

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2021:
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2021:***



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>

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 ©2022

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.

1. August 2022

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 (-sgrenze) <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: mikrokristalline Cellulose, Fermentergülle, Silage

	Mais-silage	Miscanthus-silage	Mischprobe	Cellulose	Gärrest 20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter [%]	34.80	25.81	91.82	96.35	7.54	
oTS / org. dry matter [% FM]	33.42	24.96	85.37	96.24	5.03	
Rohasche / crude ash [% TM]	3.98	3.50	7.03	0.07	33.29	
Biogasertrag / biogas yield [NI je kg oTS]	690	635	698	745	12	49
Methanertrag / methane [NI je kg oTS]	367	357	403	376	6	26
CH4-Gehalt / CH4 content [%]	54.23	59.20	57.80	50.50	51.10	53.67
FOS/TAC / VOA/TAC 1 [-]					0.17	
FOS/TAC / VOA/TAC 2 [-]					0.34	

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 $CH_4\text{-Gehalt} = \text{Methan-Ertrag}/\text{Biogas-Ertrag}$ - 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 ergibt 745 Normliter Bio-

CroTeh, Zagreb, HR
 Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
 Dranco, Gent, BE
 Fraunhofer IKTS, Dresden
 Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
 HAWK, Göttingen
 Hochschule Flensburg, Flensburg
 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
 POLBIOTECH, Poznan, PL
 Ruhruniversität Bochum, Bochum
 Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
 TU Hamburg
 Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
 Universität Kiel, ILV, Kiel
 Universität Rostock, Rostock
 Uphoff, Bad Endorf
 ZHAW, Zürich, CH

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

Merkmal	Ausreißer- durchläufe	C-Ausreißer ignorieren
Trockenmasse / dry matter	1	x
oTS / org. dry matter	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	1	x
FOS/TAC / VOA/TAC 2	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

(VDLUF A 2015).

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. 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 zugeordnet 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.

