



*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura*

MENDOZA, 19 de agosto de 2003.-

VISTO el Expediente N° 311-000406-2003-7, y

CONSIDERANDO:

Que por citado expediente se tramita la Oficialización del Método de Determinación de Relaciones Isotópicas del Oxígeno en el Agua de los Vinos por Espectrometría de Masas.

Que dicha determinación posibilita el control de la autenticidad de vinos y mostos a través del valor de la relación isotópica de los isótopos estables del oxígeno, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, efectuada sobre el agua del vino, mediante un equipo Espectrómetro de Masas de Relaciones Isotópicas de Isótopos Estables (IRMS).

Que el factor responsable de dicha relación es el fraccionamiento isotópico que se produce en los procesos de asimilación y evapotranspiración del agua en la planta.

Que desde 1996 esta determinación es la base del Método Oficial de la OFICINA INTERNACIONAL DE LA VIÑA Y EL VINO (O.I.V.) para establecer el origen del agua de los vinos.

Que la REPUBLICA ARGENTINA es país miembro de la O.I.V., representación ejercida por el INSTITUTO NACIONAL VITIVINICULTURA, y ha participado en la aprobación de este Método.

Que desde el momento de su aprobación, de acuerdo al Reglamento CEE N° 822/87, es un método aplicable en los estados miembros de la Unión



*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura
Europea.*

Que este método ha sido validado con la participación de Organismos de reconocido prestigio internacional y dicha validación ha sido publicada conjuntamente con el Método en el Boletín de I a O.I.V. Vol. 70 – Enero-Febrero 1997, pág. 45-65.

Que este método permite detectar si un vino o mosto ha sido adicionado de agua exógena y evaluar su grado de adición.

Que esta determinación tiene el respaldo científico suficiente como para adoptarse como norma de control oficial por el INSTITUTO NACIONAL DE VITIVINICULTURA.

Por ello, y en uso de las facultades conferidas por la Ley N° 14.878 y los Decretos Nros. 1279/03 Y 1280/03,

EL PRESIDENTE DEL
INSTITUTO NACIONAL DE VITIVINICULTURA

RESUELVE:

- 1°.- Oficializar el METODO DE DETERMINACION DE LA RELACION ISOTOPICA $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DEL AGUA CONTENIDA EN LOS VINOS que, junto a su VALIDACIÓN, obran como Anexo a la presente resolución, en sus versiones en idioma español.
- 2°.- Regístrese, comuníquese, dese a la Dirección Nacional del Registro Oficial



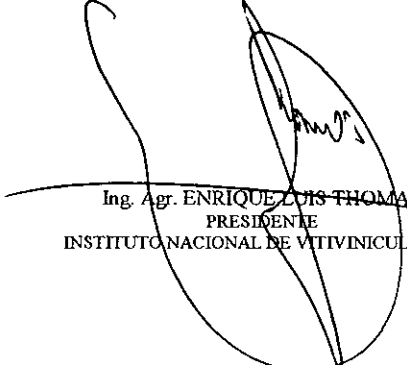


*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura*

para su publicación y cumplido, archívese.

RESOLUCION N° C.24




Ing. Agr. ENRIQUE LUIS THOMAS
PRESIDENTE
INSTITUTO NACIONAL DE VITIVINICULTURA



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

ANEXO A LA RESOLUCION N° C.24/03.-

METODO DE DETERMINACION DE LA RELACION ISOTOPICA $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DEL AGUA CONTENIDA EN LOS VINOS

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

1. Objetivo del método

El objetivo del método es medir la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del agua de diferentes orígenes. La relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ puede ser expresada como la desviación δ ‰ con relación al valor de la relación isotópica de la referencia Internacional V.SMOW:

$$\delta \text{ [‰]} = \left[\frac{R_i}{R_{\text{SMOW}}} \right] - 1 \times 1000$$

2. Principio

La relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ es determinada por espectrometría de masa de relaciones isotópicas (IRMS) a partir de las corrientes iónicas m/z 46 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) y m/z 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) producidas por el dióxido de carbono obtenido luego del intercambio con el agua del vino según la reacción:



El dióxido de carbono de la fase gaseosa se utiliza para el análisis.

