

RESOLUTION OENO 3/2000

Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins

L'ASSEMBLEE GENERALE,

Vu l'Article 5, alinéa 4 de la Convention internationale d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins du 13 octobre 1954,

Sur proposition de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE :

De remplacer dans l'Annexe 1 du Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins, la méthode décrite par la méthode suivante :

Méthode de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins ».

1. OBJET, DOMAINE D'APPLICATION

Le potentiel d'oxydoréduction (EH) est une mesure de l'état d'oxydation ou de réduction d'un milieu. En œnologie, l'oxygène et le potentiel d'oxydoréduction sont deux éléments importants pour conduire à la fois le traitement préfermentaire de la vendange, la vinification, l'élevage et la conservation des vins.

Il est proposé un matériel de mesure du Potentiel d'oxydoréduction dans les vins et un mode opératoire permettant de réaliser des mesures dans des conditions standards.

La méthode n'a pas fait l'objet d'une analyse collaborative en raison du caractère très variable de l'état d'oxydoréduction d'un vin, ce qui rend difficile cette étape de la validation. En conséquence il s'agit d'une méthode de type 4 [□] destinée essentiellement à la production.

2. Principe

Le potentiel d'oxydoréduction d'un milieu est défini comme la différence de potentiel entre une électrode inattaquable plongeant dans ce milieu et l'électrode à hydrogène de référence, couplée avec le milieu. En fait, on ne peut connaître que la différence entre les potentiels d'oxydoréduction de deux systèmes couplés. Pour cette raison, le potentiel d'oxydoréduction de l'électrode à hydrogène est considéré comme égal à zéro ; tous les potentiels d'oxydoréduction sont évalués par rapport à celui-ci. Le

potentiel d'oxydoréduction est une mesure relative à l'expression de état physicochimique instantané d'une solution. Seul un titrage potentiométrique des couples oxydoréducteurs totaux ainsi que l'estimation du rapport [Oxydants /Réducteurs] pourrait conduire à une mesure réellement quantitative. La mesure du potentiel d'oxydoréduction, soit dans le vin, soit dans d'autres milieux, est réalisée avec des électrodes combinées. Habituellement le système comprend une électrode de platine (l'électrode de mesure) et une électrode de référence (électrode d'argent ou au calomel).

3. MATERIEL

Plusieurs types d'électrodes existent, il est cependant conseillé d'employer des électrodes adaptées à la mesure du EH dans les vins. Il est recommandé d'utiliser une électrode combinée, à double jaquette, couplée à une électrode de référence (Figure). Il s'agit d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence à double jaquette; elles sont couplées à un ionomètre. Pour la jaquette interne de l'électrode de référence, la Composition de la solution de remplissage est la suivante : KNO₃, 17,1% ; AgCl, traces ; Triton X-100, traces ; KCl, 5% ; eau désionisée, 77,9% et pour l'électrode de mesure la Composition est la suivante : AgCl, <1% ; KCl, 29,8% ; eau désionisée, 70%.

Diagram illustrating the operation of a silver-silver chloride electrode (Ag/AgCl) in a potassium nitrate (KNO₃) solution. The electrode consists of a silver (Ag) wire coated with silver chloride (AgCl) and immersed in a solution containing potassium chloride (KCl) and silver chloride (AgCl). The electrode is connected to a platinum (Pt) wire. The diagram shows the diffusion of chloride ions (Cl⁻) from the electrode into the solution. Below the electrode, two half-cell reactions are shown:

- a) $E_H > 200 \text{ mV}$: The oxidant is reduced to the reductant, with electrons (e^-) flowing from the electrode to the solution.
- b) $E_H < 200 \text{ mV}$: The reductant is oxidized to the oxidant, with electrons (e^-) flowing from the solution to the electrode.

4.1. Etalonnage

L'étalonnage est réalisé à partir de solutions présentant un potentiel d'oxydoréduction connu et constant. Le mélange équimolaire (10 mM/l) de ferricyanure et de ferrocyanure de potassium a été retenu. Il a pour composition : 0,329g de $K_3Fe(CN)_6$; 0,422g de $K_4Fe(CN)_6$; 0,149g de KCl et H₂O qsp 1000 ml. A 20 °C le potentiel de cette solution est de 406 mV ($\pm$ 5mV), mais il évolue dans le temps et la durée de conservation de la solution ne doit pas excéder 15 jours à l'obscurité.

4.2. Nettoyage du platine de l'électrode

Le nettoyage du platine de l'électrode est assuré par trempage dans du peroxyde d'hydrogène à 30% vol. pendant 1 heure, suivi d'un rinçage à l'eau. Le système nécessite un nettoyage complet à l'eau après chaque série de mesure, le système est en général nettoyé après une semaine d'utilisation.

5. MODE OPERATOIRE

5.1. Remplissage de la jaquette interne.

En fonction du milieu de mesure du EH, la composition de la double jaquette est variable (Tableau ci-dessous).

Tableau

Composition de la solution de remplissage

De la double jaquette de l'électrode en fonction du milieu de mesure.

Milieu de mesure		Composition de la solution de la jaquette
Solution 1	pour Vins secs	Ethanol 12% vol., 5 g ac. tartrique, NaOH N qsp pH 3,5, Eau distillée qsp 1000 ml.
Solution 2	pour Vins Doux	solution 1 à laquelle on ajoute 20 g/l de saccharose.
Solution 3	pour Vins doux spéciaux	solution 2 à laquel on ajoute 100 mg/l de SO ₂ (KHSO ₃).
Solution 4	pour Eaux-de-vie	Ethanol 50 % vol., ac. acétique qsp pH 5, eau distillée qsp 1000 ml.

5.2. Equilibrage de l'électrode avec le milieu de mesure.

Avant les mesures, les électrodes doivent être étalonnées dans la solution de Michaelis, puis stabilisées 15 min. dans un vin, si les mesures sont à faire dans des vins. Ensuite, la lecture peut être réalisée, pour des mesures sur le terrain, 5 min. après que les électrodes aient été plongées dans le milieu. On utilise comme indice de stabilité, pour des mesures au laboratoire, le rapport $\Delta EH \text{ (mV)} / T \text{ (min.)}$, lorsque ce dernier est $\leq 0,2$ la lecture du potentiel peut alors se pratiquer.

5.3. Mesures dans les conditions de la pratique.

Les mesures sont systématiquement réalisées in situ sans manipulation pouvant entraîner de modification des valeurs du potentiel d'oxydoréduction. Lors des mesures dans les chais, en barriques ou en cuves, on prendra soin de noter la température, le pH et l'oxygène dissous (méthode en préparation) en même temps que le EH ; ces valeurs pouvant servir ultérieurement à l'interprétation des résultats. Pour des bouteilles de vins, la mesure est pratiquée sur le vin après 2 heures d'attente dans une pièce à 20°C, immédiatement après l'ouverture, sous un flux constant d'azote et en plongeant l'ensemble de l'électrode dans la bouteille.

5.4. Expression des résultats.

Les résultats sont donnés en mV par rapport à l'électrode à hydrogène.

[□] Selon la classification du Codex Alimentarius