

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2024:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2024:



VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH
Teichstr. 35
D-34130 Kassel
Telefon: +49-5 61-47 39 44 55
Fax: +49-5 61-47 39 44 59
Peter.Tillmann@vdlufa-nirs.de
<http://www.vdlufa-nirs.de>

/DLUFAVDLUFUFAVDLUFUFA

/DLUFAVDLUFUFAVDLUFUFA

/DLUFAVDLUF

[illegible]

/DLUFAVDLUFUFAVDLUFUFA



The logo of the Deutsche Volkshochschule (DVH) is located in the bottom right corner. It consists of a stylized orange 'D' shape with the letters 'VOLV' and 'H' inside it, representing 'Volkshochschule'.



	Mais-silage	sep. Rinder-gülle	Mischprobe	Cellulose	
Trockenmasse / dry matter					
[%]	36,56	31,94	90,79	96,39	
oTS / volatile substances					
[% FM]	35,18	27,40	85,62	96,34	
Rohasche / crude ash					
[% DM]	3,73	14,21	5,63	0,03	
Biogasertrag / biogas yield					
[Nl / kg oTS]	715	233	730	729	
Methanertrag / methane yield					
[Nl / kg oTS]	398	135	407	368	
CH4-Gehalt / CH4 content					
[%]	55,59	57,60	55,78	50,50	
FOS/TAC / VOA/TAC					
[]					
	Rinder-gülle	Gärrest 20 °C	37 °C	getr. Mais-silage	getr. sep. Rindergülle
Trockenmasse / dry matter					
[%]	6,54	10,35		91,94	95,70
oTS / volatile substances					
[% FM]	4,93	7,02		88,58	82,59
Rohasche / crude ash					
[% DM]	24,18	32,17		3,68	13,71
Biogasertrag / biogas yield					
[Nl / kg oTS]	283	17	95	703	244
Methanertrag / methane yield					
[Nl / kg oTS]	163	9	48	360	123
CH4-Gehalt / CH4 content					
[%]	58,88	56,36	57,08	52,49	55,86
FOS/TAC / VOA/TAC					
[]		0,22			

Für die Beschreibung der Proben wurden die Mittelwerte der Analysen dargestellt. Weil aber je nach Merkmal eine unterschiedliche Anzahl an Laboren in die Mittelwertberechnung eingehen, sind die dargestellten Werte unter Umständen rechnerisch nicht passend. D.h. logische oder rechnerische Schlussfolgerungen - z.B. $ADF_{om} < ADF$ oder $CH_4\text{-Gehalt} = \text{Methan-Ertrag/Biogas-Ertrag}$ - müssen hier nicht stimmen.

In the previous table the mean of the analyses from this proficiency test are listed. Because the outliers are determined per constituent different number of lab results were used to calculate the mean, which might result in inappropriate results in the above table. I.e. logical or mathematical conclusions - e.g. $ADF_{om} < ADF$ or methane content = methane yield / biogas yield - might not been fulfilled.

”wahrer Wert”/ ”*True value*”: Cellulose/cellulose: stöchiometrische Berechnungen / *stoichiometric calculations*

Die stöchiometrische Berechnung und die Auswertungen der vergangenen Ringversuche ergeben 729 Normliter Biogasertrag und 368 Normliter Methanertrag je kg oTS (VDI 4630 und Beschluss AGRU im KTBL vom 26.07.2022).

The stoichiometric calculation and previous report from proficiency test result in 729 Nl biogas yield and 368 Nl methane yield per kg VS (VDI 4630 and AGRU KTBL as of 26.07.2022).

Versand / Distribution : Silage (frisch) und Mischprobe (pelletiert), Cellulose (mikrokristalin), die Rinder- und Fermentergülle (flüssig, ohne Separation, gekühlt, sowie separiert)

silage (fresh), compound feed and microcrystal- line cellulose (dry), cattle manure and residual gas sample (fermen- tation residue (liquid and cooled), and from separation)

Methoden / *Methods*: Chemische Analysen / *chemical analyses*:

Trockenmasse / dry matter

oTS / volatile substances

Rohasche / crude ash

ASR

Biogasertrag / biogas yield

MB VII 4.1.1/4.1.2

Methanertrag / methane yield

MB VII 4.1.1/4.1.2

CH4-Gehalt / CH4 content

MB VII 4.1.1

FOS/TAC / VOA/TAC

Zweitmethode / *Second method*:

Kodiert mit 100er-Zahlen, Labore mit zwei Methoden sind durch identischen zweistellige Endziffern zu erkennen, z.B. 18 und 118.

Encoded with leading 100 numbers, labs with two methods have identical trailing digits: e.g. 18 and 118.

Weitere Methoden oder Varianten sind mit 200er-Zahlen kodiert. *More methods are encoded with numbers above 200.*

Merkmal	Ausreißer- durchläufe	C-Ausreißer ignorieren
Trockenmasse / dry matter	1	x
oTS / volatile substances	1	x
Rohasche / crude ash	1	x
Biogasertrag / biogas yield	1	x
Methanertrag / methane yield	1	x
CH ₄ -Gehalt / CH ₄ content	1	x
FOS/TAC / VOA/TAC	1	x

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

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

Terminologie / Terminology : Die **z-Werte** wurden nach DIN ISO 13528 berechnet. Die **Toleranzgrenzen** wurden mit $m \pm 2.0 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2.0 * s_R$ bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zugeordnet wurde.

Die Bewertung der Ergebnisse eines Labors ist an die Mindestanzahl an teilnehmenden Laboren für diese Probe und dieses Merkmal gebunden. Technisch sprechen wir dann von einem Rinvgversuch (**RV**), während bei weniger als 8 teilnehmenden Laboren von einer Laborvergleichsuntersuchung gesprochen wird (**LV**). Dann entfällt die Bewertung der teilnehmenden Labore.

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.

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnungen aus der Auswertung herausgenommen.

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 Konventionsmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

The **z scores** are calculated according to DIN ISO 13528. The **tolerance levels** were calculated with $m \pm 2.0 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2.0 * s_R$, if the samples were assigned an "assigned value".

*An evaluation of the lab results is bound to a minimum of eight participating labs for a specific sample and constituent. These are then called proficiency tests (**RV** for German "ring trial"). If less than eight labs turned in results we speak of a lab comparison (**LV**) and an evaluation of the labs' results is not performed.*

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.*

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report.

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.

Verweise / Literature : DIN ISO 13528 (2009): Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. Beuth-Verlag, B.

FAO (2015): Things to know about the ring text. FAO about the FAO-IAIG Ring Text.

ISO 5725 (1994): Precision of Test Methods. ISO, Genf, CH.

IUPAC (2006): The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. (IUPAC Technical Report), Pure & Apply Chem. 78,145-196

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. Russell 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): Biogasertag, Methode 4.1.1 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

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

VDLUFA (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquete". https://www.vdlufa.de/wp-content/uploads/2021/05/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf (abgerufen am 08.03.2024)

VDLUFA (2018): Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. Methodenbuch Band III, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

VDLUFA (2022): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielflächen (ASR) und extrapolierten Analysenspielflächen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA. Version 13 (2022). Verfügbar unter: https://www.vdlufa.de/wp-content/uploads/2023/01/ASR-eASR-Version-13_2022.pdf (abgerufen am 08.03.2024)