

**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

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungen / Abbreviations	6
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	7
3	Merkmal / Constituent: TM / TS	11
3.1	Anmerkungen / Annotations	11
3.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	11
3.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	14
3.4	Einzelproben / Single Samples	17
4	Merkmal / Constituent: Rohasche / crude ash	20
4.1	Anmerkungen / Annotations	20
4.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	20
4.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	23
4.4	Einzelproben / Single Samples	26
5	Merkmal / Constituent: oTS / VS	29
5.1	Anmerkungen / Annotations	29
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	29
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	32
5.4	Einzelproben / Single Samples	35
6	Merkmal / Constituent: Gasertrag / gas yield	38
6.1	Anmerkungen / Annotations	38
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	38
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	41
6.4	Einzelproben / Single Samples	44

7 Merkmal / Constituent: Methanertrag / methane yield	48
7.1 Anmerkungen / Annotations	48
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	48
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	51
7.4 Einzelproben / Single Samples	54
8 Merkmal / Constituent: Methangehalt / methane content	58
8.1 Anmerkungen / Annotations	58
8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	58
8.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	61
8.4 Einzelproben / Single Samples	64
9 Anhang / Appendix	68
9.1 TM / TS	69
9.1.1 z-Werte / z Scores	69
9.1.2 Einzelwerte / Single Values	69
9.2 Rohasche / crude ash	72
9.2.1 z-Werte / z Scores	72
9.2.2 Einzelwerte / Single Values	72
9.3 oTS / VS	75
9.3.1 z-Werte / z Scores	75
9.3.2 Einzelwerte / Single Values	75
9.4 Gasertrag / gas yield	78
9.4.1 z-Werte / z Scores	78
9.4.2 Einzelwerte / Single Values	78
9.5 Methanertrag / methane yield	81
9.5.1 z-Werte / z Scores	81
9.5.2 Einzelwerte / Single Values	81
9.6 Methangehalt / methane content	84

1 Abkürzungen / Abbreviations

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

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

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 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 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.

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.

