

(19)



REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

**AT 407 091 B**

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1115/97  
(22) Anmeldetag: 30.06.1997  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.04.2000  
(45) Ausgabetag: 27.12.2000

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **G01N 31/00**  
G01N 33/14

(56) Entgegenhaltungen:  
EP 607756A2 JP 6082832A

(73) Patentinhaber:  
HEIMEL HELMUT DR.  
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).  
LEOPOLD HANS DR.  
A-8043 GRAZ, STEIERMARK (AT).  
STABINGER HANS DR.  
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:  
HEIMEL HELMUT DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
STABINGER HANS DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).  
LEOPOLD HANS DR.  
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES ALKOHOL- UND EXTRAKTGEHALTS EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG

(57) Verfahren zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes ( $CA_p$ ,  $CE_p$ ) einer wäßrigen Lösung, insbesondere eines alkoholischen Getränkes, wobei der Meßwert einer konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte ( $\rho_p$ ), eines ersten Probenvolumens der Lösung (2) bestimmt wird, und ein zweites Probenvolumen der Lösung mittels einer für Alkohol durchlässigen und für Extrakt und Wasser undurchlässigen Membran (7) mit einem weiteren anfänglich nur Wasser enthaltenden Volumen eine vorbestimmbare Zeitspanne wechselwirken gelassen wird, wobei nach der Wechselwirkungszeitspanne der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte ( $\rho_d, \rho_r$ ), eines der beiden durch die Membran (7) getrennten Volumina bestimmt wird, und daß aus diesem Meßwert und aus jenem des ersten Teilvolumens der Alkohol- und Extraktgehalt der Lösung, insbesondere iterativ, berechnet wird.

**AT 407 091 B**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes einer diese Komponenten enthaltenden wäßrigen Lösung, insbesondere eines alkoholischen Getränkes, wobei der Alkoholanteil und der Extraktanteil eines Probenvolumens voneinander getrennt und deren Gehalt durch Messung einer konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte, bestimmt wird, und wobei der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte, eines ersten Probenvolumens der Lösung bestimmt und ein zweites Probenvolumen der Lösung mit der einen Seite einer für Alkohol durchlässigen und für Extrakt sowie Wasser undurchlässigen Membran und ein Spülmedium mit deren anderen Seite in Wechselwirkung gebracht wird.

Bei der in der Getränkeindustrie allgemein verwendeten Destillationsmethode zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes wird eine genau abgewogene Probenmenge oder ein genau bestimmtes Probenvolumen durch Destillation in einen Rückstand, der nur den Extrakt in Lösung enthält, und in ein Destillat, das nur die flüchtigen Bestandteile der Probe enthält, aufgetrennt. Beide so gewonnenen Lösungen werden sodann mit reinem Wasser auf die ursprünglich eingewogene Probenmenge oder das eingesetzte Probenvolumen ergänzt. Aus den Dichtemeßwerten dieser Lösungen wird nachfolgend unter Verwendung von Tabellen und Formeln für die Dichte von Saccharose- bzw. Ethanollösungen der Alkohol- bzw. Extraktgehalt des Getränkes ermittelt.

Extrakte alkoholischer Getränke enthalten in der Regel hauptsächlich verschiedene Zucker, höher molekulare Stärkeabbauprodukte, organische Säuren, Salze, Farb- und Geschmacksstoffe. Der Extraktgehalt wird gewöhnlich als Saccharose bestimmt.

Die Destillationsmethode ist zeitraubend, erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten und ist kaum automatisierbar. Zudem sind große Probenmengen erforderlich.

Aus der EP-A2-607 756 ist ein Verfahren zur Bestimmung des Alkoholgehalts einer Flüssigkeit bekanntgeworden, bei dem der aus dieser Flüssigkeit über eine Membran und ein poröses Trägermaterial einer Meßvorrichtung austretende Alkoholdampf in einem Gassensor gemessen wird. Nach jeder Konzentrationsmessung wird mittels eines Reinigungsgeführtes werden kann. Der bei Diffusion des Alkoholdampfes auf den Gassensor bewirkte Stromanstieg ist dem vorherrschenden Partialdruck proportional, aus welchem über Berechnung die Alkoholkonzentration bestimmbar ist. Die Durchführung einer Dichtemessung eines Retentates oder Dialysates wird in dieser Druckschrift weder erwähnt noch angedeutet.

Weiters offenbart die JP-A-60 82832 ein Verfahren, mit dessen Hilfe sowohl der Alkohol- als auch der Extraktgehalt einer wäßrigen Lösung festgestellt werden kann, indem der über eine poröse Teflon-Membran in ein Trägergas, wie Luft oder Stickstoff, diffundierende Alkohol detektiert wird. Der Einfluß des Extrakts auf die Alkoholkonzentration wird durch eine Korrektur unter Einbeziehung der für die gesamte wäßrige Lösung gemessenen Dichte kompensiert. Eine Dichtemessung eines Retentat- oder Dialysatvolumens wird dabei aber nicht vorgenommen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bei der Destillationsanalyse erforderlichen Masse- oder Volumsbestimmungen sowie weitere fehleranfällige Verfahrensschritte zu vermeiden und auch bei Einsatz kleiner Probenmengen in automatisierbarer Weise zu vergleichbar guten Analyseergebnissen zu gelangen.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß unter Einwirkung des Spülmediums, insbesondere Wasser, während einer vorbestimmbaren Zeitspanne entweder auf der einen Seite der Membran ein im wesentlichen unbewegtes Retentat- oder auf der anderen Seite der Membran ein im wesentlichen unbewegtes, alkoholhaltiges Dialysatteilvolumen gebildet wird, daß nach der Wechselwirkungszeitspanne der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte  $\rho_d, \rho_r$ , des Retentatteilvolumens oder des Dialysatteilvolumens bestimmt wird, und daß aus den zuvor bestimmten Meßwerten der konzentrationsabhängigen Größen, insbesondere der Dichte  $\rho_d, \rho_r$  eines der Teilvolumina und der Dichte  $\rho_p$  des ersten Probenvolumens, der Alkohol- bzw. Extraktgehalt der Lösung, insbesondere iterativ, berechnet wird.

Ist das anfänglich nur reines Wasser enthaltende Volumen sehr groß gegen das zweite Probenvolumen, tritt nahezu der gesamte Alkohol aus der Probe in dieses Volumen über und es bleibt eine nahezu reine Extraktlösung, das Retentat, zurück. Wenn aber dieses Volumen klein gegen das zweite Probenvolumen ist, wird der Alkoholgehalt dieses Volumens schließlich beinahe

gleich groß wie der der ursprünglichen Probe. Im ersten Fall wird aus dem Meßwert, insbesondere der Dichte  $\rho_p$ , und dem Meßwert für das Retentat, insbesondere der Dichte  $\rho_r$  bzw. im zweiten Fall aus dem Meßwert, insbesondere der Dichte  $\rho_p$ , und dem Meßwert für das im ursprünglich mit reinem Wasser gefüllten Volumen vorliegende Dialysat, insbesondere der Dichte  $\rho_d$ , insbesondere  
 5 iterativ, der Extrakt- und Alkoholgehalt der Probe errechnet, wobei die Additivität der Einflüsse des Extrakt- bzw. Alkoholgehaltes auf den Meßwert der Probe, insbesondere der Dichte  $\rho_p$ , ausgenützt wird.

Das mit der Probe in Kontakt gebrachte, ursprünglich mit reinem Wasser gefüllte Volumen muß lediglich hinreichend groß bzw. klein sein, die vorherbestimmbare Zeitspanne wird einmal  
 10 experimentell festgelegt.

Zeitaufwendige Masse- und Volumensmessungen entfallen. Durch die Verwendung einer Membran zur Abtrennung des Alkohols fallen auch die sonst sehr aufwendigen und anfälligen Destilliervorrichtungen weg.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist daher ein automatischer Verfahrensablauf mit  
 15 geringen Probenvolumina verwirklichtbar.

In weiterer Ausbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, das dem im wesentlichen unbewegten Retentatteilvolumen gegenüberliegende Dialysatteilvolumen mit dem Spülmedium, insbesondere Wasser, während der Wechselwirkungszeitspanne laufend gespült wird, und daß der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte  $\rho_r$ , des im wesentlichen  
 20 unbewegten Retentatteilvolumens bestimmt wird.

Aus der Dichte  $\rho_r$  des Retentates und aus der Dichte  $\rho_p$  der ursprünglichen Probe kann unter Ausnützung der Additivität der Einflüsse des Extrakt- und Alkoholgehalts auf die Dichte durch Anwendung eines geeigneten Algorithmus der Extrakt- und der Alkoholgehalt der Lösung errechnet  
 25 werden.

Während der Wechselwirkungszeitspanne wird der Alkohol-Anteil des Retentatteilvolumens unter die zulässige Meßunsicherheit für die Bestimmung des Alkoholgehaltes, z.B. auf 0,01% der Lösung, gesenkt.

Gemäß einer anderen Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das im wesentlichen unbewegte Dialysatteilvolumen mit Spülmedium, insbesondere Wasser, gefüllt wird, welches  
 30 während der Wechselwirkungszeitspanne nicht ausgetauscht wird, und daß der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere die Dichte  $\rho_d$  des Dialysatteilvolumens bestimmt wird.

Es wird dabei im Dialysatteilvolumen eine zur Befüllung einer Dichtemeßzelle ausreichende aber gegen die Retentatmenge kleine Wassermenge vorgelegt, wobei dann während der Wechselwirkungszeitspanne durch Übertreten von Alkohol aus dem Retentatteilvolumen in das im wesentlichen unbewegte Dialysatteilvolumen ein Zustand erreicht wird, in dem sich der Alkoholgehalt im Dialysatteilvolumen um weniger als die zulässige Meßunsicherheit vom Gleichgewichtszustand unterscheidet. Das Verhältnis des Alkoholanteils zum Wasseranteil ist dann auf beiden Seiten der Membran gleich groß.  
 35

Aus der Dichte des Dialysates kann dessen Alkoholgehalt und unter Einbeziehung der Dichte der ursprünglichen Probe bei Anwendung eines geeigneten Rechenalgorithmus der Extrakt- und Alkoholanteil der ursprünglichen Probe bestimmt werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben, mit der ein genaues Einwiegen oder eine genaue Volumeneinstellung der  
 45 Proben nicht mehr erforderlich ist.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Vorrichtung einen Membran-Trennmodul umfaßt, in welchem ein erster und ein zweiter flüssigkeitsdichter Hohlraum durch eine Membran in Verbindung stehen und der erste und der zweite Raum gegebenenfalls je eine Zuleitung bzw. eine Ableitung aufweisen.  
 50

Auf diese Weise kann ein Retentat- und ein Dialysatteilvolumen mit technisch einfachen Mitteln ausgebildet werden. Die zu bestimmende Lösung muß lediglich in einen der Hohlräume, den Retentathohlraum der erfindungsgemäßen Vorrichtung eingeleitet werden, wohingegen der andere Hohlraum, der Dialysathohlraum, gespült bzw. einmal mit einem Spülmedium, z.B. Wasser, beschickt wird, um entweder den Alkohol auf der Retentatseite zu entfernen oder im Dialysatraum dieselbe Alkoholkonzentration wie im Retentatraum zu erreichen.  
 55

Als weitere erfindungsgemäße Ausführungsform kann vorgesehen sein, daß die Vorrichtung weiters eine Dichtemeßzelle zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten mit einer Zuleitung und einer Ableitung umfaßt, wobei die Zuleitung der Dichtemeßzelle mit der Ableitung einer Befülleinrichtung und die Ableitung der Dichtemeßzelle mit der Zuleitung des ersten Hohlräumes des Membran-Trennmoduls verbunden bzw. verbindbar ist.

Auf diese Weise kann die Probenflüssigkeit und Retentat bzw. Dialysat aus dem Trennmodul direkt in die Dichtemeßzelle eingebracht werden, sodaß dieser Vorgang auch automatisierbar ist.

In weiterer Ausbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß mit der Befülleinrichtung Probenflüssigkeit sowie Flüssigkeit aus dem ersten oder zweiten Hohlraum des Membran-Trennmoduls in die Dichtemeßzelle förderbar ist.

Auf diese Weise kann die Befülleinrichtung zuerst die Dichtemeßzelle mit zu bestimmender Lösung füllen, worauf eine Dichtemessung ausgeführt wird. Danach wird mit derselben Befülleinrichtung das auf der Retentatseite oder auf der Dialysatseite entstehende Flüssigkeitsvolumen in die Dichtemeßzelle gefördert und dessen Dichte ermittelt. Aus den beiden in der Dichtemeßzelle gemessenen Werten läßt sich dann der Gehalt an Extrakt und Alkohol z.B. des alkoholischen Getränkes errechnen.

Gemäß einer weiteren Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß die Membran durch einen dünnwandigen Schlauch aus Silikonkautschuk gebildet ist, dessen Inneres den ersten Hohlraum bildet und der an seinen Enden die Zu- bzw. Ableitung des ersten Hohlräumes bildet, und daß der Schlauch mit seiner Außenseite in ein mit Spülmedium, insbesondere Wasser, gefüllten, den zweiten Hohlraum bildenden Behälter getaucht ist.

Mit Hilfe eines solchen Silikonkautschuk-Schlauches kann ein sehr wirksamer, selektiv durchlässiger Membran-Trennmodul mit geringem Aufwand hergestellt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele eingehend erläutert. Es zeigt dabei

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 einen Schnitt durch einen Membran-Trennmodul für eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung und

Fig. 3 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung eines weiteren Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Fig. 1 ist eine Anordnung wiedergegeben, mit welcher der Alkoholanteil und der Extraktanteil einer extrakt- und alkoholhaltigen, wäßrigen Lösung, z.B. eines alkoholischen Getränkes, voneinander getrennt und deren Gehalt in dieser Lösung bestimmt werden kann.

Erfindungsgemäß wird der Meßwert einer konzentrationsabhängigen Größe, in diesem Beispiel der Dichte  $\rho_p$ , eines ersten Probenvolumens der Lösung bestimmt. Weiters wird ein zweites Probenvolumen der Lösung mittels einer für Alkohol durchlässigen und für Extrakt und Wasser undurchlässigen Membran 7 eine vorbestimmbare Zeitspanne mit einem zu Beginn nur reines Wasser enthaltenden Volumen in Wechselwirkung gebracht, wodurch auf einer Seite der Membran 7 ein extrakthältiges Retentatteilvolumen 5 und auf der anderen Seite der Membran 7 ein alkoholhaltiges Dialysatteilvolumen 8 gebildet wird.

Nach der Wechselwirkungszeitspanne wird sodann der Meßwert derselben konzentrationsabhängigen Größe, hier der Dichte  $\rho_r$ , der Extraktlösung aus dem Retentatteilvolumen 5 und daraus die Konzentration der Extraktlösung bestimmt. Nun wird aus dem Meßwert der Dichte  $\rho_p$  des ersten Probenvolumens und aus dem Meßwert der Dichte  $\rho_r$  der Extraktlösung sowie der Konzentration der Extraktlösung der Alkohol- und Extraktgehalt der Lösung, insbesondere iterativ, berechnet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise mit der in Fig. 1 gezeigten Anordnung durchgeführt werden.

Mit einer Befülleinrichtung 1 wird dabei durch eine Zuleitung 41 die Dichtemeßzelle 3 eines Dichtemeßgerätes 4 und weiter durch eine Ableitung 42 ein erster Hohlraum 22, der das Retentatteilvolumen 5 beinhaltet, eines Trennmoduls 20 mit Probenflüssigkeit befüllt.

Über die Membran 7 des Moduls 20 steht der Retentatteil 22 mit einem zweiten, das Dialysatteilvolumen 8 bildenden Hohlraum 21 in Verbindung. Die Membran 7 ist für Alkohol nicht aber für Extrakt und Wasser durchlässig. Der Trennmodul 20 kann in bekannter Weise als Hohlfaser- oder Spiralmodul ausgeführt sein, wie dies etwa auf Seite 234, Vol. A16 von Ullmann's

Encyclopedia of Industrial Chemistry beschrieben ist. Als selektiv durchlässige Membran 7 wird in diesem Ausführungsbeispiel vorzugsweise Polydimethylsiloxan (Silikonkautschuk) verwendet.

In Fig.2 ist dazu eine mögliche Ausführungsform des Membran-Trennmoduls 20 dargestellt, bei dem die Membran aus einem dünnwandigen Silikonkautschuk-Schlauch 7 genügender Länge besteht, dessen Inneres den Retentatteil 22 bildet und der an seinen Enden eine Zu- und Ableitung 30, 31 aufweist. Der mit der Probenflüssigkeit 2 befüllte Schlauch ist mit geeigneter Halterung in einen Behälter, in diesem Ausführungsbeispiel ein großvolumiges Wasserbad 10 eingesetzt, welches den Dialysatteil 21 des Trennmoduls bildet.

Der Dialysatteil 21 des Moduls 20 in Fig. 1 wird während der Wechselwirkungszeitspanne mit reinem Wasser als Spülmedium gespült. Es kann aber auch Luft dafür Anwendung finden. Unter dem Einfluß des Konzentrationsgefälles diffundiert Alkohol vom Retentatteilvolumen 5 des Trennmoduls 20 durch die Membran 7 zum Dialysatteilvolumen 8 und wird dort ständig ausgetragen oder in ein sehr großes Wasservolumen aufgenommen, sodaß nach einer unter anderem von den Abmessungen des Trennmoduls der eingebrachten Probenmenge, dem Membranwerkstoff, der Membrandicke sowie der Spülwassertemperatur abhängigen Zeitspanne die Alkoholkonzentration der Probe unter eine vorbestimmbare Schwelle, z.B., unter 0,01%, gefallen ist. Diese Zeit wird experimentell ermittelt und gilt dann auch für Messungen an weiteren Proben, wobei diese Zeit nicht unter- jedoch überschritten werden darf.

An dem in der Dichtemeßzelle 3 befindlichen ersten Probenvolumen wird die Dichte  $\rho_p$  bestimmt. Danach wird mittels der Befüllleinrichtung 1 aus dem Trennmodul 20 ein zweites Probenvolumen, welches sich durch Wechselwirkung mit dem Dialysatteilvolumen 8 als extrakthältiges Retentatteilvolumen 5 gebildet hat, über die Ableitung 42 der Dichtemeßzelle 3 in diese gefördert, wobei die vorher darin befindliche Probe gesondert aus der Meßzelle 3 entfernt oder durch das Retentat 5 verdrängt wird. Sodann wird die Dichte des Retentates  $\rho_r$  bestimmt.

