Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

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

VDLUFA

Raps
Erbsen
Silomais
Grassilage
Maissilage
Braugerste
Backweizen

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

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.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungen / Abbreviations 4

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test 5

3 Laborbeurteilung nach DIN ISO 13528 / Proficiency test according to DIN ISO 13528 11

3.1 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test 11

3.2 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test 12

3.3 Einzelne Merkmale / Constituents 14

4 Ringversuchsauswertung nach ISO 5725 / Ringtest evaluation according to ISO 5725 39

4.1 Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter 39

4.2 Merkmal / Constituent: oTS / org. dry matter . . . 46

4.3 Merkmal / Constituent: Rohasche / crude ash . . . 53

4.4 Merkmal / Constituent: Biogasertrag / biogas yield 60

4.5 Merkmal / Constituent: Methanertrag / methane yield 68

4.6 Merkmal / Constituent: CH4-Gehalt / CH4 content 76

4.7 Merkmal / Constituent: FOS/TAC / VOA/TAC 1 . . 84

4.8 Merkmal / Constituent: FOS/TAC / VOA/TAC 2 . . 90

4.9 Zusammenfassung der Ausreißer / Summary of Outliers 97

5 Robuste Auswertung nach ISO 13528 vs. ISO 5725 / Robust results according to ISO 13528 vs. ISO 5725 98

6 Anhang / Appendix 103

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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 (-sgrenze) *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*

VDLUFA

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: mikrokristaliine Cellulose, Fermentergülle, Silage

	Maissilage	Miscanthussilage	Mischprobe	Cellulose	Gärrest 20 °C	Gärrest 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 [Nl je kg oTS]	690	635	698	745	12	49
Methanertrag / methane [Nl 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. 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 ergibt 745 Normliter Bio-

VDLUFA

gasertrag 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 : Silage (frisch), Mischprobe (pelletiert), Cellulose (mikrokristalin), die Fermentergülle (flüssig, ohne Separation, gekühlt)

silage (fresh), compound feed and microcrystal- line cellulose (dry), 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	MB VII 4.1.1/4.1.2
CH4-Gehalt / CH4 content	MB VII 4.1.1
FOS/TAC / VOA/TAC 1	ortsüblich *local custom*
FOS/TAC / VOA/TAC 2	ohne Filtration oder zentrifugieren *without fltration or centrifugation*

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 2021-Januar 2022

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
Atres, München
B3, Bornim

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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 Herseld
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
CH4-Gehalt / CH4 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

VDLUFA

(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 Konventionsmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die **z-Werte** wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzegrenzen 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.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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* $m \pm 2 * s_R$ *and* $x_a \pm 2 * s_R$*, if the samples were asigned 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. Pritcharrd: 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

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

3 Laborbeurteilung nach DIN ISO 13528 / Proficiency test according to DIN ISO 13528

3.1 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:

$$-2 <= z - Wert <= 2$$

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

$$-2 <= zscore <= 2$$

Pos.	Merkmal Constituent	s_R	Einheit Unit	Quelle Source
3	Rohasche / crude ash			ASR
	Probe Maissilage, Miscanthussilage, Mischprobe	0.25	% TM	
	Probe Gärrest 20 °C	1.00	% TM	
4	Biogasertrag / biogas yield			MB VII 4.1.1/4.1.2
	Probe Maissilage, Miscanthussilage, Mischprobe	50.00	Nl je kg oTS	
	Probe Cellulose	30.00	Nl je kg oTS	
	Probe Gärrest 20 °C	12.00	Nl je kg oTS	
	Probe Gärrest 37 °C	25.00	Nl je kg oTS	
5	Methanertrag / methane yield			MB VII 4.1.1/4.1.2
	Probe Maissilage, Miscanthussilage, Mischprobe	33.00	Nl je kg oTS	
	Probe Cellulose	16.00	Nl je kg oTS	
	Probe Gärrest 20 °C	7.00	Nl je kg oTS	
	Probe Gärrest 37 °C	17.00	Nl je kg oTS	
6	CH4-Gehalt / CH4 content			MB VII 4.1.1
	Probe Maissilage, Miscanthussilage, Mischprobe, Cellulose	3.00	%	

Die Grenzen für Biogas- und Methanertrag wurden in 2019 gegenüber VDLUFA 4.1.1 verschärft. Dies ist im Einladungsschreiben zu diesem Ringversuch auch so klargestellt worden.

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleich-

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

barkeit, 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.

3.2 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test

Die Beurteilung in der folgenden Tabelle, ob für eine Probe und ein Merkmal der Ringversuch bestanden wurde, richtet sich nach den Kriterien zum z-Wert im vorigen Abschnitt.

The criterium in the next table whether a lab was successful for a single sample was given in the previous section.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA