

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2015:
Report KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2015:
Fettsäuren / Fatty acids**



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 Ring-
versuch**

Copyright ©2016

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 schrift-
liche Genehmigung untersagt.

25. November 2016

2. Seite

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungen / Abbreviations	6
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	7
3	Merkmal/Constituent: C2	10
3.1	Anmerkungen / Annotations	10
3.2	Ergebnisse / Report	10
3.2.1	Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	10
3.2.2	Grafische Darstellungen / Graphics	12
3.2.3	Einzelproben / Single samples	16
4	Merkmal/Constituents: C3	19
4.1	Anmerkungen / Annotations	19
4.2	Ergebnisse / Report	19
4.2.1	Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	19
4.2.2	Grafische Darstellungen / Graphics	21
4.2.3	Einzelproben / Single samples	25
5	Merkmal/Constituents: Iso-C4	28
5.1	Anmerkungen / Annotations	28
5.2	Ergebnisse / Report	28
5.2.1	Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	28
5.2.2	Grafische Darstellungen / Graphics	30
5.2.3	Einzelproben / Single samples	34
6	Merkmal/Constituents: C4	37
6.1	Anmerkungen / Annotations	37
6.2	Ergebnisse / Report	37
6.2.1	Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	37
6.2.2	Grafische Darstellungen / Graphics	39
6.2.3	Einzelproben / Single samples	43

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 (-grenze) 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

ISF, Wahlstedt
LA Agrartechnik, Stuttgart-Hohenheim
LAZBW, Aulendorf
LfL Bayern, Freising
LHL Eichhof, Bad Hersfeld
LUFA Nord-West, Oldenburg
MT-Energie, Zeven
OWS, Gent, B
Schmack Biogas, Schwandorf

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

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 laborin-
terne 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 Be-
rechnung berücksichtigt.

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnun-
gen aus der Auswertung herausgenommen.

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 em-
pirischen Verteilung verglichen. Streng genommen gilt die
HORRAT-Zahl nur für chemisch eindeutig definierte Para-
meter (d.h. nicht für Konventionenmethoden) und auch nicht
bei Mengenbestandteilen.

Die z-Scores wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die To-
leranzgrenzen 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 out-
liers, 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.

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report.

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.

VDLUFA (2011): VDLUFA Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.