Aus der Dichte  $\rho_p$  und der Dichte  $\rho_r$  des Retentates erhält man z.B. mit dem folgenden iterativen Rechengang den Alkohol- und Extraktanteil der Probenflüssigkeit:

Aus der Dichte des Retentates  $\rho_r$  wird mit einer geeigneten Umrechnungsformel oder -tabelle, z.B. aus F. Spieweck, H.Bettin: "Solid and liquid density determination" in tm-Technisches Messen 59 (1992) 7/8, Seite 285 bis 292 (Lit.1), die Retentatkonzentration ausgedrückt in Masseprozent Saccharose ermittelt. Es können zu diesem Zweck aber auch andere Rechenmethoden angewandt werden.

Die Retentatkonzentration  $C_r$  ist größer als der Extraktgehalt  $CE_p$  der Probe, da im Retentat der in der eingesetzten Probe enthaltene Alkohol fehlt.

Eine erste Näherung  $CE_p(1)$  des Extraktgehaltes der Probe ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$CE_p(1) = C_r \frac{100 - CA_p(0)}{100} \quad (1)$$

wobei  $CA_p(0)$  ein Schätzwert für den Alkoholgehalt der Probe ist.

Sodann wird z.B. nach Lit.1 die Dichte  $\rho_E(1)$  einer Saccharoselösung mit der Konzentration  $CE_p(1)$  und daraus die Dichtezahl  $dE(1)$  berechnet:

$$dE(1) = \frac{\rho_E(1) - \rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (2)$$

wobei  $\rho_{H_2O}$  die Dichte von Wasser ist, sowie analog zu Formel (2) die Dichtezahl  $d_p$  aus der Dichte  $\rho_p$  der unveränderten Probe errechnet.

Die Dichtezahl einer verdünnten wäßrigen Lösung zweier Komponenten ist in guter Näherung gleich der Summe der Dichtezahlen von Lösungen, die jeweils nur eine dieser Komponenten in gleichem Anteil enthalten.

Unter Ausnützung dieser Additivität erhält man eine erste Näherung  $dA(1)$  für die Dichtezahl einer Lösung, die nur den Alkoholanteil der Probe enthält.

$$dA(1) = dp - dE(1) \quad (3)$$

Aus  $dA(1)$  erhält man analog Formel (2) eine erste Näherung  $\rho A(1)$  der Dichte dieser Lösung und daraus z.B. nach Lit.1 eine erste Näherung  $CA_p(1)$  für den Alkoholgehalt der Probe.

Einsetzen von  $CA_p(1)$  in Formel (1) ergibt eine zweite Näherung  $CE_p(2)$  für den Extraktgehalt der Probe usw..

Nach einigen Iterationsschritten gelangt man zu guten Näherungen für den Extraktgehalt  $CE_p$  und den Alkoholgehalt  $CA_p$  der Probe. Wird anfänglich  $CA_p(0) = 0$  gesetzt, so sind einige zusätzliche Iterationsschritte notwendig.

Diese Berechnungen können, sofern dieses programmierbar ist, vom Dichtemeßgerät 4 selbst ausgeführt werden.

Gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, zu dessen Durchführung die in Fig.3 schematisch dargestellte Anordnung geeignet ist, wird zur Bestimmung des Extrakt- und Alkoholanteiles,  $CE_p$  und  $CA_p$  der Probe die Probendichte  $\rho_p$  und die Dichte  $\rho_d$  einer der Dialysatseite 80 des Trennmoduls 20' entnommenen zweiten Probe verwendet.

In dieser Variante wird die Dialysatseite 80 der Membran 7 mit Spülmedium, z.B. reinem Wasser 11, über eine Zuleitung 30 aus einer weiteren Befülleinrichtung beschickt, welches Wasser während der Wechselwirkungszeitspanne des folgenden Ausgleichsvorganges im Trennmodul verbleibt und nicht ausgetauscht wird. Die in Fig.3 eingezeichnete Stellung der Dreiwegventile 58, 51 ermöglicht die Förderung der Probenflüssigkeit in die Dichtemeßzelle 3 sowie in das Retentatteilvolumen 50.

Durch die Membran 7 tritt bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes Alkohol aus der in das Retentatteilvolumen 50 über die Fördereinrichtung 1 eingebrachten Probenflüssigkeit 2 auf die Dialysatseite 80 über. Die dafür benötigte Wechselwirkungszeitspanne wird experimentell bestimmt und wird bei den Messungen an weiteren Proben nicht unterschritten.

