

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2020:
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2020:***



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 ©2021

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.

9. März 2021

2. Seite

1 Abkürzungen / Abbreviations

CV_r	Wiederholvariationskoeffizient <i>Coefficient of variation for repeatability</i>
CV_R	Vergleichsvariationskoeffizient <i>Coefficient of variation for reproducibility</i>
m	Mittelwert <i>mean value</i>
n	Einzelwerte <i>single results</i>
n_1	gültige Einzelwerte in der Auswertung <i>valid single results in report</i>
p	Labore im Ringversuch <i>laboratories in proficiency test</i>
p_1	gültige Labore in der Auswertung <i>valid laboratories in report</i>
r	Wiederholbarkeit (-grenze) <i>repeatability (limit)</i>
R	Vergleichbarkeit (-sgrenze) <i>reproducibility (limit)</i>
s_r	Wiederholstandardabweichung <i>repeatability standard deviation</i>
s_R	Vergleichsstandardabweichung <i>reproducibility standard deviation</i>
SD	Standardabweichung <i>standard deviation</i>
tol_{up}	obere Toleranzgrenze <i>upper tolerance level</i>
tol_{low}	untere Toleranzgrenze <i>lower tolerance level</i>
x_a	"Wahrer Wert" , (s. Kap. 2) <i>"true value" , (s. chap. 2)</i>
Δ	Differenz <i>difference</i>

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Cellulose, Fermentergülle, Grünmaterial (Hirse), Mischung, Maissilage

	Maissilage	Hirse	Mischung	Cellulose	Fermenter-Gülle	
					20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter						
[%]	30.32	29.41	94.28	95.12	9.37	
oTS / org. dry matter						
[% FM]	29.08	27.94	88.02	95.07	6.16	
Rohasche / crude ash						
[% TM]	3.96	5.01	6.89	0.06	34.30	
Biogasertrag / biogas yield						
[Nl je kg oTS]	700	609	703	745	13	60
Methanertrag / methane						
[Nl je kg oTS]	381	324	401	376	8	34
CH4-Gehalt / CH4 content						
[%]	54.46	53.88	56.45	50.50	53.26	54.92

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. der angegebene CH₄-Anteil ist nicht notwendigerweise = Methanertrag / Biogasertrag * 100.

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

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 methan yield per kg VS (VDI 4630).

Versand / Distribution : Maissilage und Hirse (frisch), die Mischung und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Güllerest (flüssig und gekühlt))

corn silage and sorghum (fresh), mixture 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
 Biogausbeute / 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
 CH₄-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 2020-Februar 2021
- Labore / Participating laboratories : (Kodierung: siehe individuelle Information
 Codes: see individual information)
- Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
 Atres, München
 Bonalytic GmbH, Troisdorf
 Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
 Fachhochschule Münster, Steinfurt
 Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
 HAWK, Göttingen
 INFU mbH, Neu-Eichenberg
 ISF GmbH, Wahlstedt
 Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
 Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
 LfL Bayern, ILT, Freising
 LUFA Nord-West, Oldenburg
 MT Energy Service GmbH, Zeven
 Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
 TU Hamburg
 Universität Hohenheim (340b), Stuttgart-Hohenheim
 Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
 Universität Kiel, ILV, Kiel
 ZHAW, Zürich, CH
- 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 2019).

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 $x_a \pm 2 * s_B$, 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 Schlammenterhebung.
 - 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
 - VDLUF A (2011): Biogasertrag, Methode 4.1.1 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUF A-Verlag, Darmstadt.
 - VDLUF A (2019): Restgasbestimmung, Methode 4.1.2 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUF A-Verlag, Darmstadt.
 - VDLUF A (2019): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielflächen (ASR) und extrapolierten Analysenspielflächen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUF A. Version 12 (2019). Verfügbar unter: <http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Fachgruppen/FG6/>

ASR_Version_10_2016_Homepage.pdf (abgerufen
am 1.6.2019).