

# Qualität der Laboranalytik



[www.biogas-forum-bayern.de/bif57](http://www.biogas-forum-bayern.de/bif57)

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

**Günter Henkelmann**   **Gunther Pesta**   **Michael Lebuhn**

LfL                                      atres Group                                      bioBit GmbH

## Foren der ALB Bayern e.V.

Die ALB Bayern e.V. ist ein offiziell anerkannter, gemeinnützig tätiger, eingetragener Verein mit Mitgliedern aus Landwirtschaft, Wissenschaft, Beratung und den landwirtschaftlichen Organisationen. Weiterhin sind die staatliche Verwaltung, Firmen sowie Dienstleistungsunternehmen aus Industrie, Handel, Gewerbe sowie dem Umweltbereich vertreten.

Die ALB unterstützt die Landwirtschaft mit Wissensvermittlung in den Themenbereichen Bauen in der Landwirtschaft, Bewässerung, Biogas und Landtechnik. Hierzu handelt sie als neutraler Mittler und Bindeglied zwischen landwirtschaftlicher Praxis, Forschung, Umwelt, staatlicher Verwaltung, Gewerbe und Industrie.

Für umfassende Informationen zur umweltschonenden und effizienten Anwendung in der Praxis

werden zu den einzelnen Tätigkeitsbereichen Foren mit folgenden Aufgaben organisiert:

- ▶ Zusammenführen des aktuellen Wissensstandes,
- ▶ Reflektieren mit allen an der Thematik Beteiligten,
- ▶ Erarbeiten/Bekanntmachen konsensfähiger Lösungen

Foren der ALB Bayern e.V.:

- ▶ Bau Forum Bayern (BaF),  
Leitung: Jochen Simon, LfL-ILT
- ▶ Bewässerungsforum Bayern (BeF),  
Leitung Dr. Martin Müller
- ▶ Biogas Forum Bayern (BiF),  
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Landtechnik Forum Bayern (LaF),  
Leitung: Dr. Markus Demmel, LfL-ILT

## Förderer



Bayerisches Staatministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Forsten und Tourismus



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Ämter für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

## Impressum

Herausgeber      Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. (ALB), Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon            08161 / 887-0078

Telefax           08161 / 887-3957

E-Mail            info@alb-bayern.de

Internet          www.alb-bayern.de

2. Auflage        2025

© ALB            Alle Rechte vorbehalten

Titelfoto        LfL

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung.....	4
2. Die Qualität der Laboranalytik.....	4
2.1 Einflussfaktoren auf die Qualität der Untersuchungsergebnisse.....	5
2.2. Anspruch auf Realität - die Qualität von Laboranalysen.....	6
3. Ergebnisse aus den Ringversuchen.....	7
3.1 Zuverlässigkeit der Laborergebnisse.....	8
3.2 Die Qual der Methodenwahl .....	10
4. Übersicht der Analyseparameter als Resultat aus den Ringversuchen.....	11
5. Legende zur Übersicht der Analyseparameter .....	12
6. Quellen und Literatur .....	13

## 1. Einleitung

Die Bereitstellung des Energieträgers Biogas durch die Vergärung nachwachsender Rohstoffe, Wirtschaftsdünger oder organischer Reststoffe spielt im Energiemix der Zukunft eine wichtige Rolle. Sich stetig ändernde gesetzliche und wirtschaftliche Rahmenbedingungen erfordern einen effizienten Anlagenbetrieb, um zuverlässig und erfolgreich wirtschaften zu können.

Der komplexe Prozess der Biogasproduktion wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst, wie z. B. der Qualität der Einsatzstoffe, der Verfügbarkeit von Spurenelementen, dem Vorhandensein von Hemmstoffen oder der Prozessführung. Daher sind insbesondere die grundlegenden aber auch tagesaktuellen Kenntnisse der Abbauvorgänge im Fermenter, d. h. die chemischen, (mikro)biologischen und physikalischen Zusammenhänge sowie Prozessbedingungen von entscheidender

Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des Anlagenbetriebs. Die regelmäßige Laboranalytik bietet den Betreibern von Biogasanlagen die Möglichkeit, den Prozess der Biogaserzeugung analytisch zu begleiten und zu überwachen. Dabei sind zuverlässige Laborergebnisse die Voraussetzung für eine korrekte Bewertung des Prozesszustandes und die Auswahl geeigneter Maßnahmen, beispielsweise zur Optimierung der Abbauprozesse.

In der vorliegenden Fachinformation soll die Qualität der Laboranalytik und ihre Bedeutung für den Anlagenbetrieb beschrieben werden. Es werden die Einflussfaktoren auf die Laboranalytik dargestellt, Bewertungsmöglichkeiten für die Auswahl geeigneter Labore vorgestellt sowie die Bedeutung und die Ergebnisse von Ringversuchen erläutert.

## 2. Die Qualität der Laboranalytik

Allgemein gesprochen versteht man unter der Qualität der Laboranalytik, dass die Abläufe und Prozesse im Labor zuverlässig sind, und dass die Ergebnisse so genau wie möglich sind. Hinzu kommt die berechnete Anforderung, dass die Ergebnisse innerhalb kürzester Zeit zur Verfügung stehen sollten.

Der Begriff der Qualität wird im allgemeinen Sprachgebrauch meist als subjektiv geprägter Begriff verwendet, der dementsprechend die persönlichen Erwartungen beispielsweise an die Beschaffenheit oder Funktion eines Produkts oder Merkmals zusammenfasst. Weit verbreitet ist deshalb die Definition, dass Qualität als Grad der Übereinstimmung zwischen Ansprüchen bzw. Erwartungen (Soll) an ein Produkt und dessen Eigenschaften (Ist) anzusehen ist. Der Qualitätsbegriff wird dabei nicht immer neutral verwendet, sondern meist bewertend, also, ob etwas besser oder schlechter ist. Dementsprechend finden sich in der Literatur für den Qualitätsbegriff zahl-

reiche Definitionen.

„Qualität ist die Bezeichnung einer wahrnehmbaren Zustandsform von Systemen und ihrer Merkmale, welche in einem bestimmten Zeitraum anhand bestimmter Eigenschaften des Systems in diesem Zustand definiert wird. Qualität steht im allgemeinen Sprachgebrauch für Beschaffenheit oder Eigenschaften. In der Wirtschaft bezeichnet Qualität den Wert oder die Güte einer Sach- oder Dienstleistung aus der Sicht des Anwenders.“ (Helmold und Dathe, 2023).

Im gleichen Sinne wird Qualität nach DIN EN ISO 8402 bezeichnet als „Die Gesamtheit von Merkmalen einer Einheit bezüglich ihrer Eignung, festgelegte und vorausgesetzte Erfordernisse zu erfüllen“.

In allen Qualitätsnormen wird Wert darauf gelegt, dass jedes einzelne Merkmal, das in einem Prozess beobachtet wird, den allgemeinen Qua-

litätsanforderungen entsprechen muss. Für die Laboranalytik bedeutet dies, dass jeder einzelne untersuchte Parameter den Qualitätsanforderungen entsprechen muss.

Überträgt man diese Definitionen auf die Untersuchung von Proben einer Biogasanlage, so müssen alle Untersuchungen den Anforderungen einer aussagekräftigen und hinreichend genauen Analytik entsprechen. Jede Abweichung vom Ziel einer effizienten und stabilen Prozessführung, die von den Laboruntersuchungen nicht erkannt wird, ist somit ein Fehler im Soll-Ist-Vergleich und eine Abweichung im System.

Die Qualität der Laboruntersuchungen im Rahmen des Biogasanlagenbetriebs ist jedoch nicht

nur durch die Qualität der einzelnen Laboranalyse bestimmt, sondern auch durch die Qualität und die Präzision, mit der die folgenden Vorarbeiten bis zur Laboranalyse durchgeführt werden:

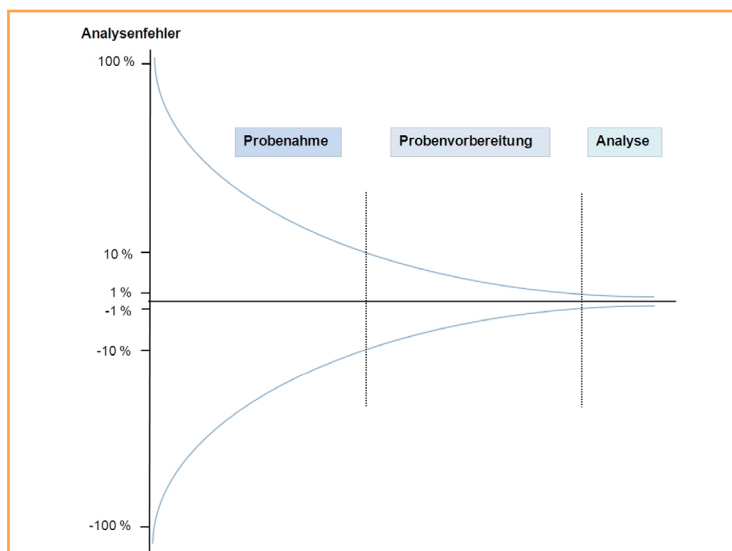
- ▶ Durchführung der Probenahme,
- ▶ Umgang mit den Proben und Lagerung der Proben vor dem Versand,
- ▶ Probentransport zum Labor,
- ▶ Probenvorbereitung im Labor,
- ▶ Auswahl der Analysemethoden,
- ▶ Wartung und Kalibration der Messgeräte.

Der Einfluss der Probennahme, des Probentransports und der Probenvorbereitung auf die Qualität des Analysen- bzw. Messergebnisses werden im nachfolgenden Kapitel 2.1 beschrieben.

## 2.1 Einflussfaktoren auf die Qualität der Untersuchungsergebnisse

Die Qualität der Untersuchungsergebnisse wird nicht nur von der Qualität der eigentlichen Laboranalyse bestimmt, sondern ist das Resultat aller vorhergehenden Verfahrensschritte. Die Probenahme und die Probenvorbereitung wirken sich maßgeblich auf die Gesamtqualität der Laboranalyse aus. Die Qualität eines Analyseergebnisses lässt sich daher nicht an der dargestellten Anzahl der Nachkommastellen im Labor bemessen, sondern an der Repräsentativität der Probe sowie der Genauigkeit, mit der die Proben gezo-

gen und verarbeitet wurden. Abb. 1 macht die Zusammenhänge zwischen möglichen Fehlern in den Verfahrensschritten und dem Analyseergebnis deutlich. Der Analysefehler ist dabei sowohl als Abweichung von der Erwartungshaltung an das Analyseergebnis – welche Aussage will man anhand des Analyseergebnisses treffen – als auch als Abweichung vom absoluten Analyseergebnis – wie präzise, wie genau ist das Analyseergebnis – zu sehen.



**Abb. 1:** Zusammenhang zwischen Verfahrensschritten und Analysefehler; Quelle: LfL

Der Verfahrensschritt der Probenahme beinhaltet auch den Probentransport. Zusammen sind beide für den größten Anteil am Analysenfehler verantwortlich. Erfolgt die Probennahme nicht repräsentativ, so mag das Analyseergebnis zwar für die analysierte Probe selbst, nicht aber für die zu untersuchende Fragestellung repräsentativ sein. Beispiel: die Probennahme aus einem Fahrsilo. Wird die Silageprobe an einer beliebigen, frei zugänglichen Stelle des Silostocks entnommen, so ist das Analyseergebnis für diese Stelle zuverlässig. Ein Rückschluss auf den Silostock ist jedoch nicht möglich. Verändert sich die Probe während des Probentransportes, d. h., trocknet die Silage beispielsweise aus oder erwärmt sie sich unkontrolliert, so verändert dies die Beschaffenheit der Probe und verändert damit auch das Analyseergebnis. Die Analyse einer nicht repräsentativ gezogenen und nicht fachgerecht transportierten Silageprobe hätte in Hinblick auf die Bewertung des Silostocks somit den größten Analysenfehler.

Bei Analysen im Rahmen der Prozessüberwachung von Biogasanlagen ist darauf zu achten, dass die aus dem Fermenter entnommene Probe möglichst repräsentativ das vollständige zu beprobende Material widerspiegelt. Hinweisen zur Entnahme von Fermenterproben

sind im VDLUFA Methodenband VIII, Kapitel 1 Probenahme und der Fachinformation „[Probenahme aus Gülle-, Fermenter- und Gärrestbehältern, Einsatzstofflagern und offenen Silos](#)“ des Biogas Forum Bayern zu finden.

Die Probenvorbereitung übt einen weiteren Einfluss auf die Qualität des Ergebnisses aus. Beispiel: wird aus der Silageprobe für die Analyse überwiegend der Körneranteil abgetrennt und aufgeschlossen, wird der Fehler in Bezug auf den Faseranteil größer. Die Wahl der methodenbedingten Probenvorbereitung sowie Wäge- und Pipettierfehler können für weitere, signifikante Abweichungen der Analyseergebnisse verantwortlich sein.

Am Ende dieser Verfahrensschritte im Rahmen der Proben(vor)behandlung steht die Durchführung der Analyse bzw. Messung mittels eines Messgeräts. In einem zuverlässig arbeitenden Labor werden entsprechend der Guten Laborpraxis (GLP) die Messgeräte regelmäßig gewartet und kalibriert. Auf diese Weise werden die Präzision und Richtigkeit der Messung sichergestellt. Die Messung hat somit den geringsten Einfluss auf den Fehler (Abb. 1), dessen relative Größe u. a. durch das Messverfahren und die Messbereiche bedingt ist.

## 2.2. Anspruch auf Realität - die Qualität von Laboranalysen

Die Qualität der Laboranalytik ist für den Betreiber im Wesentlichen davon bestimmt, was er selbst von der Analyse erwartet, und zu welchem Zeitpunkt und mit welchem Ziel welche Laboranalytik durchgeführt wird.

Wichtig ist bei allen Laboruntersuchungen, dass die Untersuchungsfrequenz mit den Qualitätszielen des Betreibers übereinstimmt. Läuft eine Anlage im ungestörten Betrieb und die Untersuchung dient nur als Routine der Qualitätssicherung und der Selbstüberprüfung, können einfache, wöchentliche Untersuchungen (z. B. FOS/TAC, Ammoniumstickstoff, ...) ausreichend sein.

Sollen Ziele der Prozessoptimierung angestrebt werden, sollten komplexere Untersuchungen z. B. zu Carbonsäuren, Spurenelementen, Essigsäureäquivalent, Gasmengen und -ausbeute usw. die Basis eventueller Betriebsänderungen sein. Im Falle von Störungen sind einige schnelle und gezielte Untersuchungen z. B. zu Hemmstoffen sowie zu den Einsatzstoffen erforderlich. Nach der Prüfung des Erfolgs von Maßnahmen sollten dann erneut Untersuchungen durchgeführt werden. Je größer eine Anlage ist, je komplexer diese betrieben wird und je anspruchsvoller die Ziele des Betreibers sind, desto häufiger sollte eine Anlage beprobt werden, um die Effi-

zienz des Prozesses und die Qualität einer Biogasanlage zu erhalten oder sogar zu verbessern.

Die Analysenergebnisse sind auf Grund verschiedener Faktoren mit gewissen Unsicherheiten behaftet. So ist beispielsweise nicht jedes Ergebnis mit der gleichen Sicherheit wiederholbar (sowohl innerhalb eines Labors als auch im Vergleich von Labor zu Labor). Außerdem hat jede Methode ihre eigene Nachweis- und Bestimmungsgrenze, von der es abhängt, wie klein die Konzentration des Analyten sein kann, damit er noch nachgewiesen werden kann. Vor allem wenn bei bestimmten Fragestellungen sehr geringe Konzentrationen von Interesse sind (z.B. Spurennährstoffe oder auch Valeriansäure als Indikator für Hemmungen), ist genau darauf zu achten, ob das beauftragte Labor im relevanten Konzentrationsbereich zuverlässige Ergebnisse liefern kann. Dazu kommt, dass es für viele der zur Beurteilung des Fermentationsprozesses relevanten Messgrößen keine allgemein anerkannten Methoden oder DIN-Normen gibt. Somit sind Laborwerte nur bedingt vergleichbar, was deren Wert für Betreiber und Berater einschränkt.

Daher wurden im Rahmen eines Projekts zur Entwicklung und Umsetzung eines Qualitätsmanagement-Systems für die Biogasproduktion in Bayern in der Abteilung Laboranalytik (AL, vormals Abteilung für Qualitätssicherung und Untersuchungswesen, AQU) an der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) seit 2009 Ringversuche durchgeführt, die die Vergleich-

barkeit der Laboruntersuchungen verbessern sollen. Dabei wird homogenisiertes Probenmaterial wie z. B. Fermenterinhalt oder auch Gärrest an die am Ringversuch teilnehmenden Labordienstleister verschickt. Die Analysenergebnisse einer großen Auswahl an Untersuchungsparametern werden dann miteinander verglichen.

Durch die unabhängigen Ringversuche besteht für die Labordienstleister die Möglichkeit, ihre laborinterne Analysenqualität mittels der regelmäßigen Selbstkontrolle kontinuierlich zu steigern und damit auch die Transparenz der Analysenwerte zu verbessern. Gleichzeitig profitieren Anlagenbetreiber und auch Berater von einer verbesserten Vergleichbarkeit und Bewertungsmöglichkeit der Analysenergebnisse. In folgender Veröffentlichung werden die wichtigsten Untersuchungsparameter im Fermenterinhalt einer Biogasanlage, die sogenannten Schlüsselparameter, hinsichtlich ihrer Laboranalytik erläutert ([„Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses – Laboranalytik“](#),

Mit der zukünftigen Vereinheitlichung von geeigneten Analysemethoden und Vorgehensweisen im Labor verfolgen die Ringversuche ein weiteres Ziel, das sich sowohl für Labordienstleister als auch für Anlagenbetreiber nur positiv auswirken kann.

Sämtliche folgenden Darstellungen und Erkenntnisse beziehen sich auf die Ergebnisse aus den LfL-Biogas-Ringversuchen der Jahre 2009 bis 2023 und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

### 3. Ergebnisse aus den Ringversuchen

Die Labordienstleister, die an den LfL-Biogas-Ringversuchen teilgenommen haben, untersuchten diverse Parameter in homogenisierten Proben und schickten die Ergebniswerte an die Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen (jetzt Abteilung Laboranalytik) der LfL zurück. In einem vom Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) zur Auswertung von Ringversuchen va-

liierten Verfahren werden je Analyseparameter ein Mittelwert und die dazugehörige Vergleichsstandardabweichung (Vgl.-STABW) ermittelt. Die Vgl.-STABW gibt die Varianz bzw. Streubreite der Ergebniswerte der verschiedenen Labore an. Damit können Aussagen über die Zuverlässigkeit und Aussagekraft der Ergebnisse getroffen werden.

### 3.1 Zuverlässigkeit der Laborergebnisse

Im Verlauf der Ringversuche hat sich herausgestellt, dass es Parameter gibt, deren Laborergebnis als sehr zuverlässig eingestuft werden kann. Hier sind z.B. die Trockenmasse (TM) und die organische Trockenmasse (oTM) zu nennen. Die Trockenmasse wird im Labor gravimetrisch durch Trocknen der Probe im Trockenschrank bei etwa 100 °C bestimmt. In den LfL-Biogas-Ringversuchen wurde beim TM-Gehalt eine mittlere relative Vgl.-STABW von 2,1 % ermittelt, was die Zuverlässigkeit der Analysen bestätigt. Sehr zuverlässig mit einer durchschnittlichen relativen Vgl.-STABW von 3,0 % wird auch die organische Trockenmasse (oTM) nach Veraschung der Probe bei rund 550 °C gravimetrisch ermittelt.

Die Laboranalysen zur TM- und oTM-Bestimmung sind zwar preiswert, dennoch können beide Parameter vom geschulten Betreiber auch direkt an der Anlage bestimmt werden – stets unter Berücksichtigung der regelmäßigen Wartung und Kalibration der Messgeräte.

Besonders zeitnahe Untersuchungen sind zur Abschätzung des für die Fermenter-Biozönose toxischen Ammoniaks erforderlich, um dessen Konzentration nicht zu unterschätzen. Da freier Ammoniak nicht direkt im Fermenter gemessen werden kann, wird er unter Einbezug von pH-Wert und Temperatur über den Gehalt an Ammoniumstickstoff (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) ermittelt. Im Handel werden Schnelltests angeboten, die von geschulten Betreibern selbst durchgeführt werden können. Diese Methode wird auch im Labor gerne verwendet. Im Laufe der Ringversuche sind von 227 Laborergebnissen 47 Ammoniumstickstoff-Ergebnisse mit photometrischen Schnelltests entstanden, knapp die Hälfte (n=112) mit Destillation und Titration und 27 mittels Elektrode. Zum Einsatz kamen auch andere Methoden, die nur von wenigen Laboren angewandt wurden bzw. ohne genaue Angaben waren. Die mittleren absoluten Zu-Scores (s. unten) von 0,96 bei den Schnelltests bzw. 0,91 bei Destillation/Titration und 0,92 bei Elektrode liegen unter 1 und sprechen damit für eine gute Genauigkeit der Methoden.

Der Zu-Score ist eine Maßzahl zur Einschätzung der Ergebnisse und Bewertung der Labore, und ist als

$$Z_u = \frac{\text{Labormittelwert} - \text{Mittelwert}}{\text{Vergleichsstandardabweichung}} \cdot f \text{ (Faktor)}$$

definiert, wobei im Faktor f tabellierte, asymmetrische Toleranzkoeffizienten enthalten sind. (DIN 38402-45: 2003-09, 10.5). Absolute Zu-Scores > 2 weisen auf Ergebnisse außerhalb der Toleranzgrenzen hin.

Bei Betrachtung der mittleren relativen Vgl.-STABW aller 227 Ammoniumstickstoff-Ergebnisse von 13,2 % fällt auf, dass bei der Wahl der Methode Handlungsbedarf besteht, um die Zuverlässigkeit der Werte zu verbessern.

Ein sehr wichtiger Schlüsselparameter für den Biogasprozess ist der FOS/TAC-Wert. Dieser gibt das Verhältnis des Gehalts an flüchtigen Carbonsäuren (FOS) zur Pufferkapazität des Carbonatpuffers (TAC) an. Eine regelmäßige Überprüfung des FOS/TAC-Werts ermöglicht es, Änderungen in der biochemischen Zusammensetzung im Fermenter frühzeitig zu erkennen und Gegenmaßnahmen einzuleiten. Da die durchschnittliche relative Vgl.-STABW bei den Titrationen zur FOS-Analyse allerdings nur mittelmäßige Zuverlässigkeit bei einer mäßigen Genauigkeit bietet (FOS: Zu-Score 1,9), sollte der FOS/TAC-Wert zur anlagenindividuellen Prozessüberwachung weniger als absoluter Wert betrachtet, sondern eher in seinem Verlauf bei regelmäßiger Bestimmung beobachtet werden. Ein Laborwechsel ist dabei möglichst zu vermeiden, um die Tendenzen lückenlos verfolgen zu können. Detaillierteres zum FOS/TAC findet sich in der Fachinformation „[Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses - Physikalische und chemische Untersuchungen](#)“

Ähnlich schwierig wie bei der Analyse der FOS ist auch die Zuverlässigkeit der Analytik einzelner Carbonsäuren wie z. B. Essigsäure oder Propion-



säure. Die einzelnen Carbonsäuren sind enorm wichtig für die Beurteilung des Zustands der Prozessbiologie. Steigende Werte können ein Indiz für eine Prozesshemmung oder eine „Überfütterung“ sein.

In Abb. 2 sind am Beispiel der Essigsäurewerte im Gärgemisch im Ringversuch 4 die einzelnen Werte der Labore aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Wert mit mehr als 1.500 mg/L sehr hoch ist.

