

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2019:  
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2019:***



VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH  
Teichstr. 35  
D-34130 Kassel  
Telefon: +49-5 61-9 79 67 50  
Fax: +49-5 61-2 02 36 90  
Peter.Tillmann@vdlufa.de  
<http://www.vdlufa-nirs.de>

Raps  
Erbsen  
Silomais  
Grassilage  
Maissilage  
Braugerste  
Backweizen

**Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch**

*For internal use of proficiency test biogas participants only*

Copyright ©2020

VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH, Teichstr. 35, D-34130 Kassel  
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

Alle Rechte vorbehalten. Das Vervielfältigen, das Verarbeiten oder die Verbreitung dieser Schrift oder von Teilen daraus ist ohne schriftliche Genehmigung untersagt.

*All rights reserved. Duplicating, processing or distribution of this document or parts of it is without written permission prohibited.*

29. April 2020

2. Seite

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Cellulose, Fermentergülle, künstl. Probe, Silage

	Mais-silage	Hafer-Erbs. künstl. GPS	künstl. Probe	Cellulose	Fermenter-Gülle 20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter [%]	33.18	33.02	52.49	96.32	7.92	8.09
oTS / org. dry matter [% FM]	31.31	30.75	24.89	96.26	5.58	5.80
Rohasche / crude ash [% TM]	5.11	7.20	52.30	0.06	29.49	28.28
Biogasertrag / biogas yield [NI je kg oTS]	676	607	498	745	19	131
Methanertrag / methane [NI je kg oTS]	372	345	235	376	12	75
CH4-Gehalt / CH4 content [%]	54.45	56.63	46.71	50.50	55.17	56.99

"wahrer Wert" / "True value" : Mittelwert der Analysen / *mean value of results*

künstlicher Probe / *artificial sample*: stöchiometrische Berechnungen/*stoichiometric calculations*

Die künstl. Probe war eine Mischung aus den Bestandteilen Oxalsäure ( $C_2H_2O_4$  mit 2  $H_2O$  je Molekül), Di-Natrium-HydrogenPhosphat ( $Na_2HPO_4$  mit 12  $H_2O$  je Molekül) und Cellulose im Verhältnis 1:5:1. Die Berechnung des theoretischen Gasertrags ergibt: 565 Normliter Biogasertrag und 234 Normliter Methanertrag je kg oTS (nach Buxwell, VDI 4630). Dazu 52,8% TM und 24,9% Asche (i.d. FM).

*The artificial sample was a mixture of the components oxalic acid ( $C_2H_2O_4$  with 2  $H_2O$ ), sodium hydrogen phosphate ( $Na_2HPO_4$  with 12  $H_2O$ ) and cellulose in the ratio 1:5:1. The stoichiometric calculation results in 565 NI biogas yield and 234 NI methan yield per kg VS (accord. to Buxwell, VDI 4630). In addition 52,8% dry matter and 24,9% crude ash (as-is).*

Cellulose/*cellulose*: stöchiometrische Berechnungen/*stoichiometric calculations*

Die stöchiometrische Berechnung ergibt 745 Normliter Biogasertrag und 373 Normliter Methanertrag je kg oTS (VDI

4630).

*The stoichiometric calculation results in 745 Nl biogas yield and 373 Nl methane yield per kg VS (VDI 4630).*

Versand / Distribution : Maissilage und Hafer-Erbsen-GPS (frisch), eine künstliche Probe und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Gül-  
 lerest (flüssig und gekühlt))  
*corn silage and oat peas whole crop silage (fresh), an artificial sample and microcrystalline cellulose (dry), residual gas sample (separated fermentation residue (liquid and cooled))*

Methoden / Methods :	Trockenmasse / dry matter	VDLUFA MB III 3.1
	Rohasche / crude ash	VDLUFA MB III 8.1
	Biogasausbeute / gas yield	VDLUFA MB VII 4.1.1
	Methanausbeute / methane yield	VDLUFA MB VII 4.1.1
	Restgasbestimmung / residual gas	VDLUFA MB VII 4.1.2
	CH <sub>4</sub> -Gehalt / methane content	VDLUFA MB VII 4.1.1

Ringversuch / Proficiency test : mit 3 Wiederholungen je Labor  
 with 3 repeats per laboratory

Organisation : VDLUFA NIRS GmbH, Kassel und KTBL e.V., Darmstadt

Zeitraum / Time frame : Oktober 2019-Januar 2020

Labore / Participating laboratories : (Kodierung: siehe individuelle Information  
 Codes: see individual information)

- Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
- Atres, München
- BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam
- Bonalytic GmbH, Troisdorf
- Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
- Fachhochschule Münster, Steinfurt
- Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
- ISF GmbH, Wahlstedt
- LAZBW, Aulendorf
- Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
- Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
- LfL Bayern, ILT, Freising
- LUFA Nord-West, Oldenburg
- POLBIOTECH LABORATORIUM Sp. z o.o., Poznan, PL
- Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
- TLLLR, Jena
- Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
- Universität Kiel, ILV, Kiel

Berechnungen / Calculations : Berechnung nach ISO 5725, Darstellung nach Pocklington  
*calculated accord. to ISO 5725, displayed accord. to Pocklington*

Terminologie / Terminology : Gemäß ISO 5725 werden Einzelwerte als Ausreißer bestimmt, die nicht zu den übrigen Werten dieses Labors passen (Typ A).

Ferner werden alle Werte eines Labors markiert, wenn der Labormittelwert dieses Labors statistisch signifikant von dem Mittelwert aller Labore abweicht (Typ B) oder die laborinterne Streuung erhöht ist (Typ C).

Bei allen drei Typen von Ausreißern wird unterschieden, ob diese Ausreißer signifikant auf dem 1%-Niveau sind (Typ A, B und C) — dann werden diese Messergebnisse aus der Auswertung herausgenommen — oder ob die Signifikanz nur auf dem 5%-Niveau gegeben ist (Typ a, b, und c) — dann werden diese Werte markiert und in der weiteren Berechnung berücksichtigt.

**Entsprechend den Empfehlungen der "VDLUFA FG Futtermittel" werden C-Ausreißer nicht aus der Auswertung eliminiert (VDLUFA 2015).**

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnungen aus der Auswertung herausgenommen. Dazu gibt es dann entsprechende Anmerkungen im Text.

Die HORRAT-Zahl macht eine Aussage über die Güte des Ringversuchs. Dazu wird die Vergleichbarkeit relativ zum Mittelwert des Ringversuchs gesetzt und dann mit einer empirischen Verteilung verglichen. Streng genommen gilt die HORRAT-Zahl nur für chemisch eindeutig definierte Parameter (d.h. nicht für Konventionenmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Werte wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzgrenzen wurden mit  $m \pm 2 * s_R$  bzw.  $x_a \pm 2 * s_R$  bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zu geordnet wurde.

*According to ISO 5725 single values are marked as A outliers, if these single values don't fit to the remaining values of that laboratory (type A).*

*All values from a single laboratory are marked as outliers, if the laboratory mean does not fit the mean across all labs (type B) or if the the standard deviations between single labs in a laboratory is significantly increased (type C).*

*For all types of outliers the test is done on a significance level of 1% (type A, B, C) – the samples are removed from the report – and on the 5% level (type a, b, c) – the data are retrieved in the report.*

***According to a recommendation of "VDLUFA FG Futtermittel" no C outliers are removed from the report (VDLUFA 2015).***

*D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report. These decisions are stated in the text.*

*The HORRAT value makes a statement about the quality of the proficiency test. The reproducibility is calculated as a fraction of the mean in the proficiency test and compared to a empirical distribution. The HORRAT value is only valid for chemically defined parameter (i.e. not for conventional methods) and not for major components.*

*The z scores are calculated according to DIN 38402-45. The tolerance levels were calculated with  $m \pm 2 * s_R$  and  $x_a \pm 2 * s_R$ , if the samples were assigned a "true value".*

- Verweise / Literature :
- DIN 38402-45 (2003): Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A45). DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammmuntersuchung.
  - DIN ISO 13528 (2009): Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. Beuth-Verlag, B.
  - ISO 5725 (1994): Precision of Test Methods. ISO, Genf, CH.
  - Horwitz, W (1995): Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl Chem. 67(2)331-343.
  - Pocklington, W.D. (1991): Precision and accuracy of analysis: Standardisation of analytical methods. In: J.B. Rossell und J.L.R. Pritchard: Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier Science Publishers, Barking, UK. S. 1-38.
  - Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 2016: VDI-Richtlinie 4630 – Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. VDI, November 2016
  - VDLUFA (2011): Biogasertrag, Methode 4.1.1 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
  - VDLUFA (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquete". <https://>

[//www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden\\_statistischen\\_Auswertung\\_Futtermittel\\_Enquete\\_Stand2015.pdf](http://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf)

VDLUFA (2019): Restgasbestimmung, Methode 4.1.2 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.