РЕЗОЛЮЦИИ OIV-OENO 662K-2024

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВИНОГРАДНОМ СОКЕ, ВОССТАНОВЛЕННОМ ВИНОГРАДНОМ СОКЕ, КОНЦЕНТРИРОВАННОМ ВИНОГРАДНОМ СОКЕ И ВИНОГРАДНОМ НЕКТАРЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС)

Метод IV типа

ГЕНЕРАЛЬНАЯ АССАМБЛЕЯ,

НА ОСНОВАНИИ статьи 2, пункта iv Соглашения от 3 апреля 2001 года о создании Международной организации по виноградарству и виноделию,

ПО ПРЕДЛОЖЕНИЮ Подкомиссии «Методы анализа»,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ применение метода OIV-MA-AS322-13, включенного в Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел,

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ, что для концентрированного виноградного сока при расчетах следует учитывать разбавление образца,

ПРИНИМАЕТ РЕШЕНИЕ о добавлении следующего метода:

Определение минеральных элементов в виноградном соке, восстановленном виноградном соке, концентрированном виноградном соке и виноградном нектаре методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)

Метод IV типа

1. Предупреждение

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ: При работе с кислотами необходимо использовать защитные средства для рук и глаз. Все работы с кислотами должны выполняться в вытяжном шкафу.

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

2. Сфера применения

Этот метод устанавливает порядок применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) для определения в виноградном соке, восстановленном виноградном соке, концентрированном виноградном соке и виноградном нектаре концентрации следующих элементов:

Основные элементы:

- калий (до 3000 мг/л),
- кальций (до 800 мг/л),
- магний (до 1080 мг/л),
- натрий (до 40 мг/л).

Второстепенные элементы:

- железо (0,2 – 10,0 мг/л),
- медь (0,1 – 5 мг/л),
- цинк (0,5 – 10,0 мг/л),
- стронций (0,1 – 3,0 мг/л),
- алюминий (0,2 – 5 мг/л),
- барий (0,1 – 5,0 мг/л).

3. Принцип

3.1. Одновременный анализ основных и второстепенных элементов

В этом методе для подготовки проб рекомендуется использовать разведение 1:5, которое позволяет анализировать одновременно основные и второстепенные элементы.

Растворы для калибровки содержат азотную кислоту (1 % об./об. HNO_3), которая используется для стабилизации растворов. В этом методе для уменьшения влияния других неспектральных помех в качестве внутреннего стандарта

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

рекомендуется использовать линии Sc 335,372 (скандий в концентрации 5 мг/л) и Cs 697,327 (цезий в виде 1 % мас./об. $CsNO_3$).

Для оптимизации данного метода могут быть использованы и другие подходящие внутренние стандарты, например, $Y_{371,029}$.

Цезий в виде $CsNO_3$ при использовании в качестве внутреннего стандарта выполняет также функцию ионизационного буфера. Присутствие такого буфера устанавливает ионизационное равновесие для других компонентов. В качестве ионизационного буфера может быть также использован хлорид цезия (CsCl).

Внутренние стандарты и ионизационный буфер готовят в одной колбе, а затем вводят в образец путем добавления третьего канала в перистальтическом насосе перед подачей в распылитель в виде гомогенной смеси.

3.2. Анализ только основных элементов

Анализ только основных элементов также может выполнятся с использованием разведения образца 1:50. Для стабилизации растворов к стандартам и пробам добавляют азотную кислоту (1 % об./об. HNO_3).

Учитывая степень разбавления, эффектами матрицы пренебрегают. Использование внутренних стандартов не требуется.

4. Реагенты и материалы

Если не указано иное, используют только сертифицированные реагенты аналитического качества.

4.1. Ультрачистая вода или вода эквивалентной чистоты в соответствии со стандартом ISO 3696.

4.2. Сертифицированный(е) одноэлементный(е) раствор(ы) (с концентрацией до 1000 или 10000 мг/л) для минеральных элементов и внутреннего стандарта (например, скандия).

4.3. Внутренний контроль: сертифицированный эталонный материал (виноградный сок, восстановленный виноградный сок, концентрированный виноградный сок и виноградный нектар) или образец из программы проверки квалификации, содержащий анализируемые элементы.

4.4. Азотная кислота с концентрацией более 60 % (для следового анализа) (CAS № 7697-37-2).

4.5. 1 % об./об. раствор азотной кислоты.

Для приготовления 1 % раствора азотной кислоты в мерную колбу вносят воду

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

(4.1), добавляют 10 мл азотной кислоты (4.4) в колбу вместимостью 1000 мл (5.3) и доводят объем водой (4.1).

Для приготовления 1 % раствора азотной кислоты в мерную колбу вносят воду (4.1)

4.6. 10 % раствор азотной кислоты.

Для приготовления 10 % об./об. раствора азотной кислоты в мерную колбу вносят воду (4.1), добавляют 100 мл азотной кислоты (4.4) в колбу вместимостью 1000 мл (5.3) и доводят объем водой (4.1).

4.7. Аргон с чистотой не менее 99,999 %.

5. Приборы

5.1. Оптико-эмиссионный спектрометр с возбуждением индуцированной аргоновой плазмой, дисперсионной системой (для анализа длины волны, см. таблицу в разделе 7) с осевой, радиальной или двойной конфигурацией и предпочтительно последовательным детектором типа PM, CCD, CID или SCCD.

Примечание 1. Если в методе используется внутренний стандарт, настоятельно рекомендуется проводить многоэлементный анализ с использованием спектрометра, позволяющего проводить одновременное определение всех элементов в пробе.

Примечание 2. Для повышения чувствительности и надежности метода могут быть использованы другие системы для ввода пробы (система ввода с непрерывным потоком, система микроволнового разложения (MWDS) и др.).

5.2. Калиброванные микропипетки, позволяющие отбирать объемы от 200 мкл до 5 мл и/или градуированные пипетки вместимостью 1,5 и 10 мл.

5.3. Мерные колбы.

Примечание 3. Все материалы, используемые для проведения анализа, выдерживают в растворе азотной кислоты (4.6) в течение 12 часов, а затем несколько раз промывают водой (4.1). Необходимо принять соответствующие меры предосторожности, чтобы предотвратить загрязнение.

Для оценки надежности метода на используемом приборе рекомендуется рассчитать отношение интенсивностей линий Mg 279,800/Mg 285,213, где Mg 285,213 – атомная линия, а Mg 279,800 – ионная линия.

6. Подготовка образца

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

6.1. Приготовление калибровочных растворов

Количество калибровочных растворов зависит от требующейся надежности. Используют не менее пяти калибровочных растворов. Точность результатов проверяют путем анализа эталонного материала.

Диапазон концентраций калибровочных растворов выбирают в соответствии с использованным разведением образца. Он должен охватывать диапазон концентраций различных элементов. Концентрация азотной кислоты в стандартах и пробах должна быть одинаковой.

6.1.1. Приготовление раствора-стандарта для одновременного анализа основных и второстепенных элементов (разведение 1:5):

С помощью микропипетки (5.2) вносят объем стандарта, необходимый для получения заданной концентрации в конечном растворе, и 1 мл азотной кислоты (4.4) в колбу вместимостью 100 мл (5.3). Доводят до объема 100 мл водой (4.1) и перемешивают.

6.1.2. Приготовление раствора-стандарта для анализа только основных элементов (разведение 1:50):

С помощью микропипетки (5.2) в колбу вместимостью 100 мл (5.3) вносят объем стандарта, необходимый для достижения заданной концентрации в конечном растворе, доводят до 100 мл раствором азотной кислоты (4.5) и перемешивают.

6.2. Приготовление проб

6.2.1. Приготовление проб для одновременного анализа основных и второстепенных элементов (разведение 1:5):

С помощью мерной пипетки или микропипетки (5.2) в колбу вместимостью 50 мл (5.3) вносят 10 мл образца и 1 мл азотной кислоты (4.4). Доводят до объема 50 мл водой (4.1) и перемешивают.

Минерализация, например, путем микроволнового разложения в азотной кислоте, позволяет разрушить органические соединения. В случае слишком высокой концентрации некоторых элементов (превышающей самую большую концентрацию стандартных калибровочных растворов), используют более сильное разведение пробы.

Примечание 4. Для повышения чувствительности метода к микроэлементам в зависимости от надежности используемого прибора и с учетом используемого ионизационного буфера и внутренних стандартов проводят анализ с

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

коэффициентом разбавления 1:2. Соответственно изменяют диапазон калибровки и, возможно, рабочие параметры (мощность).

6.2.2. Приготовление проб для анализа только основных элементов (разведение 1:50)

С помощью мерной пипетки или микропипетки (5.2) в колбу вместимостью 50 мл (5.3) вносят 1 мл образца и 0,5 мл азотной кислоты (4.4). Доводят до объема 50 мл водой (4.1) и перемешивают.

Примечание: Для концентрированного виноградного сока, прежде чем приступить к выполнению пункта 6.2.1 или 6.2.2 выше, разбавляют сок в пять раз (мас./мас.) водой. Учитывают это разбавление при выполнении итоговых расчетов (пункт 8).

7. Методика

7.1. Рабочие параметры

Представленные здесь рабочие параметры следует рассматривать в качестве примера, они могут быть изменены в зависимости от используемого прибора.

- Мощность: 1,3 кВт
- Скорость потока плазмы: 15 л/мин
- Скорость вспомогательного потока: 1,5 л/мин
- Давление распылителя: 200 кПа
- Период стабилизации: 20 с
- Продолжительность измерения повторности: 5 с
- Скорость насоса: 15 об/мин
- Продолжительность промывки: 30 с
- Внутренний диаметр отверстия для подачи внутреннего стандарта: 0,51 мм
- Внутренний диаметр отверстия для подачи пробы: 0,8 мм
- Включают прибор (насос работает, и подача плазмы включена) и выполняют очистку системы в течение не менее 20 минут с помощью 1 % азотной кислоты (4.5).

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

Проводят анализ холостого образца, а затем серии стандартов в порядке возрастания концентрации. В качестве внутреннего контроля качества (4.3). для проверки калибровки используют эталонный образец. Повторно проводят анализ холостой пробы для подтверждения отсутствия эффекта памяти. Затем анализируют пробы, после каждых 10 проб и после завершения анализа серии проб проводят контроль качества (в качестве примера).

По результатам, полученным для контрольного образца, составляют контрольную карту для определения критериев приемлемости и действий, которые следует выполнять в случае дрейфа. Для каждого элемента выполняется не менее трех повторных анализов. В таблице I в качестве примера указаны линии, которые можно использовать для различных элементов (в зависимости от оборудования можно использовать и другие линии).

Таблица I. Минеральные элементы, их основные и вторичные линии, а также соответствующий внутренний стандарт

Элемент	Основная линия ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Соответствующий внутренний стандарт	Вторичная линия ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Соответствующий внутренний стандарт
K	769,897 (I) *(1,6 эВ)*	Cs 697,327	766,491 (I) *(1,6 эВ)*	Cs 697,327
Ca	317,933 (II) *(10 эВ)*	Sc 335,372	315,887 (II) *(10,1 эВ)*	Sc 335,372
Mg	285,213 (I) *(4,3 эВ)*	Cs 697,327	279,800 (II) *(10,6 эВ)*	Sc 335,372
Na	589,592 (I) *(2,1 эВ)*	Cs 697,327		
Fe	259,940 (II) *(12,7 эВ)*	Sc 335,372	239,563 (II) *(11,4 эВ)*	Sc 335,372
Cu	327,395 (I) *(3,8 эВ)*	Cs 697,327	324,754 (I) *(3,8 эВ)*	Cs 697,327

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

Элемент	Основная линия ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Соответствующий внутренний стандарт	Вторичная линия ($E_{sum} = E_{exc} + E_{ion}$)	Соответствующий внутренний стандарт
Zn	213,857 (I) *(5,8 эВ)*	Cs 697,327	206,200 (II) *(12,2 эВ)*	Sc 335,372
Mn	257,61 (II) *(12,3 эВ)*	Sc 335,372	260,568 (II) *(11 эВ)*	Sc 335,372
Sr	421,552 (II) *(8,6 эВ)*	Sc 335,372	407,771 (II) *(8,7 эВ)*	Sc 335,372
Al	396,152 (I) *(3,1 эВ)*	Cs 697,327	167,019 (I) *(7,4 эВ)*	Cs 697,327
Rb	780,026 (I) *(1,6 эВ)*	Cs 697,327		
Li	670,783 (I) *(1,9 эВ)*	Cs 697,327		
Ba	455,403 (II) *(7,9 эВ)*	Sc 335,372		
Sc	335,372 (II) *(10,3 эВ)*			
Cs	697,327 (I) *(1,8 эВ)*			

8. Выполнение расчетов и выражение результатов

Концентрацию элементов в образце рассчитывают с помощью следующего уравнения:

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

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

где:

C – концентрация элемента в образце (мг/л),

Cm – концентрация элемента в разбавленном растворе (мг/л),

Vt – объем колбы для разбавления (мл) (здесь V = 50 мл).

Vm – объем образца, взятый для разбавления (мл) (здесь V=1 или 10 мл)

Результаты выражают в мг/л с точностью до одного десятичного знака.

9. Характеристики метода

В целях оценки пригодности метода для анализа виноградного сока было проведено валидационное исследование, в рамках которого изучали точность метода, определяемую путем установления уровней точности и систематической погрешности метода.

Для получения данных использовали стандартные образцы каждого минерального элемента (синтетические растворы и образцы с добавлением данного элемента) с концентрациями, распределенными по диапазону, охватывающему область применения методов. Каждый из n = 5 материалов был проанализирован, в двух повторностях в условиях воспроизводимости и в пределах интервала времени, обеспечивающего стабильность анализируемого параметра образцов.

9.1. Результаты определения прецизионности

Результаты определения прецизионности для каждого минерального элемента приведены ниже в табл. II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X и XI, где Sr – стандартное отклонение повторяемости, r – повторяемость, SI – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, %CVr – коэффициент вариации прецизионности.

Таблица II. Данные определения прецизионности для калия 766,4 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	100,00	750,00	1500,00	2250,00	3000,00
Среднее арифметическое	104,97	800,80	1600,30	2345,90	3146,00

© OIV 2024

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

Таблица III. Данные определения прецизионности для кальция 317,9 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	2,00	200,00	400,00	600,00	800,00
Среднее арифметическое	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

Таблица IV. Данные определения прецизионности для магния 279,0 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	5,00	270,00	540,00	810,00	1080,00
Среднее арифметическое	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

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

Таблица V. Данные определения прецизионности для натрия 588,9 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	6,00	10,00	20,00	30,00	40,00
Среднее арифметическое	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

Таблица VI. Данные определения прецизионности для железа 238,2 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)
Целевое значение	0,25	2,50	7,50	10,00
Среднее арифметическое	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
$\%CV_r$ (k=2)	46,70	13,78	11,51	15,19

Таблица VII. Данные определения прецизионности для меди 224,7 нм, мг/л

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	0,10	1,25	2,50	3,75	5,00
Среднее арифметическое	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

Таблица VIII. Данные определения прецизионности для цинка 213,8 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	0,08	2,50	5,00	7,50	10,00
Среднее арифметическое	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
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

Таблица IX. Данные определения прецизионности для стронция 407,7 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)
Целевое значение	0,07	1,50	2,25	3,00

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024

Среднее арифметическое	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

Таблица X. Данные определения прецизионности для алюминия 396,0 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	0,20	1,25	2,50	3,75	5,00
Среднее арифметическое	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
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

Таблица XI. Данные определения прецизионности для бария 455,4 нм, мг/л

Прецизионность	**Материал 1** (синтетический раствор)	**Материал 2** (виноградный сок)	**Материал 3** (виноградный сок)	**Материал 4** (виноградный сок)	**Материал 5** (виноградный сок)
Целевое значение	0,12	1,25	2,50	3,75	5,00
Среднее арифметическое	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

© OIV 2024

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. Список литературы

1. OIV. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. Метод OIV-MA-AS322-13:R2013.

2. ISO 3696. Water for analytical laboratory use — Specification and test methods. (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

Сертификат соответствия Дижон, 18 октября 2024 года
Генеральный директор OIV
Секретарь Генеральной Ассамблеи
Джон Баркер

© OIV 2024