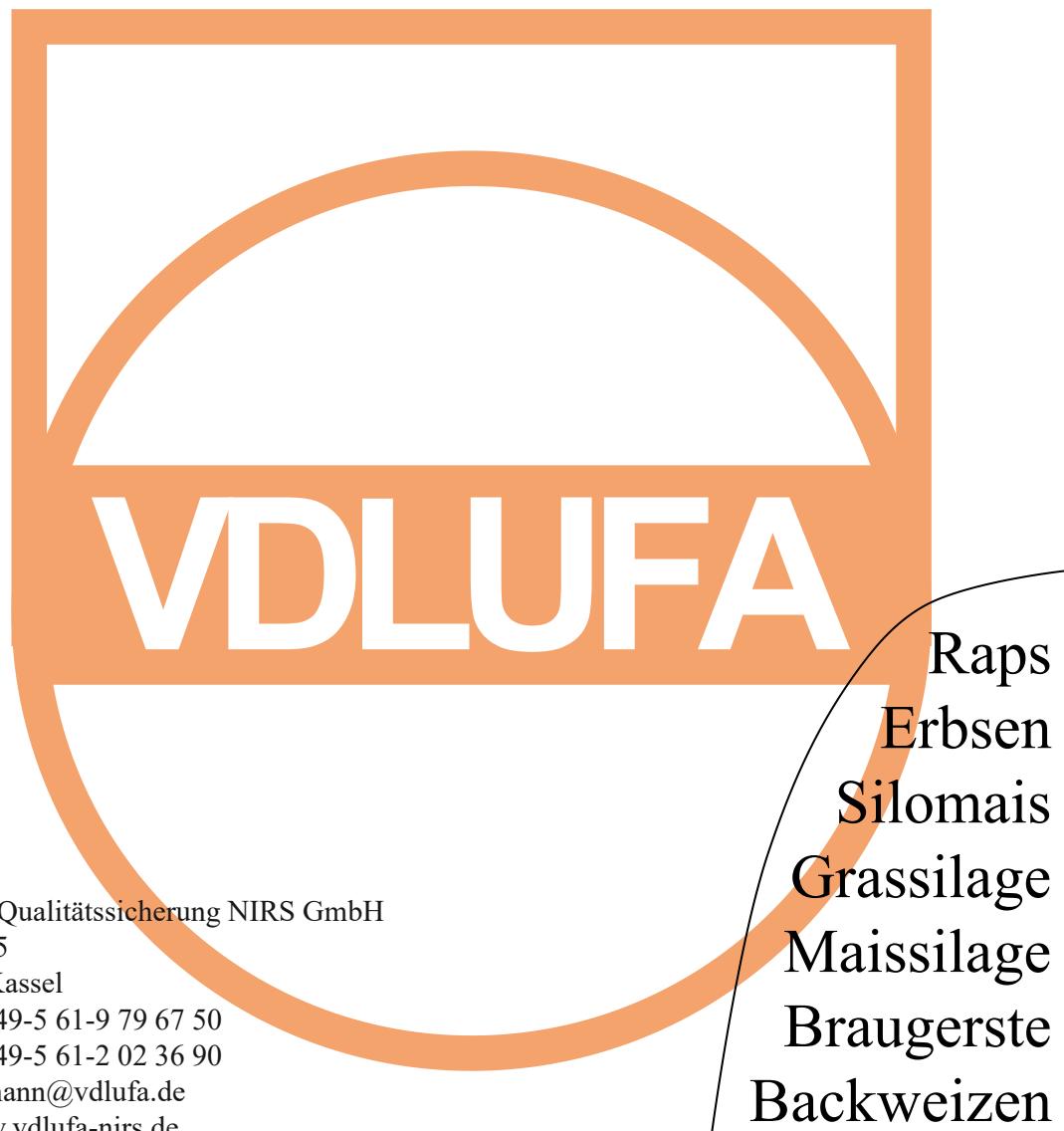


Qualitätssicherung für  
die NIRS/NIT-Analytik

**VDLUFA**



**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017:**  
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2017:*



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>

**Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch**

*For internal use of proficiency test biogas participants only*

Copyright ©2018

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.*

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Abkürzungen / Abbreviations</b>	<b>5</b>
<b>2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test</b>	<b>6</b>
<b>3 Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter</b>	<b>11</b>
3.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	11
3.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	11
3.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	14
3.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	17
<b>4 Merkmal / Constituent: oTS / org. dry matter</b>	<b>20</b>
4.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	20
4.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	20
4.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	23
4.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	26
<b>5 Merkmal / Constituent: Rohasche / crude ash</b>	<b>29</b>
5.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	29
5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	29
5.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	32
5.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	35
<b>6 Merkmal / Constituent: Biogasertrag / biogas yield</b>	<b>38</b>
6.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	38
6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	38
6.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	41
6.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	44
<b>7 Merkmal / Constituent: Methanertrag / methane</b>	<b>48</b>
7.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	48
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	48
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	51

