XI – Données de fidélité pour le baryum à 455,4 nm (mg/L)

Fidélité	Matériau 1 (solution synthétique)	Matériau 2 (jus de raisin)	Matériau 3 (jus de raisin)	Matériau 4 (jus de raisin)	Matériau 5 (jus de raisin)
Valeur cible	0,12	1,25	2,50	3,75	5,00
Moyenne	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
FI	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. Bibliographie

1. OIV. Recueil des méthodes internationales d'analyse des moûts et des vins. Méthode OIV-MA-AS322-13:R2013.
2. ISO 3686. Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai