

# Inline-Messung organischer Säuren in Biogasmedien

M. Schelter<sup>1</sup>, J. Zosel<sup>1</sup>, W. Oelßner<sup>1</sup>, E. Ritzl<sup>3</sup>, V. Wragge<sup>3</sup>, B. Habermann<sup>3</sup>, M. Mertig<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI),

Kurt-Schwabe-Straße 4, D-04736 Waldheim, schelter@ksi-meinsberg.de

<sup>2</sup> Technische Universität Dresden, Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik,

<sup>3</sup> Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

## Zusammenfassung:

Für die Überwachung der im Gärprozess von Biogasmedien entstehenden organischen Fettsäuren steht bisher noch kein prozesstaugliches online-fähiges Messsystem zur Verfügung. Ein zu diesem Zweck neu entwickeltes Messsystem beruht auf dem Prinzip der membranfreien Inertgasextraktion flüchtiger Komponenten aus wässrigen Biogasmedien mit anschließender chromatographischer Auftrennung der einzelnen zu detektierenden Bestandteile. In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere bekannte Offline-Methoden zur Erfassung der Säuregehalte hinsichtlich ihrer Messgenauigkeit mit dem Ziel geprüft, aus diesen die für die Kalibrierung des neuen Messsystems am besten geeignete auszuwählen. Die Untersuchungen ergaben, dass eine Kombination aus Zentrifugation mit anschließender Filtration als Probenaufbereitung und Einzelsäuren-Analytik mittels Gaschromatographie die höchste Genauigkeit aufwies.

**Schlüsselwörter:** flüchtige Fettsäuren, Gärmedium, Online-Messung, Gaschromatographie

## 1. Problemstellung

Die im Gärprozess von Biogasmedien entstehenden organischen Fettsäuren (VFA, Volatile Fatty Acid), vor allem Essig-, Propion- und Buttersäure, sind wichtige Intermediate im Biogasprozess. Ihre Überwachung ermöglicht die sichere Beurteilung und Optimierung des Gärprozesses. Allerdings steht bislang dafür noch kein prozesstaugliches online-fähiges Messsystem zur Verfügung. Der pH-Wert reagiert wegen der hohen Pufferkapazität der Flüssigphase stark verzögert auf gefährliche Akkumulationen von flüchtigen Fettsäuren und signalisiert somit entsprechende Versäuerungen des Fermenters oft zu spät. Die zurzeit vor allem praktizierte periodische Messung der Konzentration organischer Säuren in Kombination mit der Bestimmung der Pufferkapazität des Fermenterinhaltes („FOS/TAC“-Wert) ist hilfreich, liefert aber die benötigten Informationen mit erheblicher zeitlicher Verzögerung. Werden die Proben im Labor untersucht, kann der Zeitabstand zwischen Probenahme und Analysenergebnis relativ groß sein. Eine Aussage über den momentan vorherrschenden Prozesszustand ist daher schwierig.

Im Rahmen eines Verbundvorhabens (LIMOS) soll mittels eines neu entwickelten Messsystems das Problem der langzeitstabilen Inline-Messung organischer Säuren in Biogasprozessen gelöst werden.

## 2. Lösungsansatz

Zur Bestimmung der in Biogasmedien enthaltenen organischen Fettsäuren wird ein online-fähiges Messsystem entwickelt. Dieses beruht darauf, dass die flüchtigen Komponenten mittels einer membranfreien Vorrichtung aus dem wässrigen Biogasmedium extrahiert und anschließend chromatographisch getrennt werden. Die Detektion erfolgt mit einer coulometrisch betriebenen Hochtemperatur-Festelektrolytzelle [1].

Folgende bekannte Offline-Methoden [2] zur Erfassung der Gesamt- bzw. Einzelsäuregehalte werden hinsichtlich ihrer Messgenauigkeiten geprüft und die am besten geeignete als Referenzmethode für das Messsystem ausgewählt:

- FOS/TAC-Analyse,
- Küvettentest,
- Wasserdampfdestillation,
- Gaschromatographie (GC) und
- Flüssigkeitschromatographie (HPLC).

Weiterhin wird der Einfluss von Faktoren wie unterschiedliche Gärmedien, Lagerungszeiten und -bedingungen (ungekühlt, gekühlt oder tiefgefroren) sowie verschiedene Probenaufbereitungsmethoden (Filtration, Zentrifugation, Wasserdampfdestillation oder unbehandelt) untersucht und verglichen.

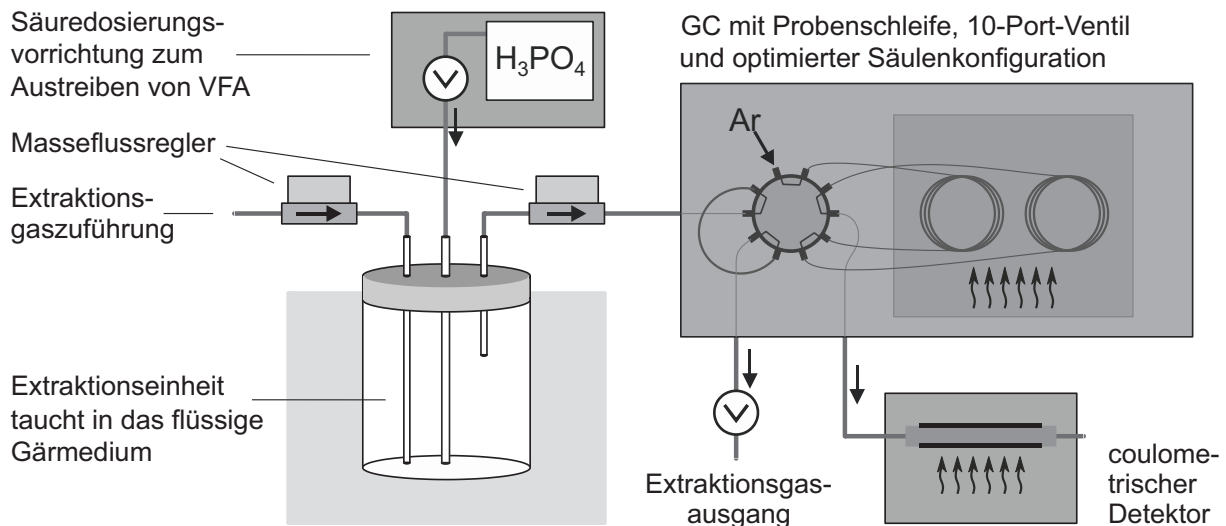


Bild 1. Schema des Messsystems für flüchtige organische Säuren in Biogasmedien, bestehend aus Extraktionseinheit, chromatographischer Gastrennung und Detektor.

### 3. Technische Realisierung

Das in Bild 1 schematisch dargestellte Messsystem zur Erfassung der organischen Säuren in Biogasmedien besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- membranfreie Extraktionseinheit mit Inertgaszuführung zum Extrahieren gelöster und flüchtiger Komponenten aus dem zu untersuchenden wässrigen Biogasmedium,
- Gaschromatograph mit optimierter Säulenkonfiguration zur Trennung der extrahierten Bestandteile, und
- coulometrisch betriebener Hochtemperatur-Festelektrolytsensor zur Detektion der extrahierten Komponenten.

Die einzelnen zu detektierenden Bestandteile werden in dem hochempfindlichen, potentiostatisch betriebenen coulometrischen Detektor kalibrierfrei analysiert. Der Detektor ermöglicht sowohl die Messung höher konzentrierter Bestandteile im Vol.-%-Bereich als auch die Detektion extrem geringer Konzentrationen im ppb-Bereich [1].

Das auf diese Weise konzipierte Messsystem zur Erfassung der organischen Säuren und weiterer Komponenten in Biogasmedien weist folgende innovative Merkmale auf:

- direkte und kontinuierliche Messung im Biogasmedium:
  - es ist keine Probenahme erforderlich
  - die Analytextraktion erfolgt unmittelbar in dem Biogasmedium, nicht in dem darüber vorhanden Headspace
  - automatische, quasikontinuierliche Messwerterfassung in Intervallen von 15 min

- geringer Wartungsaufwand:
  - das Messsystem arbeitet weitestgehend kalibrierfrei
  - in einem Messgang werden mehrere Komponenten mit nur einem Sensor simultan erfasst, dadurch entfallen hohe Anschaffungs-, Wartungs- und Kalibrierkosten für eine größere Anzahl weiterer Sensoren
- hohe Sensitivität, Selektivität und Stabilität, die als wesentliche Qualitätsparameter elektrochemischer Sensoren betrachtet werden:
  - der coulometrische Festelektrolytsensor zeichnet sich durch hohe Sensitivität aus
  - höchste Selektivität wird durch die chromatographische Trennung der einzelnen zu bestimmenden Spezies erreicht
  - hohe Stabilität der Messwertgewinnung wird u. a. durch die Inline-Reinigung des Messkopfes gewährleistet.

### 4. Material und Methoden

Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Gärrestproben aus einer am KSI entwickelten 2x50L-Laborbiogasanlage entnommen, die am IASP mesophil und kofermentativ (Gülle, Maissilage) bei Raumbelastungen zwischen 3 und 4 kg oTS / (m<sup>3</sup>·d) betrieben wurde. In jedem Reaktor werden Temperatur, pH-Wert, Druck, Füllstand, Rührerdrehmoment, Biogas-Volumenstrom sowie CH<sub>4</sub>-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentration kontinuierlich erfasst und gespeichert.

Bisher wurden die im Folgenden aufgeführten Probenaufbereitungs- bzw. Analysemethoden angewendet und untersucht.

Tab. 1: Parameter der verwendeten Gaschromatographen zur Offline-Analyse der Einzelsäuregehalte.

Parameter	GC-FID (IASP)	GC-MS (KSI)
Säulentyp	fused-silica Kapillarsäule	fused-silica Kapillarsäule
Säule	FFAP, 25 m, 0,32 mm ID, 0,25 µm Filmdicke	FFAP, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke
Trärgas	Stickstoff 5.0	Helium 5.0
Fließgeschwindigkeit	16 cm/s	40 cm/s
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID), 220 °C	Massenspektrometer (MS), Elektronenstoß-Ionisation bei 200 °C
Probenaufgabe	Injektion 0,6 µL mit Autosampler	SPME-Faser (CAR/PDMS), 30 min Anreicherung bei RT, 5 min Desorption bei 200 °C mit Autosampler
Split-Verhältnis	15	17
Temperaturprogramm	40 °C (2 min), 15 K/min 120 °C, 12 K/min 180 °C (2 min)	80 °C (1 min), 20 K/min 120 °C, 10 K/min 200 °C

#### 4.1 Probenaufbereitungsmethoden

- Wasserdampfdestillation (Antona-Apparatur nach DIN 38414-19)
- Kaltwasserextraktion (Methode nach Gemeinschaftslabor für Analytik, LGF Berlin)
- Chloroformextraktion (Methode nach Junne, TU Berlin)
- Zentrifugation (12000 rpm, 30 Min) mit anschließender Filtration (Spritzenfilter der Porenweiten 0,45 und 0,22 µm)
- Stoppen der mikrobiellen Umsetzungsprozesse mittels Base- bzw. Säurezugabe (KOH bis pH = 12; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis pH = 2)

#### 4.2 Gesamtsäureanalyse

- FOS/TAC, Analysator der Fa. Pronova (FOS/TAC 2000)
- Küvettentests, Photometer photoLab 6600 der Fa. WTW
- Wasserdampfdestillation (Antona-Apparatur mit anschließender Titration)

#### 4.3 Einzelsäureanalyse

- Gaschromatographie (GC), am IASP GC-FID der Fa. Shimadzu bzw. am KSI GC-MS der Fa. Thermo Scientific, wesentliche Parameter sind in Tab. 1 aufgeführt
- Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC), durchgeführt an der TU Berlin, FG Bioverfahrenstechnik

#### 5. Ergebnisse

##### 5.1 Analysemethoden

Nachfolgend werden die untersuchten Analysemethoden aufgeführt und bezüglich ihrer Eignung zur Bestimmung der Einzelsäuren in Biogasmedien bewertet:

- Die FOS/TAC-Analyse ist eine bewährte Methode zur Untersuchung des Prozesszustandes. Sie eignet sich jedoch nicht zur Bestimmung von Einzelsäuren.
- Der Küvettentest zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes lieferte unzuverlässige Ergebnisse.
- Die Wasserdampfdestillation ist eine sehr zeitaufwendige Methode, und die nachfolgende manuelle Titration erwies sich als ungenau.
- Mittels GC konnten mit Wiederfindungsraten von 89 bis 98 % genauere Ergebnisse erzielt werden als mit HPLC.

Die Bilder 2 und 3 zeigen mit unterschiedlichen Injektionsmethoden durchgeführte 9- bzw. 3-Punkt-Kalibrierungen für verschiedene flüchtige organische Säuren.

Bei der Gaschromatographie mit Festphasen-Mikroextraktion ist mindestens eine 9-Punkt-Kalibrierung zu empfehlen, da, wie aus Bild 2 ersichtlich ist, kein linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Konzentration besteht.

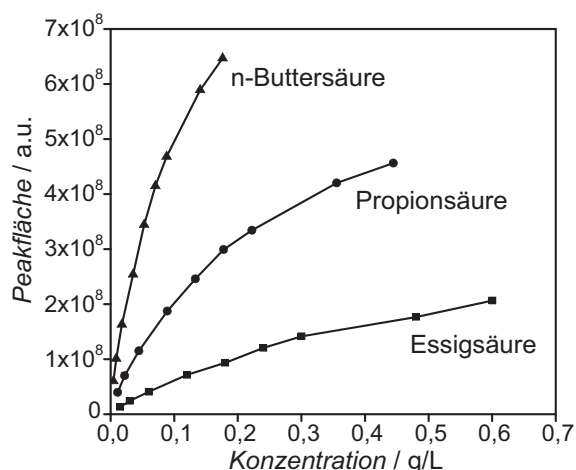


Bild 2. Gaschromatographie mit Festphasen-Mikroextraktion (9-Punkt-Kalibrierung).

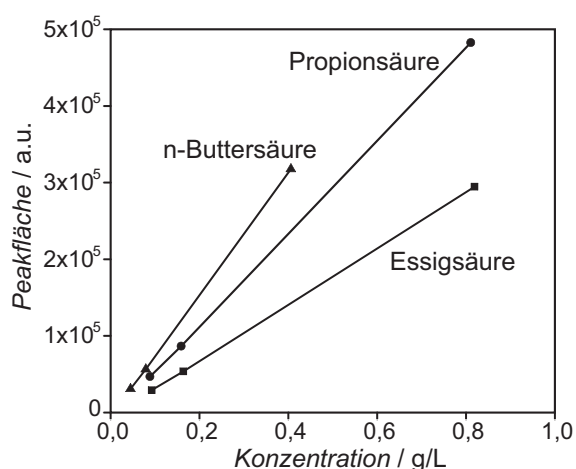


Bild 3. Gaschromatographie mit Direktinjektion (3-Punkt-Kalibrierung).

In Tab. 2 werden mittels GC und HPLC erhaltene Messergebnisse der Säuregehaltbestimmungen verglichen. Zwei Proben (P1, P2) wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten an der Laborbiogasanlage genommen, vor Ort umgehend zentrifugiert, filtriert und deren Säuregehalte bestimmt (mesophile Nassfermentation, Substrat: Rindergülle + Maissilage + Grassilage, Verweilzeit 70 Tage).

Tab. 2: Von zwei Substratproben P1 und P2 mittels GC und HPLC ermittelte Säurekonzentrationen in mg/L, nd: unterhalb der Detektionsgrenze.

Substratproben	P1	P1	P2	P2
Methode	GC-FID	HPLC	GC-FID	HPLC
Essigsäure	230	130	540	137
Propionsäure	100	140	130	nd
i-Buttersäure	10	nd	10	nd
n-Buttersäure	nd	nd	nd	nd

## 5.2 Probenaufbereitungsmethoden

- Durch das Einfrieren der vorbereiteten Proben verringerten sich die Säurekonzentrationen deutlich. Daher erwies sich diese Probenlagerung als ungünstig.
- Die KOH-Behandlung erhöht die Säurekonzentration vermutlich durch chemische Umsetzungsprozesse und eignet sich somit nur bedingt zur Probenstabilisierung.
- Die Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  stabilisiert die flüchtigen organischen Säuren über einen längeren Zeitraum. Deshalb eignet sich diese Methode besser zur Probenstabilisierung.
- Bei der Methode „Zentrifugation mit anschließender Filtration“ sind die geringsten Säureverluste zu verzeichnen.

## 6. Schlussfolgerung

Gegenwärtig existiert noch keine einheitliche Methode zur Bestimmung der Einzelsäuren in Biogasmedien [2]. Die Messergebnisse hängen in hohem Maß von der Vorbereitung und Lagerung der Proben ab. Eine Kombination aus „Zentrifugation mit anschließender Filtration“ als Probenaufbereitung und eine Einzelsäuren-Analytik mittels Gaschromatographie liefert zurzeit die besten Wiederfindungsraten und damit die höchste Genauigkeit.

Die im Ergebnis dieser Untersuchungen ermittelte Methode soll künftig als Referenz für das Online-Messsystem verwendet werden. Mit diesem wird es möglich sein, Biogasanlagen stabiler zu betreiben und ihr Potenzial effizienter zu nutzen.

## Danksagung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Vorhaben wird mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) unter dem Förderkennzeichen 22011110 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Arbeit liegt bei den Autoren, die für die Förderung danken.

## Literatur

- [1] M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, M. Mertig, A solid electrolyte sensor for trace gas analysis, *Sensors and Actuators B: Chemical* 187, 209-214 (2013); doi: 10.1016/j.snb.2012.10.111
- [2] E. Ritzi, V. Wragge, M. Palela, B. Habermann, Methoden zur Bestimmung der organischen Säuren im Gärprozess, 22. Jahrestagung und Fachmesse Biogas, Leipzig, 29.-31.01.2013, Tagungsband S. 361 (2013)