

Qualitätssicherung für
die NIRS-Analytik

VDLUFA

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2023:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2023:



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 ©2024

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.

23. April 2024

2. Seite

VDLUFAVDLUF

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 (-sgrenze) <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>
Δ	Differenz <i>difference</i>

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 7 Proben/Samples: Fermentergülle, Gülle, mikrokristalline Cellulose, Silage

	Mais- silage	Stroh- pellets	Misch- probe	Cellu- lose	Rinder- gülle	Gärrest 20 °C	37 °C
Trockenmasse / dry matter [%]	35,70	91,03	90,49	94,81	7,51	5,00	
oTS / org. dry matter [% FM]	34,36	85,25	85,26	94,81	5,58	3,50	
Rohasche / crude ash [% DM]	3,67	6,55	5,64	0,05	24,77	30,08	
Biogasertrag / biogas yield [Nl je kg oTS]	696	549	704	729	403	30	96
Methanertrag / methane yield [Nl je kg oTS]	377	291	384	368	259	13	51
CH4-Gehalt / CH4 content [%]	54,58	54,96	56,15	50,50	63,41	53,59	53,64
FOS/TAC / VOA/TAC []						0,20	

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. $ADF_{om} < ADF$ oder $CH_4\text{-Gehalt} = \text{Methan-Ertrag}/\text{Biogas-Ertrag}$ - 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. $ADF_{om} < ADF$ or methane content = methane yield / biogas yield - might not been fulfilled.

”wahrer Wert”/ ”True value” : Cellulose/cellulose: stöchiometrische Berechnungen / stoichiometric calculations

Die stöchiometrische Berechnung und die Auswertungen der vergangenen Ringversuche ergeben 729 Normliter Biogasertrag und 368 Normliter Methanertrag je kg oTS (VDI 4630

und Beschluss AK AGRU im KTBL vom 26.07.2022).

The stoichiometric calculation and previous report from proficiency test result in 729 Nl biogas yield and 368 Nl methane yield per kg VS (VDI 4630 and AG AGRU KTBL as of 21.07.2022).

Versand / *Distribution* : Silage (frisch), Schlempe und Mischprobe (pelletiert), Cellulose (mikrokristalin), die Rinder- und Fermentergülle (flüssig, ohne Separation, gekühlt)

silage (fresh), distillers grains, compound feed and microcrystalline cellulose (dry), cattle manure and 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 yield*

MB VII 4.1.1/4.1.2

CH₄-Gehalt / *CH₄ content*

MB VII 4.1.1

FOS/TAC / *VOA/TAC*

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 2022-Januar 2023

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt

Atres, München

BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam

Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig

EGK, Krefeld
Eurofins Umwelt Ost GmbH, Jena
FH Flensburg, Flensburg
FH Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
HAWK, Göttingen
Hitachi Zosen Inova Schmack GmbH, Schwandorf
ISF GmbH, Wahlstedt
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LUFA Nord-West, Oldenburg
MT Energy Service GmbH, Zeven
PolBioTech, Poznan, PL
Uni Rostock, Rostock
Universität Hohenheim (340), Stuttgart-Hohenheim
Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
Wessling GmbH, Oppin
ZHAW, Wädenswil, 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	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 2015).

Terminologie / *Terminology* : Gemäß ISO 5725 werden Einzelwerte als **Ausreißer** bestimmt, die nicht zu den übrigen Werten dieses Labors passen (Typ A).

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 $m \pm 2.0 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2.0 * s_R$, 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 (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquete". https://www.vdlufa.de/wp-content/uploads/2021/05/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf (abgerufen am 08.03.2024)

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/wp-content/uploads/2023/01/ASR-eASR-Version-13_2022.pdf(abgerufen am 08.03.2024)

VDL  **FAVDL**  **FAVDL**  **FAVDL**  **FAVDL**  **FA**