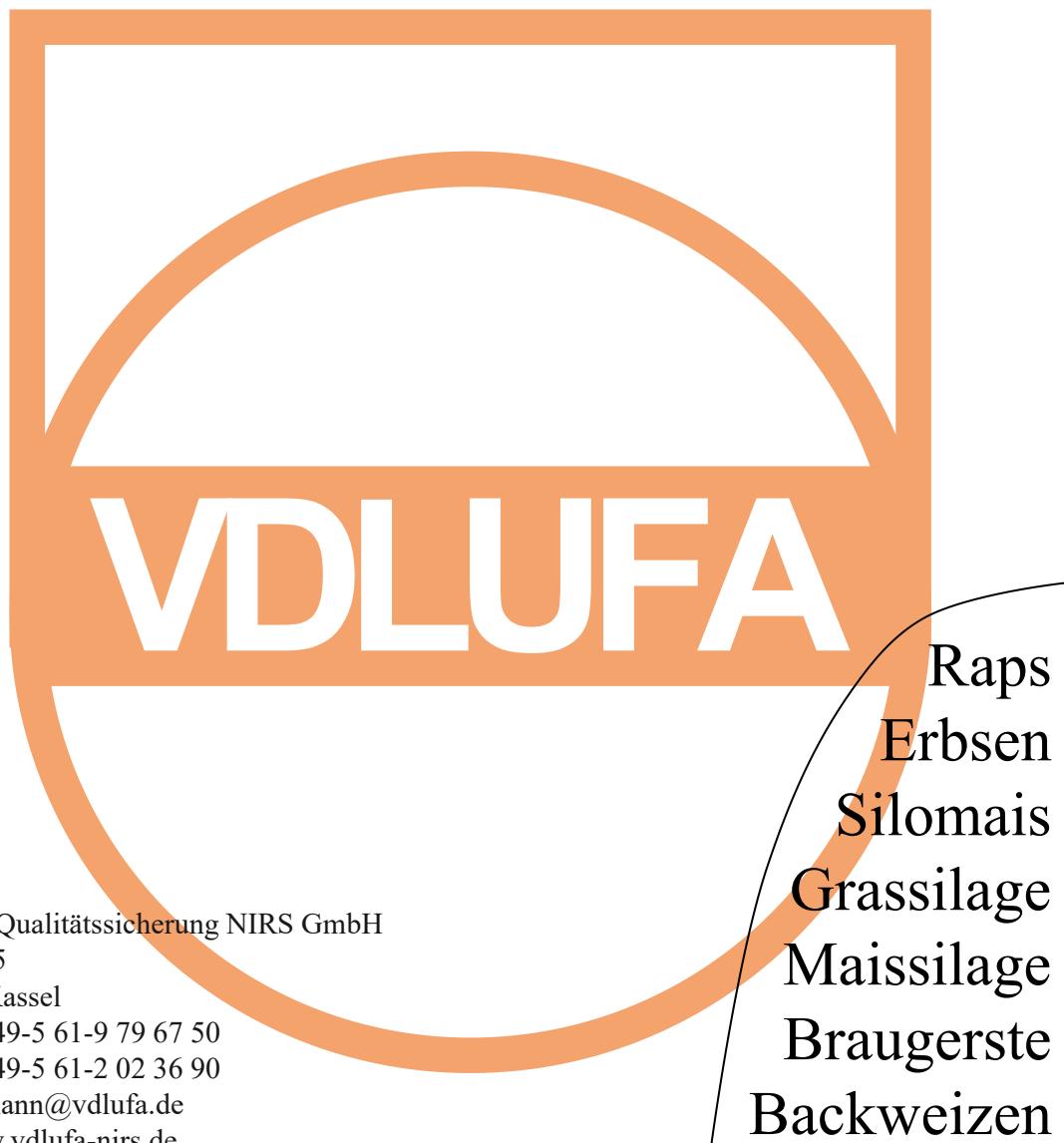


Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA



Auswertung Ktbl-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2019:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2019:



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 ©2020

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

1 Abkürzungen / Abbreviations	5
2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	6
3 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test	11
4 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test	12
5 Merkmal / Constituent: Trockenmasse / dry matter	14
5.1 Anmerkungen / Annotations	14
5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	14
5.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	16
5.4 Einzelproben / Single Samples	20
6 Merkmal / Constituent: oTS / org. dry matter	23
6.1 Anmerkungen / Annotations	23
6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	23
6.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	25
6.4 Einzelproben / Single Samples	29
7 Merkmal / Constituent: Rohasche / crude ash	32
7.1 Anmerkungen / Annotations	32
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	32
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	34
7.4 Einzelproben / Single Samples	38
8 Merkmal / Constituent: Biogasertrag / biogas yield	41
8.1 Anmerkungen / Annotations	41
8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	41
8.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	44
8.4 Einzelproben / Single Samples	48

9 Merkmal / Constituent: Methanertrag / methane	52
9.1 Anmerkungen / Annotations	52
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	52
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	55
9.4 Einzelproben / Single Samples	59
10 Merkmal / Constituent: CH4-Gehalt / CH4 content	63
10.1 Anmerkungen / Annotations	63
10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	63
10.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	66
10.4 Einzelproben / Single Samples	70
11 Anhang / Appendix	74
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	83
11.4.1 z-Werte / z Scores	83
11.4.2 Einzelwerte / Single Values	83
11.5 Methanertrag / methane	86
11.5.1 z-Werte / z Scores	86
11.5.2 Einzelwerte / Single Values	86
11.6 CH4-Gehalt / CH4 content	89
11.6.1 z-Werte / z Scores	89
11.6.2 Einzelwerte / Single Values	89