3. Reactivos

- Dióxido de carbono para análisis.
- SMOW (Standard Mean Ocean Water).
- GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation).
- SLAP (Standard Light Arctic Precipitation).
- Agua de referencia propia del laboratorio, cuidadosamente contrastada con relación a la muestra de referencia de la International Agency of Atomic Energy in Vienna (IAEA).

4. Equipamiento de laboratorio





*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura*

- Espectrómetro de masa de relaciones isotópicas con una repetibilidad interna de 0,05‰.
- Triple colector para registro simultáneo de iones m/z 44, 45 y 46, o en su defecto, doble colector para la medición de los iones m/z 44 y 46.
- Sistema termostatzado (+ 0,5°C) para realizar el equilibrado entre CO₂ y el agua del vino.
- Bomba de vacío que pueda alcanzar una presión interna de 0,13 Pa.
- Frascos para muestra con un volumen de 15 ml y un tubo capilar anexo de un diámetro interno del orden de 0,015 mm.
- Pipeta Eppendorf con cono de plástico descartable.

5. Determinaciones experimentales

5.1. Método manual:

a- Procedimiento del método de equilibrado.

- Introducción de la muestra
- Tomar la pipeta Eppendorf de volumen fijo de 1,5 ml, adaptar un cono y pipetear el líquido a analizar para introducirlo en un balón. Luego colocar grasa de siliconas alrededor del cuello del balón y adaptar el balón a la válvula verificando que ésta esté bien cerrada.
- Repetir la operación para cada balón de la batería de trabajo, introduciendo agua de referencia del laboratorio en uno de los balones.

b- Eliminación del gas de la batería:

Se enfrían las dos baterías con nitrógeno líquido, luego abriendo las válvulas, se purga todo el sistema hasta 0,1 mm de Hg.

Se cierran las válvulas y se deja calentar el conjunto. Se repite el ciclo de eliminación de gas hasta que no haya más variación de presión.

c- Equilibrado del agua y del CO₂:

Se enfría la batería de trabajo a - 70°C (mezcla de nitrógeno líquido y alcohol) para congelar el agua y se coloca el conjunto al vacío. Luego de estabilizar al vacío, se aísla la batería por medio de una válvula y se purga el sistema por introducción de CO₂. Se introduce CO₂ gaseoso en la batería de trabajo y luego de haberla aislado del resto del sistema, se introduce la batería en el baño termostatzado a 25°C (± 0,5°C) durante 12 horas (una noche). Para optimizar el tiempo para el equilibrado, se aconseja preparar las muestras al final de la jornada y permitir que se establezca el equilibrio durante la noche.

d- Transferencia del CO₂ intercambiado en las celdas de medición

Sobre la línea de vacío, al lado de la batería de trabajo, se adapta un portamuestras que soporta tantas celdas de medición como balones



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

que contengan CO₂ intercambiado. Las celdas vacías son cuidadosamente purgadas y los gases intercambiados contenidos en los balones, son sucesivamente transferidos a las celdas de medición, enfriadas con nitrógeno líquido. Luego se dejan calentar las celdas de medición a temperatura ambiente.

5.2. Utilización de un aparato de intercambio automático

Con el fin de realizar el equilibrado, se llenan los frascos de muestras, ya sea con 2 ml de vino o 2 ml de agua (referencia de trabajo del laboratorio), se enfrían a -18°C. Los portamuestras que contienen los productos congelados, son adaptados al sistema de equilibrado y luego de haber realizado el vacío en el sistema, se introduce el dióxido de carbono a una presión de 800 hPa.

El equilibrio se alcanza a una temperatura de $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$ luego de un período mínimo de 5h y bajo agitación moderada. Dado que la duración del equilibrado depende de la geometría del frasco, la duración óptima debe ser determinada previamente para el sistema utilizado.

El dióxido de carbono contenido en los frascos es luego transferido a la cámara de introducción del espectrómetro de masa por un tubo capilar, y la medición es efectuada según un protocolo apropiado a cada tipo de equipo.

6. Cálculo y expresión de los resultados

La diferencia relativa δ' de la relación de las intensidades de los iones m/z 46 y 44 (I_{46}/I_{44}) entre la muestra y la referencia, es expresada en ‰ por medio de la siguiente relación:

$$\delta' \text{ muestra} = \left[\frac{(I_{46}/I_{44}) \text{ muestras}}{(I_{46}/I_{44}) \text{ referencia}} - 1 \right] \times 1000$$

El tenor de ¹⁸O de la muestra con relación a la referencia V.SMOW en la escala V.SMOW-SLAP, está dada por la relación:

$$\delta'^{18}\text{O} = \left[\frac{\delta' \text{ muestra} - \delta' \text{ SMOW}}{\delta' \text{ SMOW} - \delta' \text{ SLAP}} \right] \times 55,5$$

El valor aceptado para el agua del SLAP es igual a -55,5 ‰ con relación al V.SMOW. La relación isotópica de la referencia debe ser determinada después de cada serie de 10 mediciones con muestras desconocidas.



*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura*

7. Fidelidad

- la repetibilidad (r) es igual a 0,24 ‰
- la reproducibilidad (R) es igual a 0,50 ‰



*Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura*

VALIDACION DEL METODO DE DETERMINACION DE LA RELACION ISOTOPICA $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DEL AGUA CONTENIDA EN LOS VINOS

ESTUDIO COLABORATIVO INTERLABORATORIOS

1. Participantes

El estudio interlaboratorios ha sido realizado con la participación de 14 laboratorios de Alemania, Francia, Italia, Países Bajos, Reino Unido y Suiza.

2. Muestras

Muestras 1 y 2: agua de canilla local (2 muestras idénticas)

Muestra 3: Vino blanco A

Muestra 4: Vino tinto B + 20 % de agua

Muestra 5: Vino tinto B

Muestra 6: Vino blanco A + 3 % de agua

Muestra 7: Vino blanco A + 7 % de agua

Muestra 8: Vino tinto B + 5 % de agua

Muestra 9: Vino tinto B + 10 % de agua

Muestra 10: Vino blanco A + 15 % de agua

3. Cantidad de repeticiones.

Se han realizado tres determinaciones sobre cada muestra.

4. Evaluación estadística de los resultados correspondiente a la norma ISO 5725:1986.

4.1. Prueba de la varianza máxima.

Se utiliza la prueba de Cochran para determinar si la varianza de las determinaciones de un laboratorio es significativamente mayor que la de los otros laboratorios.

4.2. Prueba sobre el promedio

La prueba de Dixon de dos colas permite verificar si el menor o mayor promedio puede ser considerado como atípico.

5. Resultados

Los resultados están indicados en los cuadros posteriores. Los laboratorios 8, 11 y 12 presentaron valores atípicos y han sido excluidos del calculo de la repetibilidad r y de la reproducibilidad R .



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

MUESTRA 1

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-8,29	-8,33	-8,36	3	-8,324	0,0356	0,0013
2	-7,96	-7,67	-7,82	3	-7,817	0,1465	0,0215
3	-8,64	-8,24	-8,76	3	-8,546	0,2697	0,0727
4	-8,29	-8,22	-8,30	3	-8,270	0,0436	0,0019
5	-8,27	-8,13	-8,26	3	-8,220	0,0781	0,0061
6	-8,20	-8,21	-8,23	3	-8,213	0,0153	0,0002
7	-8,25	-8,23	-8,30	3	-8,260	0,0361	0,0013
8*	-8,61	-8,47	-8,52	3	-8,531	0,0726	0,0053
9	-8,29	-8,29	-8,31	3	-8,295	0,0103	0,0001
10	-8,35	-8,24	-8,40	3	-8,297	0,0856	0,0073
11*	-9,12	-9,19	-9,40	3	-9,237	0,1457	0,0212
12*	-7,64	-7,82	-7,97	3	-7,810	0,1652	0,0273
13	-7,96	-8,06	-7,97	3	-7,999	0,0541	0,0029
14	-8,30	-8,20	-8,30	3	-8,267	0,0577	0,0033

$$\bar{x} = -8,2 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,068 \text{ ‰}$$

$$r = 0,19 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,171 \text{ ‰ } R = 0,48 \text{ ‰}$$

MUESTRA 2

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-8,37	-8,33	-8,38	3	-8,359	0,0257	0,0007
2	-7,85	-8,16	-8,08	3	-8,032	0,1600	0,0256
3	-8,29	-7,96	-8,30	3	-8,184	0,1943	0,0378
4	-8,34	-8,30	-8,28	3	-8,307	0,0306	0,0009
5	-8,26	-8,19	-8,22	3	-8,223	0,0351	0,0012
6	-8,34	-8,26	-8,31	3	-8,303	0,0404	0,0016
7	-8,22	-8,29	-8,29	3	-8,267	0,0404	0,0016
8*	-8,35	-8,59	-8,51	3	-8,485	0,1246	0,0155
9	-8,29	-8,30	-8,16	3	-8,252	0,0766	0,0059
10	-8,27	-8,28	-8,03	3	-8,196	0,1412	0,0199
11*	-9,13	-9,31	-9,22	3	-9,233	0,0929	0,0086
12*	-7,57	-7,90	-8,30	3	-7,923	0,3656	0,1336
13	-7,97	-8,07	-7,98	3	-8,002	0,0544	0,0030
14	-8,20	-8,30	-8,30	3	-8,267	0,0577	0,0033

$$\bar{x} = -8,22 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,096 \text{ ‰}$$

$$r = 0,27 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,136 \text{ ‰ } R = 0,38 \text{ ‰}$$



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

MUESTRA 3

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-1,69	-1,61	-1,56	3	-1,622	0,0661	0,0044
2	-1,49	-1,30	-1,51	3	-1,433	0,1175	0,0138
3	-1,78	-1,69	-1,55	3	-1,674	0,1120	0,0125
4	-1,52	-1,49	-1,41	3	-1,473	0,0569	0,0032
5	-1,47	-1,43	-1,48	3	-1,460	0,0265	0,0007
6	-1,33	-1,26	-1,22	3	-1,270	0,0557	0,0031
7	-1,72	-1,76	-1,71	3	-1,730	0,0265	0,0007
8*	-1,98	-1,87	-1,53	3	-1,791	0,2336	0,0546
9	-1,54	-1,54	-1,45	3	-1,510	0,0577	0,0033
10	-1,64	-1,60	-1,60	3	-1,612	0,0269	0,0007
11*	-3,64	-2,74	-3,12	3	-3,167	0,4518	0,2041
12*	-1,50	-1,95	-2,13	3	-1,860	0,3245	0,1053
13	-1,33	-1,40	-1,36	3	-1,362	0,0384	0,0015
14	-1,80	-1,80	-1,70	3	-1,767	0,0577	0,0033

$\bar{x} = -1,54 \%$

$S_r = 0,065 \%$

$r = 0,18 \%$

$S_R = 0,165 \%$; $R = 0,46 \%$

MUESTRA 4

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	3,37	3,51	3,29	3	3,388	0,1077	0,0116
2	3,82	3,64	4,07	3	3,845	0,2185	0,0477
3	3,67	3,98	3,92	3	3,856	0,1627	0,0265
4	3,59	3,64	3,63	3	3,620	0,0265	0,0007
5	3,71	3,78	3,74	3	3,743	0,0351	0,0012
6	3,46	3,33	3,37	3	3,387	0,0666	0,0044
7	3,30	3,36	3,42	3	3,360	0,0600	0,0036
8*	3,18	3,29	3,22	3	3,231	0,0564	0,0032
9	3,51	3,54	3,56	3	3,538	0,0260	0,0007
10	3,57	3,39	3,61	3	3,523	0,1149	0,0132
11*	2,00	1,93	2,07	3	2,000	0,0700	0,0049
12*	2,69	2,76	2,60	3	2,683	0,0802	0,0064
13	3,80	3,63	3,78	3	3,739	0,0918	0,0084
14	3,50	3,40	3,40	3	3,433	0,0577	0,0033

