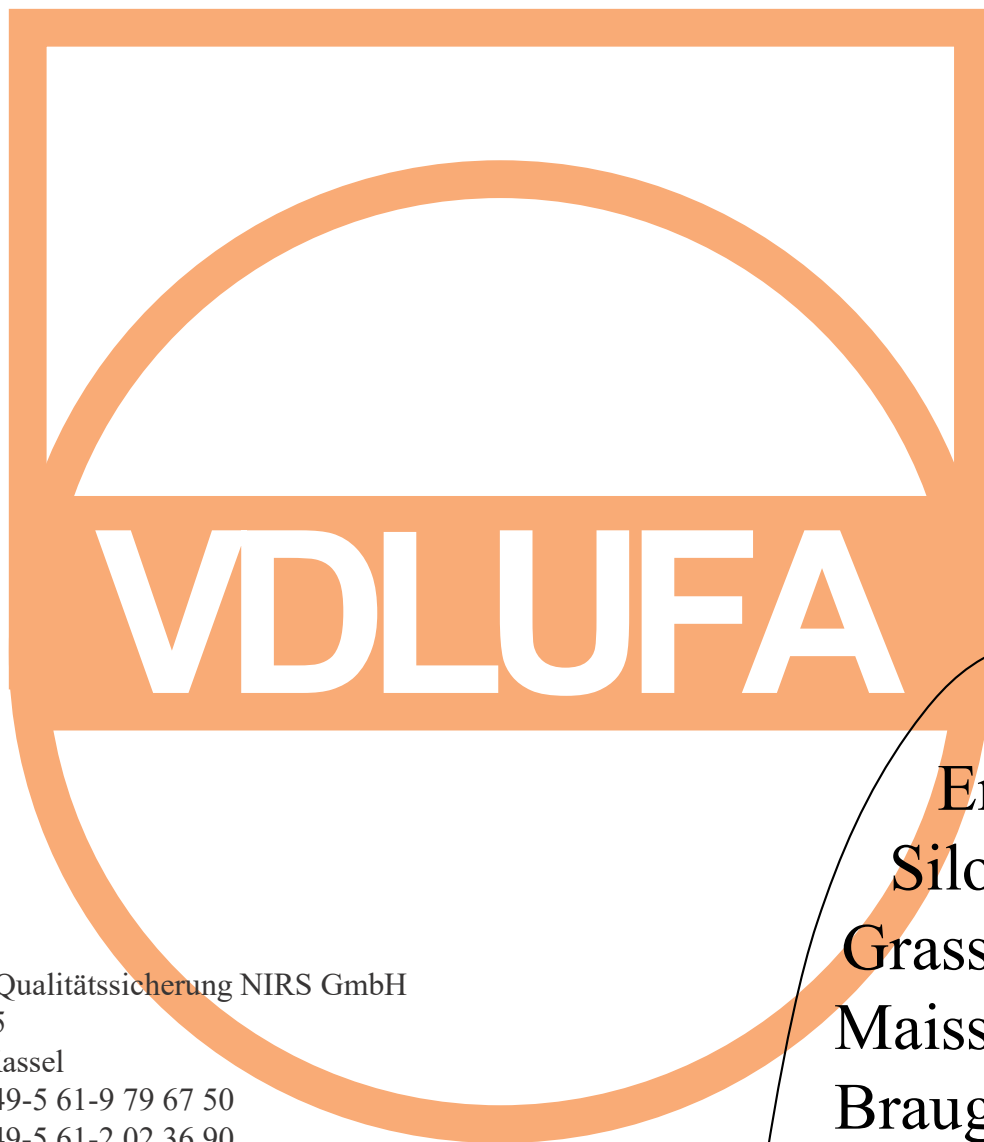


**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2020:  
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2020:***



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 ©2021

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.*

9. März 2021

2. Seite



<b>9 Merkmal / Constituent: Methanertrag / methane</b>	<b>52</b>
9.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	52
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	52
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . . .	55
9.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	59
<b>10 Merkmal / Constituent: CH<sub>4</sub>-Gehalt / CH<sub>4</sub> content</b>	<b>63</b>
10.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	63
10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	63
10.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . . .	66
10.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	70
<b>11 Anhang / Appendix</b>	<b>74</b>
11.1 Trockenmasse / dry matter . . . . .	75
11.1.1 z-Werte / z Scores . . . . .	75
11.1.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	75
11.2 oTS / org. dry matter . . . . .	78
11.2.1 z-Werte / z Scores . . . . .	78
11.2.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	78
11.3 Rohasche / crude ash . . . . .	81
11.3.1 z-Werte / z Scores . . . . .	81
11.3.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	81
11.4 Biogasertrag / biogas yield . . . . .	84
11.4.1 z-Werte / z Scores . . . . .	84
11.4.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	84
11.5 Methanertrag / methane . . . . .	87
11.5.1 z-Werte / z Scores . . . . .	87
11.5.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	87
11.6 CH <sub>4</sub> -Gehalt / CH <sub>4</sub> content . . . . .	90
11.6.1 z-Werte / z Scores . . . . .	90
11.6.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	90

## 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 (-grenze) <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>
$\Delta$	Differenz <i>difference</i>

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Cellulose, Fermentergülle, Grünmaterial (Hirse), Mischung, Maissilage

	Maissilage	Hirse	Mischung	Cellulose	Fermenter-Gülle	
					20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter						
[%]	30.32	29.41	94.28	95.12	9.37	
oTS / org. dry matter						
[% FM]	29.08	27.94	88.02	95.07	6.16	
Rohasche / crude ash						
[% TM]	3.96	5.01	6.89	0.06	34.30	
Biogasertrag / biogas yield						
[Nl je kg oTS]	700	609	703	745	13	60
Methanertrag / methane						
[Nl je kg oTS]	381	324	401	376	8	34
CH4-Gehalt / CH4 content						
[%]	54.46	53.88	56.45	50.50	53.26	54.92

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. der angegebene CH<sub>4</sub>-Anteil ist nicht notwendigerweise = Methanertrag / Biogasertrag \* 100.

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

Cellulose/cellulose: stöchiometrische Berechnungen/*stoichiometric calculations*

Die stöchiometrische Berechnung ergibt 745 Normliter Biogasertrag und 373 Normliter Methanertrag je kg oTS (VDI 4630).

*The stoichiometric calculation results in 745 Nl biogas yield and 373 Nl methan yield per kg VS (VDI 4630).*

Versand / Distribution : Maissilage und Hirse (frisch), die Mischung und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Güllerest (flüssig und gekühlt))

*corn silage and sorghum (fresh), mixture and microcrystalline cellulose (dry), residual gas sample (separated fermentation residue (liquid and cooled))*



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 2019).**

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.
  - 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 (2019): Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielräumen (ASR) und extrapolierten Analysenspielräumen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA. Version 12 (2019). Verfügbar unter: <http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Fachgruppen/FG6/>

ASR\_Version\_10\_2016\_Homepage.pdf (abgerufen  
am 1.6.2019).

### 3 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test

Zur Berechnung der z-Werte wurde die folgenden Vergleichbarkeiten herangezogen. Als Grenzwerte gelten bei der Laborbeurteilung für bestanden:

$$-2 \leq z - Wert \leq 2$$

*For calculation of the z scores the following reproducibilities were used. The limits for a successful participation in the proficiency test is:*

$$-2 \leq zscore \leq 2$$

Pos.	Merkmal Constituent	$s_R$	Einheit Unit	Quelle Source
3	Rohasche / crude ash Probe Maissilage, Hirse, Mischung Probe F-Gülle 20 °C	0.25 1	% TM % TM	ASR
4	Biogasertrag / biogas yield Probe Maissilage, Hirse, Mischung Probe Cellulose Probe F-Gülle 20 °C Probe F-Gülle 37 °C	55 37.25 12 25	Nl je kg oTS Nl je kg oTS Nl je kg oTS Nl je kg oTS	VDLUFA MB VII 4.1.1/4.1.2
5	Methanertrag / methane Probe Maissilage, Hirse, Mischung Probe Cellulose Probe F-Gülle 20 °C Probe F-Gülle 37 °C	33 18.8 7 17	Nl je kg oTS Nl je kg oTS Nl je kg oTS Nl je kg oTS	VDLUFA MB VII 4.1.1/4.1.2
6	CH4-Gehalt / CH4 content Probe Maissilage, Hirse, Mischung, Cellulose	3	%	VDLUFA MB VII 4.1.1

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleichbarkeit, wie sie in diesem Ringversuch bestimmt worden ist, herangezogen.

*In case of no entry in the above table for a constituent for calculation of the z scores the reproducibility as determined in this ring test was used.*