

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2016:**



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 Ring-
versuch**

Copyright ©2017

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 schrift-
liche Genehmigung untersagt.

30. Mai 2017

2. Seite

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Cellulose, Futtermittel, Gärrest, Haferkleie, Maissilage

		Mais-silage	Haferkleie	Futtermittel	Cellulose	Gärrest 20 °C	Gärrest 37 °C
TM / TS	[%]	32.91	91.24	92.31	95.66	5.38	
Rohasche / crude ash	[% TM]	3.50	5.54	12.31	0.36	31.12	
oTS / VS	[%]	31.64	86.12	81.07	95.76	3.71	
Gasertrag / gas yield	[Nl je kg oTS]	671	387	728	745	34	115
Methanertrag / methane yield	[Nl je kg oTS]	369	223	451	372	21	69
Methangehalt / methane content	[%]	55.0	57.8	62.6	50.0	60.8	61.1

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

Cellulose/cellulose: stöchiometrische Berechnungen/stoichiometric calculations (VDI 4630)

Versand / Distribution : Maissilage frisch, Kleie und Cellulose trocken, Restgasprobe flüssig und gekühlt
maize silage fresh, bran and cellulose dry, slurry sample for residual gas liquid and cooled

Methoden / Methods :

Trockenmasse / dry matter	VDLUFA 3.1
Rohasche / crude ash	VDLUFA 8.1
Biogasausbeute / gas yield	VDLUFA 4.1.1
Methanausbeute / methane yield	VDLUFA 4.1.1
Restgasbestimmung / residual gas	KTBL-Arbeitsanleitung in Anlehnung an VDI 4630
CH4-Gehalt / methane content	VDLUFA 4.1.1

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

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

Zeitraum / Time frame : Oktober 2016-Januar 2017

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

ATB, Potsdam

B3, Potsdam
DBFZ, Leipzig
IRTA, Barcelona, E
ISF, Wahlstedt
JKI, Braunschweig
LA Agrartechnik und Bioenergie, Stuttgart-Hohenheim
Landwirtschaftliches Labor Dr. Janssen, Gieboldehausen
LfL Bayern, Freising
LfULG, Nossen
LHL Eichhof, Bad Hersfeld
LUFA Nord-West, Oldenburg
MT-Energie Service, Zeven
OWS, Gent, B
Planco-Tec, Neu-Eichenberg
Schmack Biogas, Schwandorf
TLL, Jena
Uni Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim
Uni Kiel (ILV), Kiel
Uni Rostock, Rostock

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.

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 Konventionenmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Scores 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 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 an 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 Schlammuntersuchung.

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), 2006: VDI-Richtlinie 4630 – Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. VDI, April 2006

VDLUFA (2011): VDLUFA Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.