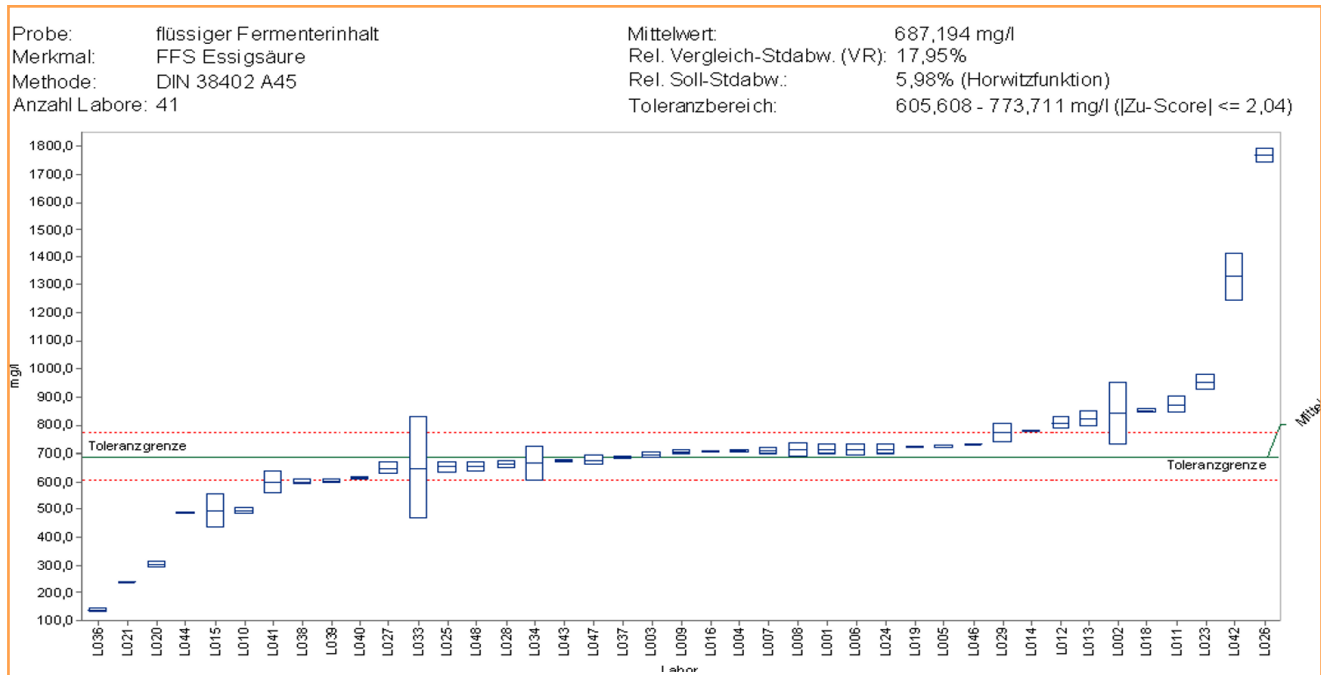


Abb. 2: Essigsäure in Fermenterinhalt, Ringversuch 4 (Quelle: LfL)

Sendet ein Anlagenbetreiber eine Fermenterprobe an ein Labor, das tendenziell sehr niedrige Essigsäurewerte liefert, wird er möglicherweise nach Erhalt der Ergebnisse anders reagieren, als wenn er dieselbe Probe an das Labor geschickt hätte, das den höchsten Essigsäurewert ermittelt hatte. Obwohl es sich um die gleiche Probe handelte, führten die verschiedenen Vorgehensweisen im Labor bzgl. Probenvorbereitung und

Analysenmethode zu unterschiedlichen Laborergebnissen und Aussagen über den Prozesszustand. Dies kann zu Fehleinschätzungen und falschen Maßnahmen führen.

Für die Analytik der Carbonsäuren in Fermenterinhalt lag die durchschnittliche relative Vgl.-STABW mit 29,3 % in einem Bereich mit dringendem Handlungsbedarf.

## 3.2 Die Qual der Methodenwahl

Ursachen für die hohe Streuung z. B. der Carbon-säurewerte sind mit großer Wahrscheinlichkeit bei den unterschiedlichen Vorgehensweisen der Laboratorien zu suchen. Eine genauere Betrachtung der Laborangaben zu den Analysenmethoden hat gezeigt, dass für die Bestimmung der Essigsäuregehalte in Fermenterinhalt von den an den bisherigen Ringversuchen teilnehmenden Laboratorien mehr als vier verschiedene Methoden eingesetzt wurden. Die durchschnittlichen Zu-Scores zwischen 1,44 und 1,68 waren sehr

hoch und bedeuten eine mäßige Genauigkeit der Analysemethoden.