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)
Δ	Differenz <i>difference</i>

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Cellulose, Fermentergülle, künstl. Probe, Silage

	Mais-silage	Hafer-Erbs.künstl. GPS	künstl. Probe	Cellulose	Fermeneter-Gülle 20 °C	Fermeneter-Gülle 37 °C
Trockenmasse / dry matter						
[%]	33.18	33.02	52.49	96.32	7.92	8.09
oTS / org. dry matter						
[% FM]	31.31	30.75	24.89	96.26	5.58	5.80
Rohasche / crude ash						
[% TM]	5.11	7.20	52.30	0.06	29.49	28.28
Biogasertrag / biogas yield						
[NL je kg oTS]	676	607	498	745	19	131
Methanertrag / methane						
[NL je kg oTS]	372	345	235	376	12	75
CH4-Gehalt / CH4 content						
[%]	54.45	56.63	46.71	50.50	55.17	56.99

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

künstlicher Probe /*artificial sample*: stöchiometrische Berechnungen/*stoichiometric calculations*

Die künstl. Probe war eine Mischung aus den Bestandteilen Oxalsäure ($C_2H_2O_4$ mit 2 H_2O je Molekül), Di-Natrium-HydrogenPhosphat (Na_2HPO_4 mit 12 H_2O je Molekül) und Cellulose im Verhältnis 1:5:1. Die Berechnung des theoretischen Gasertrags ergibt: 565 Normliter Biogasertrag und 234 Normliter Methanertrag je kg oTS (nach Buxwell, VDI 4630). Dazu 52,8% TM und 24,9% Asche (i.d. FM).

The artificial sample was a mixture of the components oxalic acid ($C_2H_2O_4$ with 2 H_2O), sodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4 with 12 H_2O) and cellulose in the ratio 1:5:1. The stoichiometric calculation results in 565 NL biogas yield and 234 NL methan yield per kg VS (accord. to Buxwell, VDI 4630). In addition 52,8% dry matter and 24,9% crude ash (as-is).

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 Hafer-Erbsen-GPS (frisch), eine künstliche Probe und Cellulose (trocken), Restgasprobe (separierter Gärrest (flüssig und gekühlt))

corn silage and oat peas whole crop silage (fresh), an artificial sample and microcrystalline cellulose (dry), residual gas sample (separated fermentation residue (liquid and cooled))

Methoden / Methods :	Trockenmasse / dry matter	VDLUFA MB III 3.1
	Rohasche / crude ash	VDLUFA MB III 8.1
	Biogasausbeute / gas yield	VDLUFA MB VII 4.1.1
	Methanausbeute / methane yield	VDLUFA MB VII 4.1.1
	Restgasbestimmung / residual gas	VDLUFA MB VII 4.1.2
	CH4-Gehalt / methane content	VDLUFA MB VII 4.1.1

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 2019-Januar 2020

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
Atres, München
BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam
Bonalytic GmbH, Troisdorf
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Fachhochschule Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
ISF GmbH, Wahlstedt
LAZBW, Aulendorf
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LfL Bayern, ILT, Freising
LUFA Nord-West, Oldenburg
POLBIOTECH LABORATORIUM Sp. z o.o., Poznan, PL
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
TLLLR, Jena
Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
Universität Kiel, ILV, Kiel

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.

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 (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquête". <https://www.vdlufa.de>

//www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/
Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel
Enquete_Stand2015.pdf

VDLUFA (2019): Restgasbestimmung, Methode 4.1.2 Me-
thodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darm-
stadt.

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:

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

$$-2 \leq z\text{-Wert} / z\text{ score} \leq 2$$

Pos.	Merkmal Constituent	s_R	Einheit Unit	Quelle Source
4	Biogasertrag / biogas yield			VDLUFA MB VII
	Maissilage	55	Nl je kg oTS	4.1.1/4.1.2
	Hafer-Erbs.-GPS	55	Nl je kg oTS	
	künstl. Probe	200	Nl je kg oTS	
	Cellulose	37.25	Nl je kg oTS	
	F-Gülle 20 °C	12	Nl je kg oTS	
	F-Gülle 37 °C	25	Nl je kg oTS	
5	Methanertrag / methane			VDLUFA MB VII
	Maissilage	33	Nl je kg oTS	4.1.1/4.1.2
	Hafer-Erbs.-GPS	33	Nl je kg oTS	
	künstl. Probe	100	Nl je kg oTS	
	Cellulose	18.8	Nl je kg oTS	
	F-Gülle 20 °C	7	Nl je kg oTS	
	F-Gülle 37 °C	17	Nl je kg oTS	
6	CH4-Gehalt / CH4 content			VDLUFA MB VII
	Maissilage	3	%	4.1.1
	Hafer-Erbs.-GPS	3	%	
	künstl. Probe	10	%	
	Cellulose	3	%	

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleichbarkeit, wie sie in 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.