

Bestimmung des Kohlendioxid-Gehaltes und des Kohlendioxid-Überdruckes mittels Mehrfach-Volumen-Expansion

1 Vorbemerkung

Diese Methodenbeschreibung ist als Arbeitsanweisung für die Bestimmung des Kohlendioxid-Gehaltes in der amtlichen Qualitätsweinanalyse unter Berücksichtigung verschiedener Gerätevarianten abgefasst. Sie kann zur Verwendung als allgemeine Methodenbeschreibung oder Standardarbeitsanweisung eines bestimmten Laboratoriums unter Beachtung der Vorgaben für die Anwendung in der Qualitätsweinanalyse ergänzend bearbeitet werden.

2 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxid-Gehaltes (CO₂) und des Kohlendioxid-Überdruckes mittels Mehrfach-Volumen-Expansion. Es eignet sich für die Bestimmung in Perlwein und Schaumwein mit 9 – 13 %vol Alkoholgehalt.

3 Begriffe

Unter dem Gehalt an Kohlendioxid der in Abschnitt 2 genannten Erzeugnisse wird der nach dem hier beschriebenen Verfahren ermittelte Gehalt an Kohlendioxid verstanden. Der Gehalt an Kohlendioxid wird in g/L angegeben.

Unter dem Kohlendioxid-Überdruck wird der daraus berechnete Überdruck verstanden und in bar angegeben.

Unter dem Gebindedruck wird der vom Gerät angezeigte absolute Druck bei der Messtemperatur verstanden.

Unter dem Überdruck bei einer bestimmten Temperatur, wird der auf diese Temperatur, in der Regel 20 °C, umgerechnete und um ein bar verminderte Gebindedruck verstanden.

4 Prinzip und Kurzbeschreibung

Das Verfahren beruht auf der mehrfachen Volumenexpansion mit Messung von absolutem Druck und Temperatur im jeweiligen Gleichgewichtszustand. Aus den Messwerten wird der Gehalt an Kohlendioxid unter Ausschluss des Einflusses von Fremdgasen berechnet.

Zur Durchführung wird eine geeignete Messkammer blasenfrei mit Probe befüllt und anschließend durch Ventile dicht abgeschlossen. Bei abgefüllten Erzeugnissen geschieht das Befüllen der Messkammer in der Regel mit Hilfe einer gesonderten Anstech- und Füllvorrichtung und Druckluft. Das Volumen der Messkammer wird expandiert, Gleichgewichtsdruck und -temperatur werden eingestellt und gemessen. Das Volumen der Messkammer wird weiter expandiert und nochmals Gleichgewichtsdruck und -temperatur eingestellt und gemessen. Die erhaltenen Druck- und Temperaturwerte werden zur Berechnung des Kohlendioxidgehaltes unter Kompensation des Einflusses gelöster Fremdgase verwendet.

Dem Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren liegt die Tatsache zu Grunde, dass die Löslichkeit von Fremdgasen wie z.B. Sauerstoff und Stickstoff in Getränken wesentlich niedriger ist als jene von Kohlendioxid. Deshalb nimmt bei der Expansion des Volumens der Messkammer der Partialdruck der Fremdgase viel stärker ab als derjenige von Kohlendioxid. Somit kann der Einfluss anderer gelöster Gase durch zwei Volumenvergrößerungen ermittelt und nachfolgend rechnerisch eliminiert werden. Als Resultat ergeben sich der CO₂-Gehalt im Getränk und ein Richtwert für den Fremdgasgehalt. Die direkte Verbindung des Messgerätes

mit einem Füllsystem ermöglicht das wiederholte, verlustfreie Einbringen der Probe aus einem Gebinde.

5 Chemikalien

5.1 Entmineralisiertes, entgastes Wasser

Entmineralisiertes Wasser wird **durch Aufkochen** entgast und unter Abdeckung abgekühlt.

5.2 Reinigungslösung, z.B. 0,5 - 1 %ige-Mucosol- oder Deconex-Lösung
Verwendbar sind neutrale Reiniger auf Enzymbasis oder alkalische Reiniger mit und ohne Chlor. Sie müssen geeignet sein im Gerät abgelagerte Extraktbestandteile zu entfernen.

6 Geräte und Hilfsmittel

6.1 Gerät zur Bestimmung der Kohlensäure, geeignet für Umgebungstemperaturen von 0 °C bis 40 °C und relative Luftfeuchtigkeit bis zu 95 %, z.B. CarboQC der Fa. Anton Paar.

6.2 Anstech- und Füllvorrichtung für die Untersuchung abgefüllter Proben, z.B. PFD (piercing and filling device) mit einer Nadellänge von 16 cm, PFD plus mit einer Nadellänge von 40 cm speziell für long neck-Flaschen oder SFD (sparkling wine filling device) für stark carbonisierte Getränke mit Natur- oder Kunststoffkork der Fa. Anton Paar. Das Gerät benötigt zum Betrieb eine Versorgung mit Druckluft oder Stickstoff mit einem Druck von $6 \pm 0,5$ bar (SFD: $7,5 \pm 0,5$ bar)¹. Er ist erforderlichenfalls mittels des entsprechenden Ventils am Kompressor bzw. Druckminderer anzupassen.

6.3 Graduierter 250 ml-Messzylinder oder eine geeignete Waage zur Bestimmung und Überprüfung der eingesetzten Probemenge.

7 Durchführung

7.1 Vorbereitung des Messgerätes und der Anstech- und Füllvorrichtung

Das Messgerät sowie die Anstech- und Füllvorrichtung sind gemäß der Betriebsanleitung des Herstellers aufzubauen und messbereit zu machen.

7.2 Überprüfung der Durchflussmenge und des Nullpunktes

Vor Beginn der Messungen sind nutzungstäglich die Durchflussmenge und der Nullpunkt zu prüfen, indem entgastes, entmineralisiertes Wasser (s. Ziffer 5.1) als Probe vorgelegt und gemessen wird (s. Ziffer 7.4). Die abfließende Probemenge ist durch Auffangen im Messzylinder oder durch Wägen (s. Ziffer 6.3) zu überprüfen. Der Probendurchfluss soll in der Regel ca. 100 - 150 ml bzw. 100 – 150 g betragen². Das CO₂-Messergebnis muss für entgastes,

¹ Ein Versorgungsdruck von 6 bar ist bei bis zu 25 °C und 7 g/L Kohlendioxid geeignet. Bei höheren Kohlendioxidgehalten bis zu etwa 10 g/L ist der Versorgungsdruck auf 8 bar zu erhöhen oder in geeignetem Maß zu kühlen und zur Messung eine Methode mit Temperaturkompensation zu verwenden. Je nach Wandstärke/Druckbeständigkeit des Gebindes, z.B. bei Aluminiumdosen, kann er bei bis zu 25 °C auf 4 bar abgesenkt werden, wenn der Kohlendioxidgehalt nicht über 5 g/L liegt.

² Für eine Doppelbestimmung an einem Gebinde kann der Probendurchfluss verringert werden sofern Gebindeform und Füllvorrichtung dies erfordern. Im methodenprüfenden Ringversuch wurde der Probendurchfluss ohne nachteilige Auswirkung auf bis zu 60 ml verringert. In diesem Fall ist besonders darauf zu achten, dass wiederholte Messungen keine größere Differenz als die Wiederholbarkeit (siehe Abschnitt 8.2) aufweisen.

entmineralisiertes Wasser $0 \pm 0,03$ g/l betragen. Sind diese Bedingungen wiederholt nicht erfüllt, ist gemäß den Anweisungen in der Betriebsanleitung des Herstellers zu verfahren.

Zur Einstellung des Füllvolumens ist wie folgt vorzugehen:

CarboQC oder CBoxQC (Lieferung ab 2013):

- 7.2.1 Abfallschlauch in ein Becherglas oder einen Messzylinder leiten.
- 7.2.2 Kugelhahn schließen.
- 7.2.3 Menü "Messeinstellungen > Füllzeit" wählen und die Füllzeit einstellen. Möglich ist eine Zeit zwischen 10 und 300 Sekunden. Als Startwert zur Erzielung des oben genannten Probendurchflusses wird die Füllzeit auf **20 sec** eingestellt.
- 7.2.4 Eine Messung mit Wasser durchführen.
- 7.2.5 Das geförderte Probenvolumen überprüfen: es soll bei 20 sec Füllzeit mindestens 100 ml (100 – 150 ml) betragen.
- 7.2.6 Wenn das Volumen nicht im erforderlichen Bereich liegt, ist die Füllzeit zu verlängern oder zu verkürzen.
- 7.2.7 die Schritte 7.2.3 bis 7.2.6 so lange wiederholen, bis das Volumen im geforderten Bereich liegt. (Das Volumen der schäumenden Proben ist in der Regel geringer.)

CarboQC classic (Lieferung bis 2013)

- 7.2.8 Den CarboQC-Abfallschlauch in ein Becherglas oder einen Messzylinder einleiten.
- 7.2.9 Über die Befehlsfolge "Menu -> menu access (Passwort; Standardeinstellung: 0000) -> instrument -> rinse" wählen und die **Spülzeit auf 20 sec** setzen.
- 7.2.10 Den Durchflusshahn auf etwa 10 % der Skala stellen.
- 7.2.11 Eine Messung (mit Wasser) durchführen. Dazu auf <Start> drücken.
- 7.2.12 Das geförderte Probenvolumen überprüfen: es soll bei 20 sec Spülzeit etwa 110 ml betragen.
- 7.2.13 Wenn das Volumen nicht im erforderlichen Bereich liegt, den Durchflusshahn etwas öffnen oder schließen und die Schritte 7.2.9 bis 7.2.12 so lange wiederholen, bis das Volumen im geforderten Bereich liegt. (Das geförderte Volumen der schäumenden Proben ist in der Regel etwas geringer.)

7.3 Probenvorbereitung

Die Proben sollen zur Messung eine Temperatur von 20 ± 3 °C aufweisen. Bei Verwendung einer Methode mit Temperaturkompensation kann davon abgewichen werden. Die Umrechnungsformel zur Temperaturkompensation und deren Erstellung sind in der Betriebsanleitung des Herstellers beschrieben.

Bei Perlweinen und Schaumweinen in geschlossenen Behältnissen (Flasche, Dose), die in der Anstech- und Füllvorrichtung durch den Schneidkopf problemlos geöffnet werden können, wird durch etwa 10-maliges Drehen und Schwenken des Behältnisses der Inhalt homogenisiert und ein Druckgleichgewicht hergestellt. Sie werden ungeöffnet in die Anstech- und Füllvorrichtung gestellt.

Proben, die in der Anstech- und Füllvorrichtung durch den Schneidkopf nicht problemlos geöffnet werden können, z.B. mit Naturkorken- oder harten Kunststoffverschlüssen (Pilzstopfen), werden zweckmäßig auf nahe 0 °C vorgekühlt, um Kohlendioxidverluste beim Öffnen weitgehend zu vermeiden. Unmittelbar vor der Messung werden sie vorsichtig, d.h. unter Vermeidung von schlagartigen Erschütterungen, geöffnet. Zur Messung ist bei Vorkühlung

eine Methode mit Temperaturkompensation zu verwenden. Das Ausmaß einer eventuell auftretenden Bläschenbildung sollte zur Unterstützung einer Ursachenermittlung bei abweichenden Messergebnissen protokolliert werden.

7.4 Durchführen der Messung

7.4.1 Am Messgerät (CarboQC, CBoxQC) ist eine geeignete Methode einzustellen, z.B.

- bei CarboQC classic die Standardmethode "Sparkling" mit der Schrittfolge:
-> Taste "Method | Enter" -> Methode auswählen -> Taste "Method | Enter"
- bei Carbo QC bzw. CBoxQC die Standardmethode "Spark.wine" über die Schnellzugriffsleiste: -> Symbol "(Erlenmeyer+Reagenzglas)" ->Taste "Probe" -> Taste "Bearbeiten" ->Methode auswählen ->"OK" -> "Speichern".

Das Messergebnis für Kohlensäure in g/L muss mit mindestens 2 Nachkommastellen angezeigt werden.

7.4.2 Das Probenrohr in die höchste Position bringen und fixieren.

- Anstech- und Füllvorrichtung PFD und PFD plus:

Die Schutzabdeckung ganz nach oben schieben. Das Behältnis mit der Probe (Dosen mit der Unterseite nach oben) zentriert in das Füllsystem stellen. Die Höhe des Schneidkopfes mittels der Fixierschraube so einstellen, dass der Markierungsring gerade verdeckt ist. Die Schutzabdeckung nach unten schieben, bis der Sicherheitsbolzen einschnappt. Den Aktivierungshebel umstellen, um den Versorgungsdruck auf das Gebinde zu geben und dieses anzustechen. Das Probenrohr in das Gebinde senken und fixieren (Mindestabstand zum Boden 5 mm).

- Anstech- und Füllvorrichtung SFD:

Die Probe in das Gerät stellen, den Schneidkopf auf das Behältnis absenken und fest andrücken. Die Sicherheitstür schließen und verriegeln. Hierdurch wird der Versorgungsdruck aktiviert. Den Schneidkopf durch Drehen im Uhrzeigersinn durch den Verschluss bohren. Das Probenrohr in das Gebinde senken und fixieren (Mindestabstand zum Boden 5 mm).