Auch beim Essigsäureäquivalent ließ die Genauigkeit der Analysemethoden sehr zu wünschen übrig. Die durchschnittliche relative Vgl.-STABW von 33,2 % ist für zuverlässige Aussagen über die Summe der flüchtigen Carbonsäuren ungenügend. Abb. 3 zeigt die mittleren absoluten Zu-Scores von 1,64 bis 3,11 der in den Ringversuchen 1 bis 7 eingesetzten Methoden.

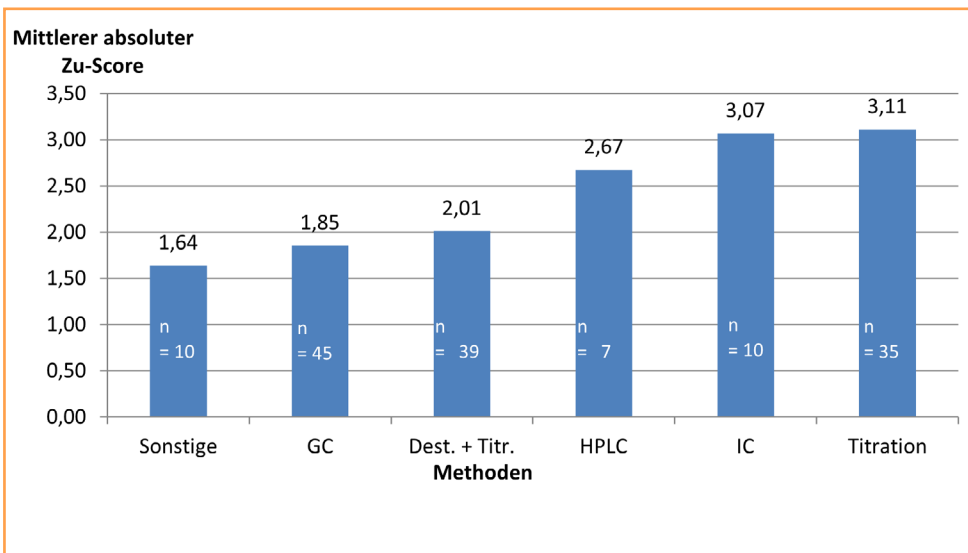


Abb. 3: Durchschnittliche Zu-Scores der Methoden zur Essigsäureäquivalent-Bestimmung in den Ringversuchen der Jahre 2009 bis 2013 (Quelle: LfL)

Die Bandbreite reicht von Titration und Ionenchromatographie (IC) über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) zu Destillation und Titration oder Gaschromatographie (GC). Unter sonstige Methoden sind noch vereinzelte Laborergebnisse zu nennen, die mit Photometer oder NIRS (Nahinfrarotspektroskopie) ermittelt wurden bzw. zu denen es keine Methodenangaben gibt.

Ein Bereich, bei dem die Betreiber einer Biogasanlage ein besonderes Augenmerk auf die Laborergebnisse haben sollten, ist die Analyse der Spurenelementgehalte. Dies erfolgt mit rela-

tiv aufwändigen Labormethoden. Überwiegend werden dafür die Atomabsorption (AAS) oder ein inductively coupled plasma (ICP) eingesetzt. Auch wenn diese beiden Methoden in den Ringversuchen sehr genaue Laborwerte lieferten mit absoluten Zu-Scores < 1, so ist dennoch die Zuverlässigkeit zumindest für einzelne Elemente kritisch zu sehen aufgrund der teilweise sehr hohen durchschnittlichen relativen Vgl.-STABW (z.B. 70 % bei Selen, 20 % bei Nickel). Deshalb sollte man bei der Bewertung der Laborergebnisse darauf achten, welche Bestimmungsgrenzen für den entsprechenden Konzentrationsbereich zugrunde liegen. Bei Elementen, die in höheren

































Konzentrationen im Gärgemisch vorkommen, wie z. B. Natrium, ist eine Analyse mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) ausreichend genau. Bei anderen essentiellen Spurenelementen bzw. ggf. toxischen Schwermetallen wie z. B. Cadmium, Kobalt, Nickel, Selen oder Zink liefert die massenspektrometrische Analyseverfahren (ICP-MS) viel sensiblere Werte. Dies ist beson-

ders wichtig, da viele Spurenelemente in äußerst geringen vorliegen und im Falle einer Überdosierung auch toxisch wirken können. Bei der Methodenangabe ICP ist also weiter zu differenzieren und gegebenenfalls beim Labor nach detaillierteren Angaben zur Methode, den Bestimmungs- und den Nachweisgrenzen zu fragen.

#### 4. Übersicht der Analyseparameter als Resultat aus den Ringversuchen




Eine genauere Betrachtung der Methoden und eine eventuelle Weiterführung der LfL-Biogas-Ringversuche können dazu beitragen, in Zukunft vereinheitlichte Vorgehensweisen im Bereich der Biogasanalytik zu etablieren, um die Nutzbarkeit der Ergebnisse für den Anlagenbetreiber zu verbessern.

In der folgenden Übersicht werden die Analyseparameter hinsichtlich Vergleichbarkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse aus den Ringversuchen dargestellt. Außerdem gibt es Empfehlungen zu Durchführungshäufigkeit und Angaben zu den Analysekosten.



Parameter	Methode	Häufigkeit der Analyse	Kosten der Analyse	Ort der Analyse	Vergleichbarkeit der Analyse
Trockenmasse (TM)	Gravimetrie				
Organische Trockenmasse (oTM)	Gravimetrie				
Ammoniumstickstoff (NH <sub>4+</sub> -N)	Photometer Destillation Titration Elektrode				
FOS/TAC-Verhältnis	Titration				
Essigsäureäquivalent	GC, IC Destillation Titration HPLC				
Flüchtige Carbonsäuren	Chromatographisch (z.B. GC, HPLC, IC)				
Mineralstoffe (Na, K, Ca, Mg)	ICP-OES				
Spurenelemente, Schwermetalle (Cd, Co, Cu, Ni, Se, Zn)	AAS ICP-OES ICP-MS				

## 5. Legende zur Übersicht der Analyseparameter

### Qualität einer Analyse

	Analyse, die den Anforderungen an Zuverlässigkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit voll entspricht
	Analysenmethode mit befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich Zuverlässigkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit
	Analyse, deren Werte im Einzelfall genauer betrachtet werden müssen in puncto Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Auch kann es bei diesen Methoden zu starken Schwankungen im Analysenergebnis kommen, wenn unterschiedliche Methoden eingesetzt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit sollte man möglichst beim gewohnten Labordienstleister bleiben.







### Durchführungsort einer Analyse

	Analysen, die mit geringem Aufwand und nach kurzer „Anlernzeit“ vor Ort durch den Betreiber durchgeführt werden können
	Analysen, die fachlich und/oder gerätetechnisch so aufwändig sind, dass sie in einem qualifizierten Labor durchgeführt werden müssen

### Kosten einer Analyse

	unteres Preissegment (< 30,- €, Stand 2024)
	mittleres Preissegment (> 30,- € < 100,- € Stand 2024)
	höheres Preissegment (> 100,- €, Stand 2024)

### Häufigkeit einer Analyse

	Analysen, die regelmäßig durchgeführt werden sollten, da sie bei der Überwachung und Kontrolle eine Schlüsselfunktion darstellen. Die Kenntnis dieser Analysenergebnisse ist wichtig, um den Regelbetrieb zu kennen und beschreiben zu können. Somit lassen sich Veränderungen sofort feststellen und einordnen. Regelmäßig kann hier sowohl eine permanente Online-Überwachung des pH-Werts als z. B. auch eine vierteljährliche Bestimmung des Essigsäureäquivalents bedeuten).
	Analysen, die im Routinebetrieb häufig durchgeführt werden, um gängige Fragestellungen zu klären.
	Analysen, die gelegentlich eingesetzt werden, um bestimmte Fragestellungen zu klären.
	Analysen, die selten und nur bei besonderen Fragestellungen benötigt werden.
	Analysen, die im Notfall hinzugezogen werden können, um Ursachen für Prozessstörungen zu klären.
	In diesem Fall ist eine fachlich kompetente Beratung mit einer eingehenden Betrachtung der Analyseergebnisse besonders empfohlen.

## 6. Quellen und Literatur

HELMOLD, M., DATHE, T. (2023): Qualität: Gegenstand, Definition und Begriffe. In: Qualität neu denken. Springer Gabler, Wiesbaden.

HENKELMANN, G., MEYER ZU KÖCKER, K.; LEBUHN, M.; EFFENBERGER, M. UND KOCH, K. (2020): Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses – Physikalische und chemische Untersuchungen. In: Biogas Forum Bayern, bif 17, Hrsg. ALB Bayern e.V. S. 1-12., <https://www.biogas-forum-bayern.de/bif17>, Stand [Abrufdatum].

HENKELMANN, G.; FISCHER, K.; GAUL, T. (2013): Noch kleine Unterschiede. In: Joule Heft 4 / 2013, S. 42-44

DIN 38402-45:2003-09: Allgemeine Angaben (Gruppe A), Teil 45: Ringversuche zur Qualitätskontrolle von Laboratorien (A45)

---

**Zitiervorlage:** G. Henkelmann, G. Pesta und M. Lebuhn (2025): Qualität der Laboranalytik. In: Biogas Forum Bayern bif 57, Hrsg. ALB Bayern e.V., <https://biogas-forum-bayern.de/bif57>, Stand [Abrufdatum].



Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und  
Landwirtschaftliches Bauwesen (ALB)  
in Bayern e.V.  
Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon	08161 / 887-0078
Telefax	08161 / 887-3957
E-Mail	<a href="mailto:info@alb-bayern.de">info@alb-bayern.de</a>
Internet	<a href="http://www.alb-bayern.de">www.alb-bayern.de</a>