

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2022:
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2022:***



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

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 : 7 Proben/Samples: Fermentergülle, Gülle, mikrokristalline Cellulose, Silage

	Mais- silage	Schlempe	Misch- probe	Cellulose	Rinder- gülle	Gärrest 20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter							
[%]	34,94	89,02	91,15	95,56	8,47	10,34	
oTS / org. dry matter							
[% FM]	33,72	84,00	84,82	95,48	6,25	6,86	
Rohasche / crude ash							
[% TM]	3,39	5,06	5,38	0,06	26,18	34,43	
Biogasertrag / biogas yield							
[Nl je kg oTS]	689	653	723	729	388	22	98
Methanertrag / methane yield							
[Nl je kg oTS]	373	382	406	368	239	14	59
CH4-Gehalt / CH4 content							
[%]	54,26	57,30	55,68	50,50	59,51	55,56	56,10
FOS/TAC / VOA/TAC							
[]						0,20	

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. ADFom < ADF oder CH4-Gehalt = 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. ADFom < 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 AK 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 AG AGRU KTBL as of 21.07.2022).

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

silage (fresh), distillers grains, compound feed and microcrystalline cellulose (dry), cattle manure and residual gas sample (fermentation residue (liquid and cooled))

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

Trockenmasse / dry matter	
oTS / org. dry matter	
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
CH ₄ -Gehalt / CH ₄ 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.*

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 2022-Januar 2023

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
Atres, München
BTN, Nordhausen
CroTeh, Zagreb, HR

FH Flensburg, Flensburg
 FH Münster, Steinfurt
 Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
 HAWK, Göttingen
 Hitachi Zosen Inova Schmack GmbH, Schwandorf
 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
 Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
 Universität Kiel, ILV, Kiel
 Veolia, Limay, F
 Wessling, Altenberge
 Wessling, Saint Quentin Fallavier, F

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

Merkmale	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	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 : 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 $m \pm 2.0 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2.0 * s_R$ 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.

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 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 $m \pm 2.0 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2.0 * s_R$, 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), 2016: VDI-Richtlinie 4630 – Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. VDI, November 2016

VDLUFA (2011): Biogasertrag, 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/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf

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

VDLUFA (2022): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielräumen (ASR) und extrapolierten Analysenspielräumen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA. Version 13 (2022). Verfügbar unter: <https://www.vdlufa.de/>

vdlufa.de/de/images/FG_VI/ASR_eASR_Version_13_2022.pdf (abgerufen am 02.02.2022).