

**DETERMINAÇÃO DO ZINCO EM VINHOS POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA
COM CHAMA.
VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE**

**DETERMINATION OF ZINC IN WINE
BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (FAAS).
VALIDATION OF THE ANALYTICAL METHOD**

Sofia Catarino^{1,2}, A.S. Curvelo-Garcia¹, R. Bruno de Sousa²

¹ INIA. Estação Vitivinícola Nacional. 2565-191 Dois Portos. Portugal. E-mail: inia.evn@oninet.pt

² Instituto Superior de Agronomia – Departamento de Química Agrícola e Ambiental. Tapada da Ajuda. 1349-017 Lisboa. Portugal. E-mail: brunosousa@isa.utl.pt

(Manuscrito recebido em 27.02.02. Aceite para publicação em 21.05.02.)

RESUMO

O doseamento do zinco (Zn) em vinhos justifica-se pelo seu potencial efeito tóxico sob o organismo humano e ainda por se encontrar na origem de acidentes de estabilidade físico-química. No presente artigo, é apresentada a descrição e caracterização intralaboratorial do método de determinação analítica do teor total de Zn em vinhos por espectrofotometria de absorção atômica com chama. A praticabilidade, especificidade, modelo matemático da curva de calibração, limites analíticos, taxas de recuperação e aplicabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade intralaboratorial, são algumas das características avaliadas, tendo sido utilizados vinhos brancos, tintos e licorosos para o seu estudo. O método analítico, de elevada especificidade, permite quantificar teores superiores a 0,1 mg/L, com elevada precisão ($CV_f < 3,0\%$; $CV_R < 8,5\%$). A curva de calibração que descreve a gama de trabalho (0 a 2 mg/L) apresenta desvio à linearidade, sendo representada por um polinómio de 3º grau ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$). As taxas de recuperação determinadas nos diversos vinhos variam entre 83,09% e 101,06%.

Palavras chave: vinho, zinco, espectrofotometria de absorção atômica com chama, validação do método

Key words: wine, zinc, flame atomic absorption spectrometry, validation of the method

INTRODUÇÃO

O zinco, constituinte natural das uvas como resultado da sua assimilação pela videira, desempenha um papel fisiológico no seu desenvolvimento, encontrando-se na planta sob forma ligada. Para além desta sua natureza endógena, é também de referir, como significativa, a derivada de um enriquecimento pelo contacto com materiais à base de ligas contendo Zn ou ainda a resultante de determinados tratamentos anticriptogâmicos das vinhas (fungicidas de síntese contendo sais de Zn) e da utilização de certos produtos enológicos (Stella, 1974; Curvelo-Garcia, 1988, Fournier *et al.*, 1998). Por um processo idêntico ao que se passa com o cobre (reduzida solubilidade do sulfureto respectivo), é por outro lado conhecida a eliminação natural de uma parte significativa deste metal, durante a fermentação alcoólica (Iglesias e Mariño, 1977, citado por Curvelo-Garcia, 1988).

À semelhança de outros metais, o teor total de Zn nos vinhos depende da intensidade dos fenómenos de maceração, extracção e solubilização ocorridos durante a fermentação, já que se localiza preferencialmente nas películas e grânhas da uva. Fermentações decorridas a temperaturas mais elevadas, em igualdade das restantes condições, originam vinhos com maior teor de Zn (Fournier *et al.*, 1998).

Não obstante os teores normalmente encontrados no vinho serem demasiado reduzidos para provocar intoxicações, agudas ou crónicas, este metal pesado é reconhecido pela sua acção tóxica sobre o organismo humano (Fournier *et al.*, 1998). O estudo dos metais pesados com implicações toxicológicas implica a avaliação da sua biodisponibilidade, sendo importante distinguir entre as formas químicas assimiláveis pelo organismo, susceptíveis de serem acumuladas, e as formas químicas não assimiláveis, sendo por isso rejeitadas. A aplicação de técnicas electroquímicas permite determinar a concentração das formas lábeis, que se dissociam em solução, por oposição às concentrações totais medidas por técnicas espectrométricas. Fournier *et al.* (1998) observaram que a distribuição do Zn, sob a forma orgânica e mineral, é influenciada pela temperatura de fermentação; em vinhos obtidos a partir de fermentações decorridas a temperatura mais baixa (25°C), grande parte do Zn encontrava-se sob a forma iónica. Temperaturas de fermentação mais elevadas (30°C) favorecem a solubilização de complexos organometálicos que retêm uma parte do Zn (II) contido no vinho. A presença simultânea de formas orgânicas e minerais de Zn nos vinhos reflecte as duas fontes de contaminação anteriormente descritas: parte das formas minerais pode provir de uma contaminação por contacto com materiais, enquanto que os tratamentos com fungicidas são apontados como responsáveis por contaminações sob a forma orgânica (Fournier *et al.*, 1998).

O OIV (1990) indica 5 mg/dm³ (teor total), como limite máximo, o que se julga um valor relativamente elevado face às actuais possibilidades tecnológicas, tanto mais que elevados teores de Zn poderão ser sede de acidentes de estabilidade físico-química, e de poder afectar as características sápidas dos vinhos (foi relatada a existência de relação entre a sensação de adstringência e a concentração de Zn) (Fournier *et al.*, 1998). Aliás, a generalidade dos valores encontrados na bibliografia são efectivamente bastante inferiores a aquele limite.

Martin de la Hinojosa *et al.* (1994) analisaram 84 amostras de vinho, originários de 22 regiões espanholas diferentes, encontrando teores entre 0,17 e 4,14 mg/dm³. Pouco tempo depois, Sudraud *et al.* (1995) divulgavam os resultados de um estudo envolvendo 70 vinhos brancos e tintos de várias regiões vitivinícolas francesas: foram observados teores entre 0,15 e 9,40 mg/dm³, sendo que 5 vinhos apresentavam teor superior a 5 mg/dm³. As concentrações mais elevadas foram então atribuídas a prováveis contaminações com materiais de bronze ou latão.

Em vinhos portugueses, Curvelo-Garcia e Ghira (1981) quantificaram valores sensivelmente mais baixos (de 0,16 a 1,96 mg/dm³). Um estudo posterior, em que foi avaliado o teor de Zn em solos de duas vinhas portuguesas, não demonstrou a acumulação significativa deste elemento, ao contrário do que se verificou para o cobre (Magalhães *et al.*, 1985). De acordo com os autores, os diferentes resultados podem ser explicados pela mais recente incorporação do Zn nos fungicidas, pelo que se justificaria reavaliar a situação.

Actualmente, a determinação analítica do Zn em mostos e vinhos mais generalizada é certamente a que recorre a AAS (espectrofotometria de absorção atómica) com chama. Embora o Zn possa ser determinado por AAS com forno de grafite, os teores em que surge são suficientemente elevados para a determinação por atomização por chama (Soares *et al.*, 1995). É método oficial na União Europeia (CEE, 1990) e no âmbito do OIV (1990); a determinação é realizada directamente sobre a amostra desalcoholizada, a 213,9 nm, com chama de ar-acetileno.

O método que nos propomos estudar e validar é justamente o método oficial da União Europeia (CEE, 1990).

MATERIAL E MÉTODOS

De acordo com o Método Oficial Europeu (Regulamento CEE nº 2676/90 de 17 de Setembro), o zinco é doseado directamente no vinho desalcoholizado,

por espectrofotometria de absorção atômica com chama, com leitura a 213,9 nm.

Calibração

Preparação de soluções padrão correspondentes a 0 (branco de calibração); 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg/dm³ (a partir de solução padrão de zinco a 1,0000 g/dm³, obtida por dissolução de 4,3975 g de sulfato de zinco (ZnSO₄·7H₂O) em água desionizada - condutividade < 0,1 µScm⁻¹).

Realizaram-se quatro curvas de calibração (1, 2, 3 e 4), em sessões de trabalho distintas, a partir de soluções padrão preparadas no próprio dia, com excepção da curva 4, realizada a partir das mesmas soluções que a curva 2. A realização de mais do que uma curva de calibração teve por objectivo confirmar o modelo matemático.

Preparação de amostras

Eliminação do etanol por concentração a ½ de 100 cm³ de vinho, em evaporador rotativo com bomba de vácuo (temperatura: 30 a 40° C). Reposição ao volume inicial de 100 cm³ com água desionizada.

Condições operatórias

$\lambda = 213,9$ nm; largura da fenda do monocromador = 0,7 nm; fluxo do ar = 12 dm³/min; fluxo do acetileno = 1,7 dm³/min; fluxo de aspiração = 2,5 cm³/min.

Doseamento

Leitura das soluções de calibração e amostras, em triplicado.