Nach Ermittlung der Probendichte  $\rho_p$  wird die Dichtemeßzelle 3 des Dichtemeßgerätes 4 mit Alkohollösung von der Dialysatseite 80 des Trennmoduls beschickt. Dazu werden die Ventile 58, 51 so gestellt, daß das vorher in der Zelle 3 befindliche Probenflüssigkeitsvolumen durch Verdrängung über das Ventil 51 und die Leitung 52 abfließen kann. Sodann wird die Dichte  $\rho_d$  der nun in die Zelle 3 gelangten Alkohollösung bestimmt.

Im Gleichgewicht ist das Verhältnis des Alkoholanteils zum Wasseranteil in dieser Lösung gleich groß wie in der nun an Alkohol abgereicherten Probe auf der Retentatseite 50 des Trennmoduls:

$$\frac{CA_d}{100 - CA_d} = \frac{CA_r}{100 - CA_r - CE_r} \quad (4)$$

wobei

$CA_d$  ..... Alkoholanteil Dialysatseite 80  
 $CA_r$  ..... Alkoholanteil Retentatseite 50  
 $CE_r$  ..... Extraktanteil Retentatseite 50 ist.

Wenn der Trennmodul 20' so ausgebildet ist, daß das Dialysatteilvolumen 80 sehr klein gegen das Retentatteilvolumen 50 ist, oder wenn eine im Vergleich zur Dialysatmenge große Probenmenge durch den Trennmodul gefördert wird, so können in Formel (4) anstelle der Anteile  $CA_r$  und  $CE_r$  die Alkohol- und Extraktanteile  $CA_p$  und  $CE_p$  der unveränderten Probe gesetzt werden. Der Extraktgehalt  $CE_p$  der Probe ist zunächst unbekannt.

Bei Annahme eines Schätzwertes  $CE_p(0)$  ergibt sich mit Formel (5) eine erste Näherung  $CA_p(1)$  für den Alkoholgehalt der Probe:

$$CA_p(1) = CA_d \frac{100 - CA_d - CE_p(0)}{100 - CA_d} \quad (5)$$

wobei  $CA_d$  die aus der Dichte  $\rho_d$  bestimmte Alkoholkonzentration des Dialysates ist. Aus  $CA_p(1)$  wird die Dichte und dann die Dichtezahl  $dA(1)$  einer Alkohollösung dieser Konzentration berechnet.

Aus  $dA(1)$  und der Dichtezahl  $dp$  der unveränderten Probe ergibt sich eine erste Näherung  $dE(1)$  für die Dichtezahl einer Lösung, die nur den Extraktanteil der Probe enthält:

$$dE(1) = dp - dA(1) \quad (6)$$

und daraus eine erste Näherung  $CE_p(1)$  für den Extraktgehalt der Probe.

Einsetzen von  $CE_p(1)$  anstelle von  $CE_p(0)$  in Formel (5) ergibt eine zweite Näherung  $CA_p(2)$  für den Alkoholgehalt der Probe usw..

In einigen Iterationsschritten gelangt man zu guten Näherungswerten für den Alkohol- und Extraktgehalt der Probe.

Bei beiden Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Gegensatz zur Destillationsanalyse kein genaues Einwiegen oder keine genau Volumseinstellung der Proben erforderlich. Die Probenmengen müssen lediglich zur Befüllung der Dichtemeßzelle und gegebenenfalls zur Verdrängung der vorher darin befindlichen Probe ausreichen.

Die Verweilzeit der Probe im Membran-Trennmodul darf im Versuch festgelegte Mindestwerte nicht unterschreiten, ist aber sonst weitgehend frei wählbar.

Für das erfindungsgemäße Verfahren typische Probenvolumina sind  $1 \text{ cm}^3$  bis  $3 \text{ cm}^3$ . Die Dauer des Membrantrennprozesses beträgt einige, z.B. fünf, Minuten.

Zulässige Meßunsicherheiten für die Bestimmung des Alkoholgehaltes liegen je nach Produkt zwischen 0,02% und 0,3%.

Zur Bestimmung der Konzentration der Proben muß nicht notwendig die Dichte als Meßgröße verwendet werden. Auch andere Meßgrößen, wie z.B. der Brechungsindex oder die Schallgeschwindigkeit sind geeignet.

#### PATENTANSPRÜCHE:

- Verfahren zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes ( $CA_p$ ,  $CE_p$ ) einer diese Komponenten enthaltenden wäßrigen Lösung, insbesondere eines alkoholischen Getränkes, wobei der Alkoholanteil und der Extraktanteil eines Probenvolumens voneinander getrennt und deren Gehalt durch Messung einer konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte, bestimmt wird, und wobei der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte ( $\rho_p$ ), eines ersten Probenvolumens der Lösung (2) bestimmt und ein zweites Probenvolumen der Lösung mit der einen Seite einer für Alkohol durchlässigen und für Extrakt sowie Wasser undurchlässigen Membran (7) und ein Spülmedium mit deren anderen Seite in Wechselwirkung gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß unter Einwirkung des Spülmediums, insbesondere Wasser, während einer vorbestimmbaren Zeitspanne entweder auf der einen Seite der Membran (7) ein im wesentlichen unbewegtes Retentat (5) oder auf der anderen Seite der Membran (7) ein im wesentlichen unbewegtes, alkoholhaltiges Dialysatteilvolumen (80) gebildet wird, daß nach der Wechselwirkungszeitspanne der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte ( $\rho_d$ ,  $\rho_r$ ), des Retentatteilvolumens (5) oder des Dialysatteilvolumens (80) bestimmt wird, und daß aus den zuvor bestimmten Meßwerten der konzentrationsabhängigen Größen, insbesondere der Dichte ( $\rho_d$ ,  $\rho_r$ ) eines der Teilvolumina und der Dichte ( $\rho_p$ ) des ersten Probenvolumens, der Alkohol- bzw. Extraktgehalt der Lösung, insbesondere iterativ, berechnet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das dem im wesentlichen

- unbewegten Retentatteilvolumen (5) gegenüberliegende Dialysatteilvolumen (8) mit dem Spülmedium, insbesondere Wasser, während der Wechselwirkungszeitspanne laufend gespült wird, und daß der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere der Dichte ( $\rho_r$ ) des im wesentlichen unbewegten Retentatteilvolumens (5) bestimmt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Wechselwirkungszeitspanne der Alkohol-Anteil des Retentatteilvolumens (5) unter die zulässige Meßunsicherheit für die Bestimmung des Alkoholgehaltes, z.B. auf 0,01% der Lösung, gesenkt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das im wesentlichen unbewegte Dialysatteilvolumen (80) mit Spülmedium, insbesondere Wasser, gefüllt wird, welches während der Wechselwirkungszeitspanne nicht ausgetauscht wird, und daß der Meßwert der konzentrationsabhängigen Größe, insbesondere die Dichte ( $\rho_d$ ) des Dialysatteilvolumens (80) bestimmt wird.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß während der Wechselwirkungszeitspanne durch Übertreten von Alkohol aus dem Retentatteilvolumen (50) in das im wesentlichen unbewegte Dialysatteilvolumen (80) ein Zustand erreicht wird, in dem sich der Alkoholgehalt im Dialysatteilvolumen um weniger als die zulässige Meßunsicherheit vom Gleichgewichtszustand unterscheidet.
- 20 6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung einen Membran-Trennmodul (20, 20') umfaßt, in welchem ein erster und ein zweiter flüssigkeitsdichter Hohlraum (22, 21) durch eine Membran (7) in Verbindung stehen und der erste und der zweite Raum (22, 21) gegebenenfalls je eine Zuleitung (30, 33) bzw. eine Ableitung (31, 34) aufweisen.
- 25 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung weiters eine Dichtemeßzelle (3) zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten mit einer Zuleitung (41) und einer Ableitung (42) umfaßt, wobei die Zuleitung (41) der Dichtemeßzelle (3) mit der Ableitung einer Befülleinrichtung (1) und die Ableitung (42) der Dichtemeßzelle (3) mit der Zuleitung des ersten Hohlräumens (22) des Membran-Trennmoduls (20, 20') verbunden bzw. verbindbar ist.
- 30 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Befülleinrichtung Probenflüssigkeit sowie Flüssigkeit aus dem ersten oder zweiten Hohlraum (22, 21) des Membran-Trennmoduls (20, 20') in die Dichtemeßzelle (3) förderbar ist.
- 35 9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran durch einen dünnwandigen Schlauch (7) aus Silikonkautschuk gebildet ist, dessen Inneres den ersten Hohlraum (22) bildet und der an seinen Enden die Zu- bzw. Ableitung des ersten Hohlräumens (22) bildet, und daß der Schlauch (7) mit seiner Außenseite in einen mit Spülmedium, insbesondere Wasser, gefüllten, den zweiten Hohlraum bildenden Behälter (21) getaucht ist.

40

## HIEZU 2 BLATT ZEICHNUNGEN

45

50

55

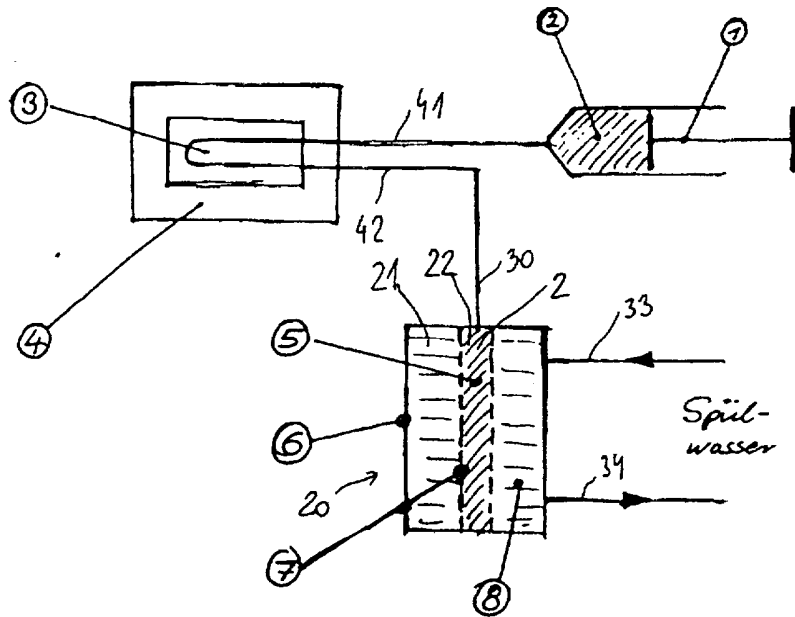


FIG. 1

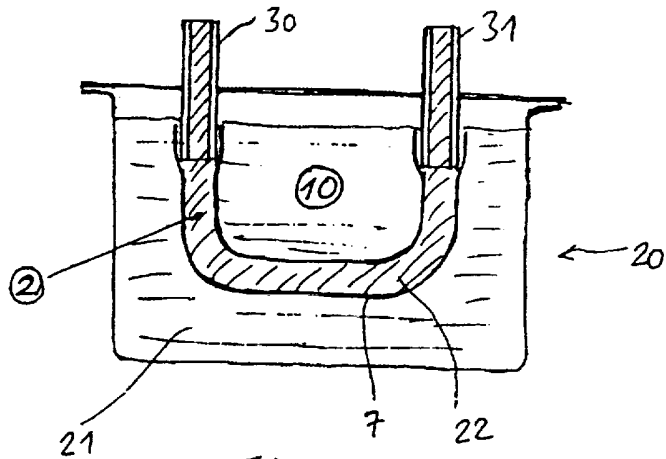


FIG. 2

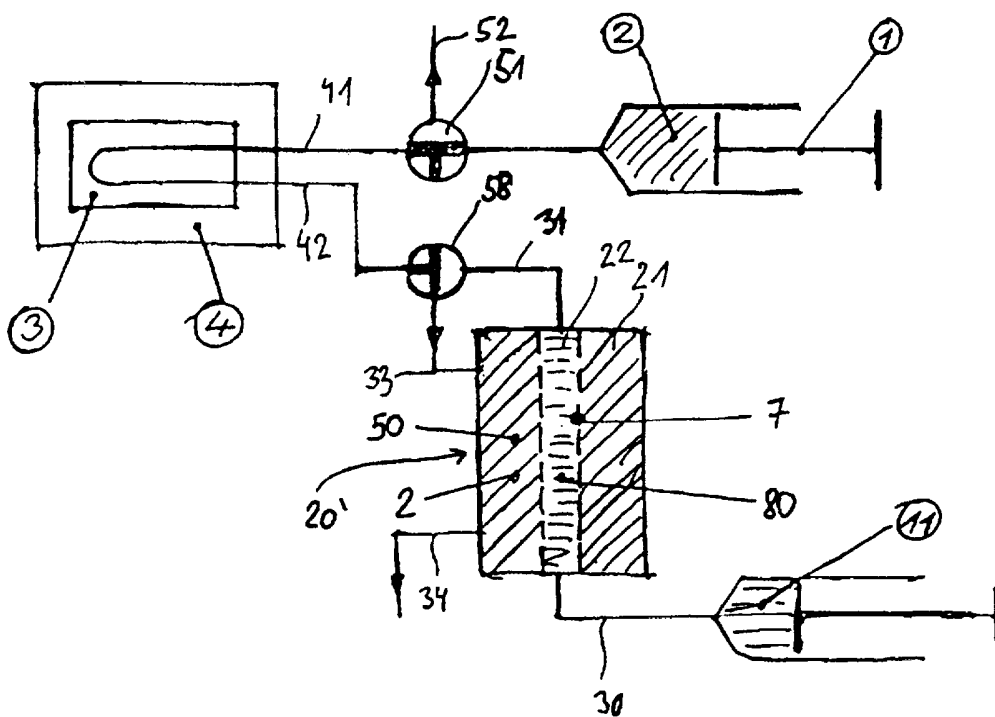


FIG. 3