

DÉTERMINATIONS DU FER,
DU CUIVRE ET DU POTASSIUM DANS LES VINS ⁽¹⁾
COMPARAISON DE PROCÉDÉS D'ANALYSE

PAR

I. COSTA NETTO

Directeur du «Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos»
Membre du Groupe de Travail d'Oenochimie du C. N. E. V.

ET

P. MANSO LEFÈVRE

(Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas)
Secrétaire de la «Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos»

*D*ES études minutieuses de procédés analytiques du vin ont été exécutées par «l'Office International de la Vigne et du Vin», dans un but de coopération internationale permanente, qui permette l'unification et la révision périodique de ces méthodes d'analyse bromatologique.

Le «Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos», en collaboration avec la «Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos», a été chargé de procéder à l'étude de quelques procédés de détermination du fer, du cuivre et du potassium des vins, pour cette coopération internationale.

Les déterminations des contenus de fer, de cuivre et de potassium ont été effectuées dans deux échantillons fournis par la

⁽¹⁾ Travail présenté à la 2^{ème} réunion de la «Sous-Commission Conventuelle des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des Vins», de l'O. I. V. (Paris, 19-20 Mai 1960).

«Station Oenologique de Bordeaux» et deux autres échantillons de vin envoyés par la «Station Oenologique de Narbonne». En quatre solutions synthétiques préparées par M. GÉNEVOIS, au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, les contenus respectifs de potassium ont été également déterminés.

Ces échantillons étaient égaux à ceux qui furent distribués entre les différents pays membres de l'O.I.V. qui ont collaboré dans ce travail; les compositions chimiques respectives n'étaient pas connues des entités qui l'ont réalisé, indépendamment les unes des autres.

Ceci fut la tâche officielle. En outre, nous nous sommes aussi efforcés de constater la variation des résultats de chaque procédé analytique, au moyen de cinq déterminations sur un échantillon de vin blanc et de cinq autres sur un autre échantillon de vin rouge, tous deux de production nationale.

Pour la détermination du *fer*, la méthode à l'orthophenantroline a été appliquée, par mesurage spectrophotométrique, selon les procédés de:

- I) DEIBNER et BOUZIGUES (1959) et
- II) SALVADOR (1959)
- III) La méthode de l'acide thioglycolique par mesurage spectrophotométrique, selon le procédé de MEHLIG et SHEPHERD (1946) a été aussi essayée, selon la préconisation de DE SAINT-RAT (1960).

Pour la détermination du *cuivre*, la méthode du diéthylthiocarbamate de sodium a été appliquée, par mesurage spectrophotométrique selon les procédés de:

- I) Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (1959),
- II) SALVADOR (1950)
- III) GAROGLIO et STELLA (1955 et 1959) et
- IV) La méthode du 2, 2-diquinolyle, aussi par mesurage spectrophotométrique, selon le procédé de JACQUIN (1959).

Pour la détermination du *potassium*, ce furent les:

- I) Méthode du perchlorate, selon le procédé courant par voie pondérale (RIBEREAU-GAYON et PEYNAUD, 1958)

- II) Méthode du tétraphénylborure de sodium, selon le procédé de REICHARD (1959) et
- III) Méthode du bitartrate, selon le procédé de DEIBNER et BÉNARD (1959).

Pour les procédés spectrophotométriques, on a employé un spectrophotomètre BECKMAN modèle DU et des cuvettes en verre de l'épaisseur de $1 \pm 0,002$ cm.

Dans les tableaux I, II et III se trouvent les résultats obtenus respectivement pour les contenus de fer, de cuivre et de potassium, selon les méthodes indiquées. On n'inclut pas les résultats des contenus de cuivre par le procédé de GAROGLIO et STELLA (1955 et 1959), ni par celui de JACQUIN (1959) vu qu'il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs dignes d'être prises en considération, en suivant strictement les textes bibliographiques indiqués.

Nous avons remarqué également certaines instabilités de coloration dans le procédé préconisé par de SAINT-RAT (1960) pour la détermination du fer.

Les contenus de potassium des solutions synthétiques doivent être considérés comme des valeurs relatives dans l'étude réalisée, car les échantillons reçus présentaient un peu de tartrate précipité. On a dû, par conséquent, le redissoudre au bain-marie et compléter le volume primitif des solutions, ce qui pourra être cause d'erreur, en comparaison avec les résultats des autres laboratoires.

Dans le tableau IV on a vérifié par simple analyse de variance des résultats obtenus, que:

- 1 — Les méthodes suivies pour la détermination du fer ne sont pas significativement différentes entre elles.
- 2 — Les méthodes pour la détermination du cuivre sont significativement différentes seulement pour le critérium de 5%.
- 3 — Il existe une différence significative entre les méthodes suivies pour la détermination du potassium. L'on vérifie, par l'essai de *t*, que la méthode au tétraphénylborure de sodium n'est pas significativement différente de la méthode du bitartrate, mais la méthode à l'acide perchlorique est significativement différente des deux autres.

Les conclusions finales, tirées des résultats de différents travaux analogues, réalisés dans plusieurs pays membre de l'O.I.V.,

sont confidentielles, et c'est à partir de celles-ci que fut fait le choix des méthodes à introduire ultérieurement dans le «Convention internationale pour l'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins» (Recueil de méthodes internationales d'analyses des vins, O.I.V., Paris, 1962).

TABLEAU I — *Teneurs en fer, exprimées en mg/l*

Problèmes	Méthodes					
	à l'orthophéнантроline				à l'acide thioglycolique	
	DEIBNER et BOUZIGUES Mesurages spectrophotométriques à 485 nm		SALVADOR Mesurages spectrophotométriques à 500 nm		MEHLIG et SHEPHERD Mesurages spectrophotométriques à 535 nm	
	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne
Vins :						
Bordeaux rouge	10,50 10,75	10,625	9,47 9,27	9,370	12,0 12,0	12,00
Bordeaux doux blanc	11,25 9,25	10,250	9,87 9,47	9,670	8,0 10,0	9,00
Narbonne rouge	3,00 3,25	3,125	3,40 3,60	3,500	4,0 4,0	4,00
Narbonne blanc	9,50 9,75	9,625	10,26 10,26	10,260	10,0 7,0	8,50
Barroção rouge	5,25 5,00 4,50 5,25 3,75	4,750	4,13 4,13 4,27 5,53 3,60	4,120	5,0 5,0 5,0 3,8 5,0	4,76
Barroção blanc	14,75 11,75 14,50 13,25 14,50	13,750	12,79 13,00 13,00 13,00 12,60	12,878	15,0 15,0 13,8 12,5 11,3	13,52

TABLEAU II — *Teneurs en cuivre, exprimées en mg/l*

Problèmes	Méthode du diéthylthiocarbamate de sodium			
	Procédé de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (1959). Mesurages spectrophotométriques à 436 nm		Procédé SALVADOR (1950). Mesurages spectrophotométriques à 440 nm	
	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne
Vins :				
Bordeaux rouge	0,38	—	0,41	—
Bordeaux doux blanc	0,53	—	0,55	—
Narbonne rouge	0,14	—	0,17	—
Narbonne blanc	0,11	—	0,12	—
Barroção rouge	0,32 0,28 0,25 0,26 0,28	0,278	0,30 0,35 0,27 0,30 0,28	0,300
Barroção blanc	0,98 0,90 0,87 0,92 0,92	0,918	1,00 0,90 1,10 1,10 0,96	1,012

TABLEAU III — Teneurs en potassium exprimées en :