Cálculo e apresentação dos resultados

Cálculo automático da concentração do elemento na solução de leitura, por interpolação inversa da curva de calibração. Os resultados são expressos em mg/dm³ de vinho, com 1 decimal.

Equipamento utilizado

Espectrofotómetro de absorção atômica *Varian SpectrAA-10*, equipado com queimador de ar-acetileno e lâmpada de cátodo oco de zinco. Evaporador rotativo com banho de água com termostato e bomba de vácuo (*Buchi B169*).

Protocolo de validação

Validação por caracterização intralaboratorial (avaliação indirecta) com base na metodologia indicada por Bouvier (1994). Conhecida a sequência de procedimentos do método e respectivos pontos críticos, entendeu-se avaliar a sua especificidade, modelo matemático da curva de calibração, limites analíticos, taxas de recuperação e aplicabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade intralaboratorial.

Modelo matemático da curva de calibração

O desconhecimento do algoritmo de conversão automática dos valores de absorvância para valores de concentração implicou a realização de pesquisa sobre o mesmo. O primeiro passo consistiu na observação de uma curva de calibração, no intervalo de 0 a 2 mg/dm³, construída a partir de 20 pontos de calibração. As concentrações calculadas automaticamente, a partir da leitura de diferentes amostras de vinho, foram comparadas com as estimativas das concentrações correspondentes aos sinais instrumentais, através do ajustamento de diferentes modelos: linear ($y = a + bx$), quadrático ($y = a + bx + cx^2$), cúbico ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$), potência ($y = ax^b$), exponencial ($y = ae^{bx}$) e logarítmico ($y = a \ln(x) + b$).

Seleccionado o modelo, e após o cálculo do coeficiente de determinação (r^2), coeficientes de regressão e respectivos intervalos de confiança, testou-se a significância da estimativa da ordenada na origem por meio de um teste t de *Student*.

A homogeneidade das variâncias, hipótese de verificação obrigatória para a validade da regressão, foi avaliada através do teste de *Cochran*. De modo complementar, procedeu-se à análise dos resíduos de regressão das diferentes curvas.

A análise de variância, para verificação da existência de uma regressão significativa (comparação das variações devidas à regressão e ao erro residual) e ajustamento do modelo (comparação entre erro de ajustamento e erro puro), foi realizada através do teste F de *Fisher*.

Limites analíticos

Análise em triplicado de 20 preparações de branco, em 3 sessões de trabalho, calculando-se a média dos valores obtidos e o respectivo desvio padrão. O limite de detecção é igual à leitura do branco, x_0 , adicionada 3 vezes do desvio padrão em torno desse valor s_0 ($LD = x_0 + 3s_0$). O limite de quantificação é igual à leitura do branco, x_0 , adicionada 10 vezes do desvio padrão em torno desse valor s_0 ($LD = x_0 + 10s_0$), a 95% de probabilidade.

Taxas de recuperação e aplicabilidade (exactidão)

Adição de zinco em 4 níveis diferentes (de 0,3 a 1,6 mg/dm³), a 2 vinhos brancos, 2 vinhos tintos e 1 vinho licoroso, cobrindo a gama de concentrações abrangidas pelo método. Cálculo das taxas de recuperação e estudo do ajustamento do modelo linear à curva de resposta, através da análise de variância (teste F de *Fisher*). Comparação dos declives das curvas de resposta dos diferentes vinhos através do teste t de *Student*.

Fidelidade (precisão)

A fidelidade foi estudada em 4 vinhos brancos, 4 vinhos tintos e 3 vinhos licorosos, seleccionados de forma a representar o intervalo de concentrações abrangidas pelo método. Para cada série de 10 repetições, foi aplicado o teste de *Grubbs* para pesquisa e correcção de valores aberrantes, seguindo-se o cálculo da média dos valores obtidos e respectivo desvio padrão. Para a avaliação da reprodutibilidade intralaboratorial foram realizadas 3 determinações, em dias diferentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Especificidade

A capacidade do método distinguir o zinco de outros elementos, sendo função do princípio em que se baseia, é elevada. A utilização de uma lâmpada de emissão específica para o zinco permite eliminar interferências espectrais. Não se conhecem interferências químicas (específicas) por reacção com os constituintes da chama de ar-acetileno. Como o método da absorção atómica é relativo, as determinações quantitativas só se podem fazer por comparação com padrões, pelo que qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções de referência pode conduzir a uma interferência. Assim, a eliminação do etanol das amostras e posterior diluição, tem por objectivo minimizar as interferências físicas da matriz (não específicas). As interferências de fundo raramente ocorrem quando a concentração salina é inferior a 5%, teor superior ao apresentado pelos vinhos.

Modelo matemático das curvas de calibração

A técnica de absorção atómica fornece medida de unidade óptica (unidades de absorvância), posteriormente convertida em unidades de concentração, de forma a obter-se um resultado analítico. Idealmente, e de acordo com a lei de *Beer-Lambert*, existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração. Na prática, mesmo num intervalo pequeno de concentrações, verifica-se a existência de condições de inaplicabilidade da Lei de Beer-Lambert, pelo que a curvatura na calibração é a regra e não a excepção (Limbeke e Rowe, 1986). De acordo com os mesmos autores, a maior ou menor severidade da curvatura depende do elemento em análise. No caso do elemento em questão, o zinco, a curvatura é suave (Varian, 1979), tal como se pode observar na Fig. 1. Segundo Limbeke e Rowe (1986), o modelo polinomial de 3º grau (cúbico) constitui uma aproximação excelente para curvas suaves.

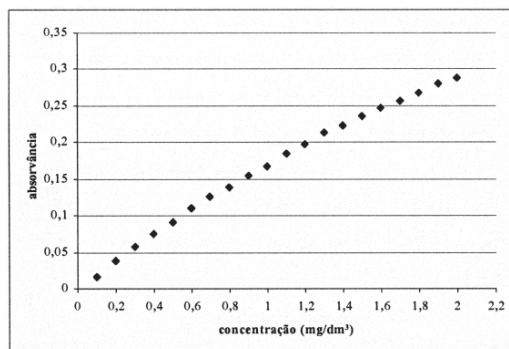


Fig. 1 - Dados de calibração para ajustamento de curva de regressão
Calibration data for curve fitting trialses

Os coeficientes de determinação (r^2) dos modelos linear, quadrático, cúbico, potência, exponencial e logarítmico, são, respectivamente, iguais a 0,9974; 0,9995; 0,9996; 0,9978; 0,9441 e 0,9772. Embora, os modelos quadrático e cúbico apresentem valores muito aproximados, apenas o último permitiu estimar concentrações iguais às obtidas (Catarino e Curvelo-Garcia, 2002).

Modelo polinomial de 3º grau

No Quadro I, apresentam-se os valores dos coeficientes das curvas de calibração, parâmetros e testes estatísticos realizados.

QUADRO I

Estudo estatístico das curvas de calibração ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$)
Calibration curves – statistical treatment ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$)

	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Estatísticas (valores teóricos)
a	-0,00001 [-0,00070;0,00068]	-0,00018 [-0,00149;0,00113]	-0,00025 [-0,00127;0,00077]	-0,00014 [-0,00061;0,00033]	
Teste de Student (t)	-0,01377 (ns)	-0,13802 (ns)	-0,24261 (ns)	-0,29496 (ns)	$t_{(0,05; 11)} = 2,20$
b	$0,06768 \pm 0,00352$	$0,10986 \pm 0,00667$	$0,11497 \pm 0,00519$	$0,12934 \pm 0,00238$	
c	$0,02371 \pm 0,00447$	$-0,01743 \pm 0,00847$	$-0,00276 \pm 0,00659$	$-0,02714 \pm 0,00302$	
d	$-0,00844 \pm 0,00147$	$0,00533 \pm 0,00278$	$-0,00178 \pm 0,00217$	$0,00644 \pm 0,00099$	
r^2	0,9997	0,9992	0,9996	0,9999	
Teste de Cochran (C)	0,67 (ns)	0,72 (ns para $\alpha=0,01$)	0,58 (ns)	0,60 (ns)	$C_{(0,05; 5,2)} = 0,68$ $C_{(0,01; 5,2)} = 0,79$
Teste de Fisher (F₁)	11725,27 (s)	4363,22 (s)	8318,70 (s)	37469,80 (s)	$F_{(0,005; 3,11)} = 7,60$
Teste de Fisher (F₂)	0,01 (ns)	1,36 (ns)	5,85 (ns)	12,01 (ns)	$F_{(0,005; 1,10)} = 12,8$

(s): valor significativo ao α (nível de significância) considerado; (ns): valor não significativo ao α considerado
 Os valores calculados devem ser inferiores aos valores teóricos, excepto para o teste de Fisher (F₁)

Os valores observados das ordenadas na origem não diferem significativamente de zero, pelo que se conclui que as curvas passam pela origem. As curvas de calibração verificam homogeneidade de variâncias a 99,5% de probabilidade. A análise dos resíduos de regressão não evidencia nenhuma tendência clara que sugira a violação das hipóteses do modelo ou um ajustamento insatisfatório (Catarino e Curvelo-Garcia, 2002).

Os resultados da análise de variância das diferentes curvas de calibração demonstram que uma elevada percentagem da variação total é explicada pelo modelo polinomial. Contudo, o modelo poderia ter sido ajustado só aos erros, pelo que a decomposição da variação em torno do modelo em erro puro e erro do ajustamento, mostra-nos se há necessidade de procurar outro modelo. O teste F de Fisher permite concluir que a variação devida a este erro não é significativa, traduzindo um bom ajustamento do modelo.

Limites analíticos

O limite de detecção e limite de quantificação calculados são iguais a $0,033 \pm 0,005 \text{ mg/dm}^3$ e $0,077 \pm 0,017 \text{ mg/dm}^3$, respectivamente. Admitindo-se o valor de $0,1 \text{ mg/dm}^3$ como limite de quantificação do método, em rigor, a metodologia utilizada no seu cálculo implica a sua actualização sempre que se construa nova curva de calibração.

Taxas de recuperação e aplicabilidade (exactidão)

As taxas de recuperação encontradas no vinho licoroso são inferiores às dos restantes vinhos, provavelmente devido à maior complexidade da matriz, com efeitos ao nível da viscosidade e conseqüentemente da aspiração e nebulização da amostra (Quadro II). A incorporação de sacarose nas soluções padrão, de

QUADRO II

Taxas de recuperação
Recovery estimates

(4 adições de Zn de 0,3 a 1,6 mg/dm ³)	Taxas de recuperação
Vinhos brancos	84,23 a 98,98%
Vinhos tintos	86,32 a 101,06%
Vinho licoroso	83,09 a 89,19%

forma a simular o conteúdo em açúcares dos vinhos licorosos, poderá minimizar os efeitos de matriz neste tipo de amostras.

De um modo geral, observa-se uma diminuição da taxa de recuperação com o aumento da quantidade de zinco adicionado (Catarino e Curvelo-Garcia, 2002). As taxas de recuperação são satisfatórias, denotando razoável aplicabilidade do método.

Aplicabilidade

O estudo do ajustamento do modelo linear às curvas de resposta dos vinhos, bem como os respectivos coeficientes de regressão, são apresentados no Quadro III.

QUADRO III

Estudo estatístico das curvas de resposta ($y = a + bx$)
Calibration curves – statistical treatment ($y = a + bx$)

	VB 1	VB 2	VT 1	VT 2	VL
a	0,0055 [0,0029;0,0082]	-0,0051 [-0,0105;0,0003]	0,0064 [0,0037;0,0092]	0,0038 [0,0010;0,0067]	0,0080 [0,0036;0,0123]
b	0,0924 ± 0,0021	0,0831 ± 0,0035	0,0918 ± 0,0022	0,0939 ± 0,0021	0,0903 ± 0,0035
Δb/b (%)	2,29	4,23	2,44	2,18	3,89
r²	0,9986	0,9950	0,9983	0,9987	0,9958
Teste de Cochran (C)	0,38 (ns)	0,65 (ns)	0,46 (ns)	0,38 (ns)	0,79 (s)
Teste de Fisher (F₁)	8926,42 (s)	2607,03 (s)	7809,69 (s)	9783,15 (s)	3096,23 (s)
Teste de Fisher (F₂)	5,26 (ns)	65,71 (s)	4,53 (ns)	4,55 (ns)	3,87 (ns)
Teste de Student (t)	(s): VB2, VL (ns): VT1, VT2	(s): VB1, VT1,VT2,VL	(s): VB2 (ns): VB1, VT2, VL	(s): VB2 (ns): VB1, VT1, VL	(s): VB1,VB2 (ns): VT1, VT2

$C_{(0,05; 52)} = 0,68$; $C_{(0,01; 52)} = 0,79$; $F_{(0,05; 1,11)} = 11,37$; $F_{(0,05; 3,10)} = 8,08$; $t_{(0,05; 50)} = 2,06$
(s): valor significativo ao α (nível de significância) considerado; (ns): valor não significativo ao α considerado
Os valores calculados devem ser inferiores aos valores teóricos, excepto para o teste de Fisher (F)

Verifica-se ajustamento do modelo linear em todas as curvas de resposta, com excepção do vinho VB2, concluindo-se pela aplicabilidade do método às restantes matrizes em estudo. Os resultados do teste de comparação dos declives, permitem afirmar que os declives das curvas dos vinhos brancos são significativamente diferentes dos declives da curva do vinho licoroso, o que confirma a existência de efeito de matriz. Observa-se ainda que o declive da curva do vinho VB2 é significativamente diferente de todos os restantes, provavelmente devido a um efeito de matriz.

Fidelidade (precisão)

Os valores de repetibilidade e reprodutibilidade intralaboratorial determinados nos diferentes vinhos, a 97,5% de probabilidade, podem ser observados no Quadro IV. Nos vinhos tintos, os coeficientes de variação mais elevados surgem

QUADRO IV

Repetibilidade (r) e reprodutibilidade intralaboratorial (R)

Repeatability (r; within-run precision) and reproducibility (R, between-run precision)

Repetibilidade (r)	VB: $0,04 \leq r \leq 0,07 \text{ mg/dm}^3$	(1,41 ≤ CV ≤ 2,98%)
	VT: $0,05 \leq r \leq 0,09 \text{ mg/dm}^3$	(1,28 ≤ CV ≤ 3,15%)
	VL: $0,04 \leq r \leq 0,10 \text{ mg/dm}^3$	(1,35 ≤ CV ≤ 1,99%)
Reprodutibilidade Intralaboratorial (R)	VB: $0,07 \leq R \leq 0,15 \text{ mg/dm}^3$	(1,07 ≤ CV ≤ 4,44%)
	VT: $0,09 \leq R \leq 0,25 \text{ mg/dm}^3$	(1,60 ≤ CV ≤ 8,23%)
	VL: $0,10 \leq R \leq 0,24 \text{ mg/dm}^3$	(4,77 ≤ CV ≤ 7,38%)

associados aos extremos da gama de trabalho, enquanto que nos vinhos brancos não se verifica nenhuma tendência (Catarino e Curvelo-Garcia, 2002). Verifica-se ainda que o método apresenta maior precisão para os vinhos brancos do que para os vinhos tintos.

CONCLUSÕES

O método descrito e caracterizado, pela sua praticabilidade e capacidade de fornecer resultados analíticos com a precisão e exactidão necessárias, é apropriado para o controlo de rotina do teor total de zinco em vinhos. O limite de quantificação é suficientemente reduzido para o trabalho de rotina, podendo em alternativa, recorrer-se à técnica de espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica para estudos que exijam limites analíticos inferiores.

SUMMARY

Determination of zinc in wine by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Validation of the analytical method

The determination of zinc in wine is important because this metal is toxic and may involve haze formation during wine storage. This paper describes the determination of total contents of zinc in wine by flame atomic absorption spectrometry. The method was validated and its analytical characteristics were checked (practicability, specificity, algorithm calibration curve, analytical limits, accuracy and precision: repeatability and reproducibility). White, red and fortified wines were used. Within a limited concentration range (0 to 2 mg/dm³), there is some deviation to linearity and a cubic polynomial is a better fit ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$). The quantification limit for zinc was 0,1 mg/dm³. Spiking wine samples with aqueous zinc gave recoveries between 83,09% and 101,06%. Replicate of 11 wine samples, at several concentration levels, gave relative standard deviations better than 3,0% (n = 10), indicating that the analytical method is of high precision.

RESUME

Détermination du zinc dans les vins par spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

Validation de la méthode d'analyse

L'importance du dosage du zinc (Zn) dans les vins est lié à sa toxicité pour l'homme et encore aux problèmes de stabilité physico-chimique qu'il pourra être siège. Dans cet article, on présente la description et la caractérisation intralaboratoire de la méthode de détermination analytique du teneur total de Zn des vins par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. La praticabilité, la spécificité, le modèle mathématique de la courbe de calibration, les limites analytiques, les taux de récupération et applicabilité (exactitude), la répétabilité et la reproductibilité intralaboratoire (fidélité) sont quelques-unes des caractéristiques évaluées. Cet étude a été appliqué à des vins blancs, rouges et de liqueur. La méthode analytique, de très grande spécificité, permet quantifier des teneurs supérieures à 0,1 mg/dm³, avec une grande précision (CV<3,0 % pour la répétabilité; CV<8,5 % pour la reproductibilité intralaboratoire). La courbe de calibration pour la gamme de travail (0 à 2 mg/dm³) est écartée de la linéarité; elle est bien décrite par un polynôme

du troisième degré ($y = a + bx + cx^2 + dx^3$). Les taux de récupération déterminés varient entre 83,09 % et 101,06 %.

AGRADECIMENTOS

Ao Eng^o Técnico Pedro Barros pelo apoio na componente instrumental. Ao Doutor Sun Baoshan pela ajuda na tradução do resumo para a língua inglesa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bouvier J.C., 1994. *Guide d'évaluation et validation d'une méthode d'analyse chimique*. 18 p. INRA. Narbonne.

CEE, 1990. Regulamento (CEE) n^o 2676/90 de 1990-09-17, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, 3 de Outubro de 1990.

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., 2002. *Determinação analítica do zinco em vinhos por espectrofotometria de absorção atómica com chama*. 18 p. Relatório de validação do método, Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.

Coelho C.A., 1998. *Regressão linear*. Apontamentos.

Croxtan F.E., Dudley J., 1955. *Applied General Statistics*. 486-524. Prentice-Hall.

CT83, 1988. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de zinco por espectrofotometria de absorção atómica, *Norma Portuguesa NP 2444*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

Curvelo-Garcia A.S., 1988. *Controlo de Qualidade dos Vinhos. Química Enológica. Métodos Analíticos*. 420 p. Instituto da Vinha e do Vinho, Lisboa.

Curvelo Garcia A.S., Ghira J.J., 1981. Considerações sobre a presença de zinco e chumbo em vinhos, policop., Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.

Dagnelie P., 1973. *Estatística. Teoria e Métodos*. 439 p. 1^o vol. Publicações Europa-América. Lisboa.

Fournier J.B., El Hourch M., Martin G.J., 1998. Analyse du zinc, du cuivre et du plomb dans le vin. Rapport entre les concentrations totales analysées par spectrométrie d'absorption atomique et les concentrations des ions libres déterminées par polarographie. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 32 (1), 45-50.

Gonçalves M.L.S.S.G., 1996. *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa*. 83-137. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Limbeck B.E., Rowe C.J., 1986. Curve Correction in Atomic Spectrometry. *Varian Atomic Absorption*, AA-58.

Magalhães M.J., Sequeira E.M., Lucas M.D., 1985. Copper and zinc in vineyards of central Portugal. *Water, Air, and Soil Pollution*, 26, 1-17.

Martin de la Hinojosa I., Dapena P., Cerezo M.J., Hitos P., 1994. Etude de la présence de certains contaminants dans les vins espagnols. *Feuillet Vert de l'OIV*, 965.

Miller J.C., Miller J.N., 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. 233 p. Ellis Horwood and Prentice Hall.

Monteiro M.J.P., Bertrand A., 1994. Validation d'une methode de dosage. Aplication a l'analyse des amines biogènes du vin. *Feuillet Vert de l'OIV*, 970.

OIV, 1990. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins*, Office International de la Vigne et du Vin, Paris.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P., Ribéreau-Gayon P., 1982. *Sciences et Techniques du Vin*. I – Analyse et Contrôle des Vins. Dunod, Paris.

Soares ME., Bastos M.L., Ferreira M.A., 1995. Quantification of Ag, Co, Si and Zn in Port wine by atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectrometry*, 16 (6): 256-260.

Steel R.G.D., Torrie J.H., 1960. *Principles and Procedures of Statistics. With special reference to the biological sciences*. 333-345. Mcgraw-Hill Book Company, INC, New York.

Stella C., 1974. Teneurs en lithium, manganèse et zinc de produits et correctifs oenologiques. *Feuillet Vert de l'OIV*, 514.

Sudraud P., Médina B., Grenon J.P., 1995. Teneurs en éléments minéraux des vins. *Feuillet Vert de l'OIV*, 984.

Varian, 1986. *SpectrAA-10/20. Operation Manual*. 132 p.

Varian, 1979. *Analytical methods for flame spectroscopy*. 123 p.

Wernimont G.T, 1985. *Use of statistics to develop and evaluate analytical methods*. 181 p. Association of Official Analytical Chemists.