7.4.3 Durch Drücken der <Start>-Taste die Messung starten. Die Messkammer soll mit der unter Ziffer 7.2 eingestellten Probemenge gespült werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Messkammer blasenfrei gefüllt ist, bevor die Kolbenbewegung nach unten beginnt. Während des Befüllens den auf dem Display angezeigten Fülldruck beobachten, z.B. muss während des Füllens bei einem nach Ziffer 6.2 eingestellten Versorgungsdruck von $6 \pm 0,5$ bar am CarboQC ein Fülldruck zwischen 5,5 und 6 bar angezeigt werden.

7.4.4 nach ca. 90 Sekunden wird das Messergebnis angezeigt und wie folgt notiert:

Der Kohlensäuregehalt CO_2 in [g/L] ist vom Display abzulesen und manuell oder automatisiert im LIM-System zu erfassen oder auszudrucken:

Weiterhin können erfasst oder ausgedruckt werden

- Aktivierte Methode
- Luftgehalt (air): [ppm]
- Gebindedruck bei Probertemperatur: pt [bar]
- Messtemperatur: tm [°C]

Nur bei CarboQC classic: Zum Umschalten der Anzeige von Druck auf Messtemperatur ca. 5 Sekunden die <Menü>-Taste drücken.

- 7.4.5 Die Schritte Ziffer 7.4.3 und 7.4.4 sollten an jedem vorgelegten Gebinde wiederholt werden.
- 7.4.6 Wenn das zweite Messergebnis für die Probe angezeigt und notiert wurde, den Aktivierungshebel (bei PFD) umlegen bzw. die Sicherheitstür (bei SFD) entriegeln, um das System vom Versorgungsdruck zu entlasten. Erst danach das Probenrohr nach oben bewegen und an der höchsten Stelle arretieren. (**Hinweis:** Bei **Dosenproben** ist zu erwarten, dass sie "hängen" bleiben. Sie können durch Drehen gegen den Uhrzeigersinn und Zug nach unten vom Schneidkopf gelöst werden.)

Danach kann die nächste Probe bearbeitet werden.

Wenn innerhalb von 30 Minuten keine weitere Messung durchgeführt wird, ist das System gemäß den Angaben in der Betriebsanweisung des Herstellers zu reinigen.

8 Auswertung

8.1 Berechnung der Messergebnisse

Das Messergebnis wird durch das Messgerät in g/L CO₂ berechnet und mit mindestens 2 Nachkommastellen ausgegeben (siehe Ziffer 7.4.4).

In Abhängigkeit von der eingestellten Methode wird der Gebindedruck bei der Messtemperatur oder der Überdruck bei der standardisierten Temperatur, in der Regel 20 °C, angezeigt. Er dient nur der laborinternen Information bzw. Verwendung.

Der als Ergebnis der amtlichen Qualitätsweinanalyse anzugebende **Kohlendioxid-Überdruck** wird mit der folgenden modifizierten Formel gemäß der Methode OIV-MA-AS314-01 Abs. 2.3 berechnet:

$$\text{CO}_2\text{-Überdruck [bar]} = (\text{CO}_2 / (0,00001951 * (0,86 - 0,01 * \text{Alk}) * (1 - 0,00144 * \text{Z}))) / 100000 - 1$$

mit CO₂ = abgelesener Gehalt an Kohlendioxid in g/L

Alk = Vorhandener Alkoholgehalt der Probe in %vol

Z = Zuckergehalt der Probe in g/L (Summe aus Glucose, Fructose und Saccharose)

8.2 Zuverlässigkeit

Die Angaben zur Zuverlässigkeit wurden aus den Ergebnissen des methodenprüfenden Ringversuchs wie folgt abgeleitet:

Perlwein:

Wiederholstandardabweichung (s_r): ± 0,0200 g/L; Wiederholbarkeit (r): 0,0560 g/L

Vergleichsstandardabweichung (s_R): ± 0,0479 g/L; Vergleichbarkeit (R): 0,134 g/L

Schaumwein:

Wiederholstandardabweichung (s_r): ± 0,0331 g/L; Wiederholbarkeit (r): 0,0927 g/L

Vergleichsstandardabweichung (s_R): ± 0,206 g/L; Vergleichbarkeit (R): 0,576 g/L