

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2015:  
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2015:  
Rohnährstoffe / ingredients**



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 ©2017

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.

1. Juni 2017

2. Seite

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abkürzungen / Abbreviations</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Merkmal / Constituent: Trockenmasse</b>	<b>11</b>
3.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	11
3.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	11
3.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	13
3.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Merkmal / Constituent: Rohasche</b>	<b>18</b>
4.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	18
4.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	18
4.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	20
4.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Merkmal / Constituent: Rohprotein</b>	<b>25</b>
5.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	25
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	25
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	28
5.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	31
<b>6</b>	<b>Merkmal / Constituent: Rohfaser</b>	<b>33</b>
6.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	33
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	33
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	36
6.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	39

<b>7</b>	<b>Merkmal / Constituent: Rohfett</b>	<b>41</b>
7.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	41
7.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	41
7.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	44
7.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	47
<b>8</b>	<b>Merkmal / