RISOLUZIONE OIV-OENO 662K-2024

DETERMINAZIONE DEGLI ELEMENTI MINERALI NEL SUCCO D'UVA, NEL SUCCO D'UVA RICOSTITUITO, NEL SUCCO D'UVA CONCENTRATO E NEL NETTARE D'UVA MEDIANTE ICP/AES (SPETTROMETRIA DI EMISSIONE ATOMICA AL PLASMA AD ACCOPPIAMENTO INDUTTIVO)

Metodo di tipo IV

L'ASSEMBLEA GENERALE,

VISTO l'articolo 2, paragrafo iv, dell'Accordo del 3 aprile 2001 che istituisce l'Organizzazione internazionale della vigna e del vino,

SU PROPOSTA della Sottocommissione "Metodi di analisi",

CONSIDERATA l'applicazione del metodo OIV-MA-AS322-13 della *Raccolta dei metodi internazionali di analisi dei vini e dei mosti*,

CONSIDERATO che per il succo d'uva concentrato è necessario che al momento del calcolo si tenga conto della diluizione del campione,

DECIDE di aggiungere il metodo seguente:

Determinazione degli elementi minerali nel succo d'uva, nel succo d'uva ricostituito, nel succo d'uva concentrato e nel nettare d'uva mediante ICP/AES (spettrometria di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo)

Metodo di tipo IV

1. Avvertenza

PRECAUZIONI DI SICUREZZA – Durante la manipolazione degli acidi è necessario che gli operatori proteggano mani e occhi. La manipolazione degli acidi deve avvenire sotto una cappa adeguata.

2. Campo d'applicazione

Il presente metodo specifica un sistema di spettrometria di emissione atomica al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) per la determinazione del contenuto dei seguenti elementi nel succo d'uva, nel succo d'uva ricostituito, nel succo d'uva

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

concentrato e nel nettare d'uva:
Elementi minerali principali:

- Potassio (fino a 3000 mg/L),
- Calcio (fino a 800 mg/L),
- Magnesio (fino a 1080 mg/L),
- Sodio (fino a 40 mg/L).

Elementi minerali secondari:

- Ferro (da 0,2 mg/L a 10,0 mg/L),
- Rame (da 0,1 mg/L a 5,0 mg/L),
- Zinco (da 0,5 mg/L a 10,0 mg/L),
- Stronzio (da 0,1 mg/L a 3,0 mg/L),
- Alluminio (da 0,2 mg/L a 5 mg/L),
- Bario (da 0,1 mg/L a 5,0 mg/L).

3. Principio

3.1. Analisi simultanea degli elementi principali e secondari

La preparazione dei campioni proposta in questo metodo si avvale di un fattore di diluizione 1:5, che permette di analizzare correttamente sia gli elementi principali sia quelli secondari.
La serie di soluzioni standard contiene acido nitrico (HNO_3 all'1% v/v), che permette di stabilizzare le soluzioni.
Le righe Sc 335,372 (scandio 5 mg/L) e Cs 697,327 (cesio all'1% m/v in $CsNO_3$) proposte in questo metodo possono essere utilizzate come standard interno per minimizzare l'impatto delle altre interferenze non spettrali.
Anche altri standard interni, scelti in modo saggio, possono essere utilizzati al fine di ottimizzare il metodo come $Y_{371,029}$.
Il cesio, sotto forma di $CsNO_3$, utilizzato come standard interno, svolge anche il ruolo

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker
© OIV 2024

di tampone di ionizzazione. La presenza di questo tampone fissa così gli equilibri di ionizzazione degli altri costituenti. Anche il cloruro di cesio, CsCl, può essere utilizzato come tampone di ionizzazione.

Gli standard interni e il tampone di ionizzazione vengono preparati nello stesso matraccio quindi condotti fino al campione con l'aggiunta di un terzo canale a livello della pompa peristaltica prima di giungere in una miscela omogenea fino al nebulizzatore.

3.2. Analisi dei soli elementi principali

È anche possibile effettuare l'analisi solo degli elementi principali realizzando una diluizione 1:50 del campione. Per stabilizzare le soluzioni, negli standard e nei campioni viene aggiunto acido nitrico (HNO_3 all'1% v/v).

Considerando la diluizione effettuata, gli effetti matrice sono ritenuti trascurabili. Non sarà necessario utilizzare standard interni.

4. Reagenti e materiali

Salvo indicazione contraria, utilizzare soltanto reagenti di qualità analitica riconosciuta.

4.1. Acqua ultrapura o di qualità equivalente secondo la norma ISO 3696

4.2. Soluzione(i) certificata(e) monoelementari (da 1000 mg/L o 10000 mg/L) per gli elementi minerali e per lo standard interno (ad esempio, scandio)

4.3. Controllo interno: materiale di riferimento certificato (succo d'uva, succo d'uva ricostituito, succo d'uva concentrato e nettare d'uva) o campione proveniente da un programma di prove valutative che includa gli elementi analizzati

4.4. Acido nitrico in concentrazione superiore al 60% (per l'analisi delle tracce) (n. CAS: 7697-37-2)

4.5. Soluzione di acido nitrico all'1% v/v

Preparare una soluzione di acido nitrico all'1% ponendo dell'acqua (4.1) nel matraccio volumetrico, aggiungendo 10 mL di acido nitrico (4.4) in un matraccio da 1000 mL (5.3) e portando a volume con acqua (4.1).

Per preparare una soluzione di acido nitrico all'1%, l'acqua (4.1) viene posta nel matraccio volumetrico.

4.6. Soluzione di acido nitrico al 10%

Preparare una soluzione di acido nitrico al 10% v/v ponendo dell'acqua (4.1) nel matraccio volumetrico, aggiungendo 100 mL di acido nitrico (4.4) in un matraccio da

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

1000 mL (5.3) e portando a volume con acqua (4.1).

4.7. Argon, purezza minima del 99,999%

5. Apparecchiatura

5.1. Spettrometro a emissione ottica con sorgente al plasma di argon accoppiato induttivamente e sistema dispersivo (per le lunghezze d'onda di analisi, vedere la tabella della sezione 7) per lettura assiale, radiale o duale e con rivelatore preferibilmente sequenziale di tipo PM, CCD, CID o SCCD

Nota 1: Se nel metodo viene utilizzato uno standard interno, si consiglia fortemente l'analisi multielementare mediante uno spettrometro di tipo simultaneo.

Nota 2: Per aumentare la sensibilità e la robustezza del metodo, possono essere utilizzati altri sistemi di introduzione di campione (sistema di iniezione a flusso continuo, desolvatazione mediante microonde (MWDS), ecc.).

5.2. Micropipette tarate che consentano prelievi da 200 µL a 5 mL e/o pipette volumetriche da 1,5 e 10 mL

5.3. Matracci volumetrici

Nota 3: Tutto il materiale da utilizzare per la determinazione deve essere immerso nella soluzione di acido nitrico (4.6) per almeno 12 ore e deve essere poi risciacquato più volte con acqua (4.1). È necessario adottare opportune precauzioni per evitare la contaminazione.

Al fine di stimare la robustezza del metodo sul dispositivo utilizzato, si consiglia di calcolare il rapporto di intensità di Mg 279,800/Mg 285,213. Mg 285,213 è una riga atomica e Mg 279,800 è una riga ionica.

6. Preparazione del campione

6.1. Costruzione della curva di calibrazione

Il numero di soluzioni di calibrazione dipende dalla fedeltà richiesta. Sono necessarie almeno cinque soluzioni di calibrazione. La precisione dei risultati possono essere verificate analizzando un materiale di riferimento.

La curva sarà scelta in funzione della diluizione effettuata sul campione. Dovrà coprire il campo d'applicazione dei vari elementi. È importante che la concentrazione di acido nitrico sia la stessa negli standard e nei campioni.

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

6.1.1. Preparazione di una soluzione standard per l'analisi simultanea degli elementi principali e secondari (diluizione 1:5)

In un matraccio da 100 mL (5.3), introdurre con una micropipetta (5.2) il volume di standard necessario per raggiungere la concentrazione prevista nella soluzione finale e 1 mL di acido nitrico (4.4), portare al volume di 100 mL con acqua (4.1) e omogeneizzare.

6.1.2. Preparazione di una soluzione standard solo per l'analisi degli elementi principali (diluizione 1:50)

In un matraccio da 100 mL (5.3), introdurre con una micropipetta (5.2) il volume desiderato di standard per raggiungere la concentrazione prevista nella soluzione finale, portare al volume di 100 mL con la soluzione di acido nitrico (4.5) e omogeneizzare.

6.2. Preparazione del campione per il test

6.2.1. Preparazione di campioni di prova per l'analisi simultanea degli elementi principali e secondari (diluizione 1:5)

In un matraccio da 50 mL (5.3) introdurre, con una pipetta volumetrica o con una micropipetta (5.2), 10 mL di campione e 1 mL di acido nitrico (4.4), portare al volume di 50 mL con acqua (4.1) e omogeneizzare.

Una mineralizzazione, ad esempio, mediante digestione a microonde con acido nitrico permette la distruzione dei composti organici. Se la concentrazione di alcuni elementi è troppo alta (più alta dello standard di calibrazione con maggiore concentrazione), è richiesta una diluzione maggiore.

Nota 4: A seconda della robustezza del dispositivo utilizzato e considerando l'utilizzo del tampone di ionizzazione e di standard interni, è possibile lavorare con un fattore di diluizione di 1:2 per migliorare la sensibilità del metodo per gli elementi in traccia. Di conseguenza, sarà necessario modificare le curve di calibrazione, ed eventualmente i parametri sperimentali (potenza, ecc.).

6.2.2. Preparazione di campioni di prova solo per l'analisi degli elementi principali (diluizione 1:50)

In un matraccio da 50 mL (5.3) introdurre, con una pipetta volumetrica o con una micropipetta (5.2), 1 mL di campione, 0,5 mL di acido nitrico (4.4), portare al volume di 50 mL con acqua (4.1) e omogeneizzare.

Nota: Per il succo d'uva concentrato, prima di procedere con il punto 6.2.1 o 6.2.2 di cui sopra, diluire il succo cinque volte (m/m) con acqua. Considerare questa diluizione

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

nei calcoli finali (punto 8).

7. Procedimento

7.1. Parametri sperimentali

I parametri del dispositivo sono presentati a titolo esemplificativo e possono essere modificati in base al dispositivo in uso.

- Potenza: 1,3 kW
- Erogazione gas plasma (plasma gas flow): 15 L/min
- Erogazione gas ausiliario: 1,5 L/min
- Pressione di nebulizzazione: 200 kPa
- Tempo di stabilizzazione: 20 s
- Tempo di lettura per replica: 5 s
- Velocità di pompaggio: 15 giri/min
- Tempo di risciacquo: 30 s
- Diametro interno tubo dello standard interno: 0,51 mm
- Diametro interno tubo del campione: 0,8 mm
- Avviare il dispositivo (pompa in funzione e plasma acceso) e lavare il sistema per almeno 20 minuti con acido nitrico (4.5) all'1%.

Analizzare un bianco e subito dopo la serie degli standard in ordine di concentrazione crescente. Può essere utilizzato un campione di riferimento come controllo qualità interno (4.3) per verificare la curva di calibrazione. Quindi, analizzare nuovamente il bianco per assicurarsi che non vi sia un effetto memoria. Procedere in seguito all'analisi dei campioni inserendo un controllo qualità ogni 10 campioni e alla fine della serie di analisi (a titolo esemplificativo).

Dai risultati ottenuti sul campione di controllo, si può realizzare un grafico di controllo per definire i criteri di accettazione e le azioni da intraprendere in caso di scostamento. Le analisi verranno effettuate per ogni elemento con un minimo di 3 repliche. Nella tabella I sono riportate a titolo esemplificativo le righe che possono essere utilizzate per i vari elementi (possono essere utilizzate altre righe in funzione

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

dell'attrezzatura).

Tabella I – Elementi minerali e rispettive righe principali, righe secondarie e standard interni associati

Elementi	Riga principale ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Standard interno che può essere associato	Riga secondaria ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Standard interno che può essere associato
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

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

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. Calcoli ed espressione dei risultati

Calcolare la concentrazione degli elementi nel campione utilizzando la seguente equazione:

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

Dove:

C = concentrazione dell'elemento nel campione (mg/L)

Cm = concentrazione dell'elemento nella soluzione diluita (mg/L)

Vt = volume del matraccio di diluizione (mL) (qui V= 50 mL)

Vm = volume del campione prelevato per la diluizione (mL) (qui V= 1 o 10 mL)

I risultati si esprimono in mg/L, con una cifra decimale.

9. Caratteristiche del metodo

È stato condotto uno studio di validazione allo scopo di valutare l'idoneità del metodo per il succo d'uva, tenendo conto dell'accuratezza del metodo, determinata definendo i livelli di precisione e di veridicità del metodo.

Per l'acquisizione dei dati sono stati utilizzati materiali di riferimento di ciascun

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

elemento minerale (soluzioni sintetiche e campioni arricchiti) distribuiti nell'intervallo che copre il campo di applicazione dei metodi in termini di concentrazione. Ciascuno dei n = 5 materiali è stato analizzato, in duplicato, in condizioni di riproducibilità ed entro i limiti temporali di stabilità di ciascun materiale per il parametro considerato.

9.1. Risultati di precisione

I risultati di precisione di ciascun elemento minerale sono riportati nelle tabelle II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X e XI. Nello specifico: Sr rappresenta lo scarto tipo di ripetibilità, r rappresenta la ripetibilità, SI rappresenta lo scarto tipo della precisione intermedia e %CVr rappresenta il coefficiente di variazione della precisione.

Tabella II - Dati di precisione per il potassio a 766,4 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	100,00	750,00	1500,00	2250,00	3000,00
Media	104,97	800,80	1600,30	2345,90	3146,00
S_r	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

Tabella III - Dati di precisione per il calcio a 317,9 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	2,00	200,00	400,00	600,00	800,00

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

Media	2,10	201,25	402,40	590,10	770,10
S_r	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

Tabella IV - Dati di precisione per il magnesio a 279,0 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	5,00	270,00	540,00	810,00	1080,00
Media	5,34	279,90	540,20	779,40	997,80
S_r	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

Tabella V - Dati di precisione per il sodio a 588,9 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	6,00	10,00	20,00	30,00	40,00

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

Media	5,99	10,08	17,35	27,47	40,92
S_r	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

Tabella VI - Dati di precisione per il ferro a 238,2 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)
Valore target	0,25	2,50	7,50	10,00
Media	0,23	2,56	7,63	9,81
S_r	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
$\%CV_r$ (k=2)	46,70	13,78	11,51	15,19

Tabella VII - Dati di precisione per il rame a 224,7 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	0,10	1,25	2,50	3,75	5,00

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

Media	0,10	1,28	2,61	3,83	5,01
S_r	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

Tabella VIII - Dati di precisione per lo zinco a 213,8 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	0,08	2,50	5,00	7,50	10,00
Media	0,07	2,44	4,91	7,28	9,55
S_r	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
$\%CV_r$ (k=2)	20,90	4,29	5,62	6,51	4,94

Tabella IX - Dati di precisione per lo stronzio a 407,7 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)
Valore target	0,07	1,50	2,25	3,00

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

Media	0,07	1,50	2,25	3,02
S_r	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

Tabella X - Dati di precisione per l'alluminio a 396,0 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	0,20	1,25	2,50	3,75	5,00
Media	0,26	1,29	2,43	3,58	4,91
S_r	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
$\%CV_r$ (k=2)	16,80	14,68	9,64	6,08	11,62

Tabella XI - Dati di precisione per il bario a 455,4 nm (mg/L)

Precisione	**Materiale 1** (soluzione sintetica)	**Materiale 2** (succo d'uva)	**Materiale 3** (succo d'uva)	**Materiale 4** (succo d'uva)	**Materiale 5** (succo d'uva)
Valore target	0,12	1,25	2,50	3,75	5,00
Media	0,15	1,28	2,52	3,74	4,83

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024

S_r	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. Bibliografia

1. Raccolta dei metodi internazionali di analisi dei vini e dei mosti dell'OIV. Metodo OIV-MA-AS322-13:R2013.

1. ISO 3696. Acqua per uso analitico in laboratorio – Requisiti e metodi di prova.

Esemplare certificato conforme Digione, 18 ottobre 2024
Il Direttore Generale dell'OIV
Segretario dell'Assemblea Generale
John Barker

© OIV 2024