$\bar{x} = 3,59 \%$

$S_r = 0,106 \%$

$r = 0,30 \%$

$S_R = 0,205 \%$; $R = 0,57 \%$



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

MUESTRA 5

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	6,60	6,72	6,59	3	6,635	0,0748	0,0056
2	7,18	7,04	7,33	3	7,179	0,1445	0,0209
3	6,98	7,18	6,80	3	6,986	0,1895	0,0359
4	7,00	7,03	7,08	3	7,037	0,0404	0,0016
5	7,05	7,11	7,09	3	7,083	0,0306	0,0009
6	6,69	6,70	6,63	3	6,673	0,0379	0,0014
7	6,48	6,60	6,55	3	6,543	0,0603	0,0036
8*	6,57	6,61	6,49	3	6,553	0,0616	0,0038
9	6,96	6,92	6,90	3	6,925	0,0295	0,0009
10	6,87	6,74	6,84	3	6,816	0,0690	0,0048
11*	5,06	4,76	5,24	3	5,020	0,2425	0,0588
12*	5,87	5,61	5,29	3	5,590	0,2905	0,0844
13	7,04	6,88	6,99	3	6,970	0,0841	0,0071
14	6,90	6,60	6,70	3	6,733	0,1528	0,0233

$$\bar{x} = 6,87 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,098 \text{ ‰}$$

$$r = 0,27 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,220 \text{ ‰ } R = 0,62 \text{ ‰}$$

MUESTRA 6

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-1,87	-1,79	-1,84	3	-1,831	0,0407	0,0017
2	-1,67	-1,50	-1,41	3	-1,525	0,1293	0,0167
3	-1,75	-1,68	-1,86	3	-1,762	0,0905	0,0082
4	-1,84	-1,80	-1,76	3	-1,800	0,0400	0,0016
5	-1,65	-1,65	-1,75	3	-1,683	0,0577	0,0033
6	-1,70	-1,74	-1,64	3	-1,693	0,0503	0,0025
7	-1,93	-1,85	-1,96	3	-1,913	0,0569	0,0032
8*	-3,58	-3,45	-3,11	3	-3,380	0,2449	0,0600
9	-1,84	-1,77	-1,83	3	-1,812	0,0332	0,0011
10	-1,81	-2,02	-1,79	3	-1,871	0,1300	0,0169
11*	-3,42	-2,97	-2,76	3	-3,050	0,3372	0,1137
12*	-2,39	-2,63	-2,81	3	-2,610	0,2107	0,0444
13	-1,76	-1,80	-1,76	3	-1,775	0,0241	0,0006
14	-2,00	-2,10	-1,90	3	-2,000	0,1000	0,0100

$$\bar{x} = -1,79 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,078 \text{ ‰}$$

$$r = 0,22 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,141 \text{ ‰ } R = 0,40 \text{ ‰}$$



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

MUESTRA 7

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-1,90	-1,94	-1,95	3	-1,929	0,0229	0,0005
2	-1,94	-1,79	-1,69	3	-1,803	0,1275	0,0163
3	-2,00	-2,04	-2,22	3	-2,086	0,1199	0,0144
4	-2,08	-2,04	-1,94	3	-2,020	0,0721	0,0052
5	-1,94	-1,88	-1,91	3	-1,910	0,0300	0,0009
6	-2,07	-2,06	-2,18	3	-2,103	0,0666	0,0044
7	-2,21	-2,28	-2,19	3	-2,227	0,0473	0,0022
8*	-3,23	-3,74	-3,28	3	-3,417	0,2773	0,0769
9	-2,08	-2,06	-2,10	3	-2,081	0,0206	0,0004
10	-2,10	-2,19	-2,02	3	-2,104	0,0820	0,0067
11*	-3,55	-3,66	-3,18	3	-3,463	0,2515	0,0632
12*	-2,59	-2,86	-3,06	3	-2,837	0,2359	0,0556
13	-1,70	-2,00	-1,75	3	-1,818	0,1599	0,0256
14	-2,20	-2,40	-2,30	3	-2,300	0,1000	0,0100

$\bar{x} = -2,04 \text{ ‰}$

$S_r = 0,08 \text{ ‰}$

$r = 0,25 \text{ ‰}$

$S_R = 0,173 \text{ ‰}$ $R = 0,49 \text{ ‰}$

MUESTRA 8

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	5,80	5,96	5,93	3	5,896	0,0876	0,0077
2	6,50	6,28	6,45	3	6,410	0,1155	0,0133
3	6,02	6,20	6,07	3	6,097	0,0926	0,0086
4	5,85	6,02	5,98	3	5,950	0,0889	0,0079
5	6,04	6,15	6,20	3	6,130	0,0819	0,0067
6	5,97	6,01	5,99	3	5,990	0,0200	0,0004
7	5,88	5,89	5,93	3	5,900	0,0265	0,0007
8*	5,70	5,07	5,49	3	5,418	0,3191	0,1018
9	6,09	6,05	6,14	3	6,091	0,0458	0,0021
10	6,01	5,83	6,03	3	5,960	0,1107	0,0123
11*	4,50	4,66	4,57	3	4,577	0,0802	0,0064
12*	5,22	4,90	4,60	3	4,907	0,3101	0,0961
13	5,93	5,86	5,92	3	5,905	0,0409	0,0017
14	5,90	5,90	5,90	3	5,900	0,0000	0,0000

$\bar{x} = 6,02 \text{ ‰}$

$S_r = 0,074 \text{ ‰}$

$r = 0,21 \text{ ‰}$

$S_R = 0,167 \text{ ‰}$ $R = 0,47 \text{ ‰}$



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

MUESTRA 9

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	5,10	4,98	5,14	3	5,070	0,0823	0,0068
2	5,65	5,38	5,66	3	5,560	0,1603	0,0257
3	5,33	5,11	5,07	3	5,171	0,1407	0,0198
4	5,19	5,23	5,28	3	5,233	0,0451	0,0020
5	5,40	5,45	5,39	3	5,413	0,0321	0,0010
6	5,17	5,21	5,14	3	5,173	0,0351	0,0012
7	4,93	4,87	4,88	3	4,893	0,0321	0,0010
8*	4,30	4,65	4,38	3	4,441	0,1807	0,0327
9	5,00	5,19	5,02	3	5,071	0,1069	0,0114
10	5,28	5,14	5,23	3	5,215	0,0728	0,0053
11*	3,86	3,75	3,81	3	3,807	0,0551	0,0030
12*	4,71	4,14	4,10	3	4,317	0,3412	0,1164
13	5,30	5,07	5,23	3	5,197	0,1176	0,0138
14	5,10	5,20	5,00	3	5,100	0,1000	0,0100

$$\bar{x} = 5,19 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,094 \text{ ‰}$$

$$r = 0,26 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,194 \text{ ‰ } R = 0,54 \text{ ‰}$$

MUESTRA 10

Lab N°	1	2	3	n	\bar{x}	s	s ²
1	-2,53	-2,68	-2,51	3	-2,571	0,0912	0,0083
2	-2,15	-2,53	-2,22	3	-2,301	0,2019	0,0408
3	-2,55	-2,52	-2,63	3	-2,567	0,0604	0,0036
4	-2,64	-2,53	-2,52	3	-2,563	0,0666	0,0044
5	-2,20	-2,37	-2,43	3	-2,333	0,1193	0,0142
6	-2,78	-2,65	-2,75	3	-2,727	0,0681	0,0046
7	-2,75	-2,87	-2,85	3	-2,823	0,0643	0,0041
8*	-3,58	-3,40	-2,90	3	-3,295	0,3527	0,1244
9	-2,82	-2,74	-2,81	3	-2,789	0,0464	0,0022
10	-2,91	-2,76	-2,61	3	-2,761	0,1520	0,0231
11*	-3,99	-4,00	-4,02	3	-4,003	0,0153	0,0002
12*	-2,21	-2,43	-2,51	3	-2,383	0,1553	0,0241
13	-2,43	-2,60	-2,46	3	-2,498	0,0904	0,0082
14	-2,80	-2,80	-2,70	3	-2,767	0,0577	0,0033

$$\bar{x} = -2,61 \text{ ‰}$$

$$S_r = 0,103 \text{ ‰}$$

$$r = 0,29 \text{ ‰}$$

$$S_R = 0,200 \text{ ‰ } R = 0,56 \text{ ‰}$$



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

Resumen de los resultados estadísticos

	\bar{x}	S_r	r	S_R	R
Agua					
Muestra 1	-8,20	0,068	0,19	0,171	0,48
Muestra 2	-8,22	0,096	0,27	0,136	0,38
Vino N°1					
Muestra 5	6,87	0,098	0,27	0,220	0,62
Muestra 8	6,02	0,074	0,21	0,167	0,47
Muestra 9	5,19	0,094	0,26	0,194	0,54
Muestra 4	3,59	0,106	0,30	0,205	0,57
Vino N° 2					
Muestra 3	-1,54	0,065	0,18	0,165	0,46
Muestra 6	-1,79	0,078	0,22	0,141	0,40
Muestra 7	-2,04	0,089	0,25	0,173	0,49
Muestra 10	-2,61	0,103	0,29	0,200	0,56

\bar{x} = promedio general (‰)
 S_r = Desviación estándar de la repetibilidad (‰)
 r = repetibilidad (‰)
 S_R = desviación estándar de la reproducibilidad (‰)
 R = reproducibilidad (‰)



Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Agricultura, Ganadería,
Pesca y Alimentos
Instituto Nacional de Vitivinicultura

Referencias bibliográficas

- MOUSSA (I.) - OIV, FV n° 915, (1992), 1937/130592; Recherche du mouillage dans les vins par spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI).
- MARTIN (G.J.), ZHANG (B.L.), DAY (M.) AND LEES (M.) - OIV, FV n° 917, (1993), 1953/220792; Authentification des vins et des produits de la vigne par utilisation conjointe des analyses élémentaire et isotopique.
- ZHANG (B.L.), FOUREL (F.), NAULET (N) ET MARTIN (G.J.) - OIV, FV n° 918, (1992), 1954/220792; Influence de l'expérimentation et du traitement de l'échantillon sur la précision et la justesse des mesures des rapports isotopiques (D/H) et ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).
- FÖRSTEL (H.) - OIV, FV n° 919, (1992), 1955/220792; Projet de description d'une méthode: variation naturelle du rapport des isotopes ^{16}O et ^{18}O dans l'eau comme méthode d'analyse physique du vin en vue du contrôle de l'origine et de l'addition d'eau.
- MARTIN (G.J.), FÖRSTEL (H.), MOUSSA (I.) - OIV, FV n° 1006, (1995), 2268/240595; La recherche du mouillage des vins par analyse isotopique ^2H et ^{18}O .
- MARTIN (G.J.) - OIV, FV n° 1018, (1996), 2325/300196; Recherche du mouillage des vins par la mesure de la teneur en ^{18}O de l'eau des vins.

- MARTIN (G.J.) ET LEES (M.) - OIV, FV n° 1019, (1996), 2326/300196; Détection de l'enrichissement des vins par concentration des moûts au moyen de l'analyse isotopique ^2H et ^{18}O de l'eau des vins.
- CRAIG (H.), 1957 - Isotopics standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133-149.
- CRAIG (H.), 1965 - Isotopics variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- GONFIANTINI (R.), 1978 - Standards for stable isotope measurement in natural compounds. *Nature*, 271, 534-536.
- GUIDELINES FOR COLLABORATIVE STUDY PROCEDURES - 1989, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72, 694-704.
- PEARSON (E.S.) AND HARTLEY (H.O.), 1976 - *Biometrika Tables for Statisticians*, 3^a ed. Cambridge University Press. Vol. I Ch. 16
- SLAP, *Standard Light Antartic Precipitation*. Disponible à l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique. Vienne. Autriche.
- V.SMOW - *Viena Standard Mean Ocean Water*. Disponible à l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique. Vienne. Autriche.