a) milliéquivalents par litre

b) grammes de tartrate acide de potassium par litre

Problèmes	Méthodes						
	Du perchlorate par voie pondérale JACQUIN (1959)		Du tétraphénilborure de sodium, selon le procédé de REICHARD (1959)		Du bitartrate, selon le procédé de DEIBNER et BÉNARD (1955 et 1959)		
	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne	
Solution I	a	20,58	20,790	13,00	12,890	13,14	13,090
		21,00		12,78		13,04	
	b	3,87	3,910	2,45	2,425	2,47	2,460
		3,95		2,40		2,45	
Solution II	a	32,28	32,510	27,90	27,540	28,40	28,300
		32,74		27,18		28,20	
	b	6,07	6,115	5,25	5,180	5,34	5,325
		6,16		5,11		5,31	
Solution III	a	22,48	22,380	15,62	15,970	17,08	17,030
		22,28		16,32		16,98	
	b	4,23	4,210	2,94	3,005	3,21	3,205
		4,19		3,07		3,20	
Solution IV	a	23,43	23,455	18,14	17,745	18,05	18,020
		23,48		17,35		17,99	
	b	4,41	4,415	3,41	3,340	3,40	3,390
		4,42		3,27		3,38	
Bordeaux rouge	a	32,07	31,945	25,95	25,725	26,68	26,680
		31,82		25,58		26,68	
	b	6,04	6,015	4,88	4,840	5,02	5,020
		5,99		4,80		5,02	
Bordeaux doux blanc	a	29,51	29,935	19,70	19,980	20,62	20,720
		30,36		20,26		20,82	
	b	5,55	5,630	3,71	3,760	3,88	3,900
		5,71		3,81		3,92	

TABLEAU III

(Suite)

Problèmes	Méthodes						
	Du perchlorate par voie pondérale JACQUIN (1959)		Du tétraphénilborure de sodium, selon le procédé de REICHARD (1959)		Du bitartrate, selon le procédé de DEIBNER et BÉNARD (1955 et 1959)		
	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne	Essais	Moyenne	
Narbonne rouge	a	34,45	34,425	30,97	30,915	31,33	31,485
		34,40		30,86		31,64	
	b	6,48	6,475	5,83	5,820	5,90	5,925
		6,47		5,81		5,95	
Narbonne blanc	a	27,06	26,920	22,99	22,850	22,74	22,640
		26,78		22,78		22,54	
	b	5,09	5,06	4,33	4,300	4,28	4,260
		5,03		4,27		4,24	
	a	35,37	35,468	28,10	27,80	27,64	27,648
		35,63		27,79		27,50	
Barrocão rouge	a	35,27	35,468	27,73	27,80	27,70	27,648
		35,60		27,29		27,80	
	b	35,47	6,676	28,07	5,23	27,60	5,200
		6,66		5,29		5,20	
	b	6,70	6,676	5,23	5,23	5,17	5,200
		6,64		5,22		5,21	
	a	6,70	6,676	5,14	5,23	5,23	5,200
		6,68		5,28		5,19	
Barrocão blanc	a	19,85	20,324	15,68	15,73	16,60	16,640
		20,64		15,85		16,70	
	b	20,36	3,822	15,85	2,96	16,70	3,130
		20,05		15,74		16,80	
	b	20,72	3,822	15,51	2,96	16,40	3,130
		3,73		2,95		3,12	
	b	3,88	3,822	2,98	2,96	3,14	3,130
		3,83		2,98		3,14	
	b	3,77	3,822	2,96	2,96	3,16	3,130
		3,90		2,92		3,09	

TABLEAU IV — *Analyses de variance*

Origine de la variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen σ^2	F		
				Calculé	Tabulaire	
					5%	1%
<i>Fer</i>						
Entre méthodes	2,09	2	1,046	1,11	3,20	5,10
Entre vins	770,94	5	154,188			
Erreur	43,46	46	9,44			
Total	816,49	53				
<i>Cuivre</i>						
Entre méthodes	0,016	1	0,016	6,40	4,32	8,02
Entre vins	3,135	5	0,627			
Erreur	0,052	21	0,002			
Total	3,203	27				
<i>Potassium</i>						
Entre méthodes	21,253	2	10,627	286,43	3,14	4,95
Entre vins	93,020	9	10,335			
Erreur	2,447	66	0,0371			
Total	116,720	77				

Essai de t entre méthodes

$\sigma_D \times t$		Différences entre moyennes pour chaque méthode	
5%	1%	Méth. perchl.	
0,107	0,141	1,148	Méth. tetraph.
		1,059	0,089
			Méth. bitartr.

RESUMO

O estudo comparativo de processos de determinação de ferro, cobre e potássio do vinho foi promovido pelo O. I. V.

O presente trabalho constitui a contribuição portuguesa para o efeito solicitada. Efectuou-se em amostras iguais às que foram distribuídas pelos diferentes países que colaboraram neste estudo;

as respectivas composições químicas eram desconhecidas das entidades que o realizaram.

Também foi efectuada a determinação de cobre, ferro e potássio em dois vinhos de produção nacional.

A determinação do ferro foi efectuada pelos métodos DEIBNER et BOUZIGUES (1959), de SALVADOR (1950) e de MEHLIG et SHEPHERD (1946), este segundo preconização de DE SAINT-RAT (1960).

A determinação do cobre foi efectuada pelos processos da União Internacional de Química Pura e Aplicada (1959), de SALVADOR (1950), GAROGLIO *et al.* (1955 e 1959) e de JACQUIN (1959).

A determinação do potássio foi efectuada pelos métodos: ponderal corrente, de REICHARD (1959) e de DEIBNER e BÉNARD (1959).

Algumas conclusões puderam ser tiradas deste estudo parcial, mas as conclusões finais, tiradas em face dos resultados de diferentes estudos análogos efectuados em diferentes países membros do O. I. V., mantêm-se confidenciais e por eles se fez eleição dos métodos da « Convenção internacional para a unificação dos métodos de análise e de apreciação de vinhos » (Recueil de méthodes internationales d'analyse des vins. O. I. V., Paris, 1962).

BIBLIOGRAPHIE

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

1959 *Determination of copper content of foodstuffs. Photometric method.* Applied chemistry section. Food division. Trace elements in food subdivision. Butterworths Scientific Publications. Londres.

DEIBNER, L. et BÉNARD, P.

1955 Nouvelle technique de dosage du potassium dans les vins par précipitation à l'état de tartrate acide. *Ann. Fals. Fraud.*, **48**: 165-217.

1959 *Dosage acidimétrique du potassium dans les vins précipité à l'état de tartrate acide après minéralisation humide.* Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des Vins. Ciel.

DEIBNER, L. et BOUZIGUES, H.

1959 *Dosage electrophotométrique du fer total.* Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

GAROGLIO, GIOVANNI et STELLA, CLARA

1955 Proposta di due metodi cromatici per la microdeterminazione rapida e semplice di trace di rame e dell'acido deidroacetico nei mosti e nei vini. *Estratto dalla Riv. Vit. Conegliano* 12.

1959 *Méthode colorimétrique pour la microdétermination directe du cuivre dans les mouts et les vins.* Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

JACQUIN, P.

1959 *Dosage du cuivre total dans les boissons*. Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

MEHLIG, J. P. et SHEPHERD, M. J.

1946 Application of thioglycolic acid to the spectrophotometric determination of iron in ores. *The Chemist Analyst*, **35** (1): 8-14.

REICHARD, O.

1959 *Détermination chimique du potassium dans le vin au moyen du «Kali-gnost» et signification des résultats*. Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

RIBEREAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.

1958 *Analyse et contrôle des vins*. Lib. Polytechnique Ch. Béranger. Paris et Liège, p. 188.

SAINT-RAT, L. DE

1960 *Instructions*. l'Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

SALVADOR, A. RIOS NUNES

1950 *Détermination du cuivre par le diethyldithiocarbamate de sodium dans le vin*. Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

1959 *Détermination du fer dans le vin*. Office International de la Vigne et du Vin. Méthodes d'analyse des vins. Ciel.

Abrev: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME I

Série I — VITICULTURA

- 1 . Anon. — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.
- 2 . Freitas, A. G. Barjona de et Pato, M. da Silva — Dez anos de observações sobre as relações dos porta-enxertos com os garfos e as condições ecológicas da região de Torres Vedras.
- 3 . Rodrigues, Acúrcio — Développement des échanges d'informations et de matériels en vue de l'amélioration variétale.
- 4 . Almeida, J. Leão Ferreira de — Quelques considerations sur les raisins de table au Portugal.
- 5 . Costa, Maria E. Amorim P. da et Tomaz, Ilídio Lucas — Peritecas de oídio da videira em Portugal.

Série II — ENOLOGIA

- 1 . Anon. — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.
- 2 . Pato, C. de Miranda et Holstein-Beck, M. de Souza — Método para a determinação simultânea dos ácidos tartárico e málico e da alcalinidade dos mostos por electrotitulação.
- 3 . Netto, I. Costa et Lefèvre, P. Manso — Déterminations du fer, du cuivre et du potassium dans les vins. Comparaison de procédés d'analyse.

Série III — ECONOMIA

- 1 . Anon. — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.