

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2018:
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2018:***



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 ©2019

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.

15. Februar 2019

2. Seite

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 5 Proben/Samples: Cellulose, Fermentergülle, Pellets, Silage

	Mais-silage	Hunde-futter	Cellulose	F-Gülle 20 °C	F-Gülle 37 °C
Trockenmasse / dry matter					
[%]	31.09	93.47	95.74	3.65	3.87
oTS / org. dry matter					
[% FM]	29.99	86.81	95.67	2.48	2.53
Rohasche / crude ash					
[% TM]	3.67	7.16	0.09	30.48	34.43
Biogasertrag / biogas yield					
[Nl je kg oTS]	700	745	745	32	93
Methanertrag / methane					
[Nl je kg oTS]	385	436	376	19	55
CH4-Gehalt / CH4 content					
[%]	55.55	58.29	50.50	57.94	59.95

Zusätzlich wurde eine künstliche Probe an die Ringversuchsteilnehmer verteilt, deren Analyse und Auswertung wurde aber wegen technische Schwierigkeiten zurückgezogen. Es kam während des Ansatzes sofort zu erheblichem Aufschäumen, welches nicht mit vertretbarem Aufwand in den Griff zu bekommen war.

An "artificial sample" was distributed as well. Its analysis and reporting was omitted because of technical problems. During inoculation foaming was observed, which could not be handled with reasonable effort.

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

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

Die stöchiometrische Berechnung ergab 778 Normlitter Biogasertrag und 395 Normlitter Methanertrag. Davon wurden für den Sollwert nach VDI 4630 10% abgezogen.

The stoichiometric calculation results in 778 l biogas yield and 392 l methan yield. Of these 10% were deducted according to VDI 4630 to yield the "true value" for the artificial sample.

Versand / Distribution : Maissilage (frisch), Hundefutter und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Gullerrest (flussig und gekuhlt))
corn silage (fresh), dog food, microcrystalline cellulose (dry), residual gas sample (separated fermentation residue (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	VDLUFA (Entwurf)
	CH ₄ -Gehalt / methane content	VDLUFA 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 2018-Januar 2019

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam
BioPower Services, Bordesholm
Bonalytic GmbH, Troisdorf
BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH, Nordhausen
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Fachhochschule Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
HAWK, Göttingen
ISF GmbH, Wahlstedt
JenaBios GmbH, Jena
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LfL Bayern, ILT, Freising
LUFA Nord-West, Oldenburg
MT Energie Service GmbH, Zeven
OWS nv, Gent, BE
POLBIOTECH LABORATORIUM Sp. z.o.o., Poznan, PL
Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V., Pirmasens
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
T&B - Die Biogasoptimierer GmbH, Tarp
TU Hamburg, Hamburg
Universität der Bundeswehr München, Neubiberg
Universität Hohenheim (340b), Stuttgart-Hohenheim
Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim

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 Schlammuntersuchung.
 - DIN ISO 13528 (2009): Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. Beuth-Verlag, B.
 - Engler, N. (2015): Spurenelementkonzentrationen und biologische Aktivität in NaWaRo-Biogasfermentern. Dissertation Uni Rostock.
 - 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

sierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. VDI, April 2006

VDLUFA (2011): Methode 4.1.1 Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

VDLUFA (Entwurf): Restgasmethode VDLUFA 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