7.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	54
<b>8</b>	<b>Merkmal / Constituent: CH4-Gehalt / CH4 content</b>	<b>58</b>
8.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	58
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	58
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	61
8.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	64
<b>9</b>	<b>Anhang / Appendix</b>	<b>68</b>
9.1	Trockenmasse / dry matter . . . . .	69
9.1.1	z-Werte / z Scores . . . . .	69
9.1.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	69
9.2	oTS / org. dry matter . . . . .	72
9.2.1	z-Werte / z Scores . . . . .	72
9.2.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	72
9.3	Rohasche / crude ash . . . . .	75
9.3.1	z-Werte / z Scores . . . . .	75
9.3.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	75
9.4	Biogasertrag / biogas yield . . . . .	78
9.4.1	z-Werte / z Scores . . . . .	78
9.4.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	78
9.5	Methanertrag / methane . . . . .	81
9.5.1	z-Werte / z Scores . . . . .	81
9.5.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	81
9.6	CH4-Gehalt / CH4 content . . . . .	84
9.6.1	z-Werte / z Scores . . . . .	84
9.6.2	Einzelwerte / Single Values . . . . .	84

## 1 Abkürzungen / Abbreviations

$CV_r$	Wiederholvariationskoefizient <i>Coefficient of variation for repeatability</i>
$CV_R$	Vergleichsvariationskoefizient <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"</i> , (s. chap. 2)
$\Delta$	Differenz <i>difference</i>

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

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

	Mais-silage maize silage	Durchw. Silphie cup plant	Künstl. Probe artificial cellulose sample	Cellulose	Fermentergülle fermenter broth	20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter							
oTS / org. dry matter	[%]	40.89	23.12	91.10	95.66	4.95	
Rohasche / crude ash	[% TM]	96.80	91.27	96.41	99.72	70.93	
Biogasertrag / biogas yield	[Nm³ je kg oTS]	681	459	716	745	14	89
Methanertrag / methane	[Nm³ je kg oTS]	365	247	361	376	9	55
CH4-Gehalt / CH4 content	[%]	54.18	56.15	50.40	50.50	58.61	60.60

Die "Künstliche Probe" wurde in Anlehnung an Engler (2015) aber mit anderen Massenanteilen hergestellt.

Die stöchiometrische Berechnung ergab 778 Normlitter Biogasertrag und 395 Normliter Methanertrag. Davon wurden für den Sollwert nach VDI 4630 10% abgezogen.

*The "artificial sample" was mixed according to Engler (2015) using slightly different mass fractions.*

*The stoichiometric calculation results in 778 l biogas yield and 392 l methan yield. Of these 10% were deducted according to VDI 4630 to yield the "true value" for the artificial sample.*

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

Künstliche Probe/artificial sample und Cellulose/cellulose: stöchiometrische Berechnungen/stoichiometric calculations (VDI 4630)

Die stöchiometrische Berechnung ergab 778 Normlitter Biogasertrag und 395 Normliter Methanertrag. Davon wurden für den Sollwert nach VDI 4630 10% abgezogen.

*The stoichiometric calculation results in 778 l biogas yield*

*and 392 l methan yield. Of these 10% were deducted according to VDI 4630 to yield the "true value" for the artificial sample.*

Versand / Distribution : Maissilage und Silage aus Durchwachsener Silphie (frisch), künstl. Probe und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Gällerest (flüssig und gekühlt))  
*corn silage (fresh), cup plant silage (fresh), artificial sample, microcrystalline cellulose (dry), residual gas sample (separated fermentation residue (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 / Proficiency test : mit 3 Wiederholungen je Labor  
with 3 repeats per laboratory

Organisation : VDLUFA NIRS GmbH, Kassel und KTB e.V., Darmstadt

Zeitraum / Time frame : Oktober 2017-Januar 2018

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

Atres, München  
BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam  
Bonalytic GmbH, Troisdorf  
BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH, Nordhausen  
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig  
Eurofins Umwelt Ost GmbH, Jena  
Fachhochschule Münster, Steinfurt  
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen  
ISF GmbH, Wahlstedt  
LAZBW, Aulendorf  
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam  
LfL Bayern, ILT, Freising  
MT Energie Service GmbH, Zeven  
OWS nv, Gent, BE  
Poznan University, Poznan, PL  
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf  
Technische Universität München, Garching  
Universität Hohenheim (340b), Hohenheim  
Universität Hohenheim (740), Hohenheim

Universität Kiel, ILV, Kiel  
Universität Lausanne ELPF, Lausanne, CH  
Weltec Biopower GmbH, Vechta  
Wessling GmbH, Altenberge

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

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.

**Entsprechend den Empfehlungen der "VDLUFA FG Futtermittel" werden C-Ausreißer nicht aus der Auswertung eliminiert (VDLUFA 2015).**

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 Konventionalmethoden) 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 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.

Engler, N. (2015): Spurenelementkonzentrationen und biologische Aktivität in NaWaRo-Biogasfermentern. Dissertation Uni Rostock.

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), 2006: VDI-Richtlinie 4630 – Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. VDI, April 2006

VDLUFA (2011): VDLUFA 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](https://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf)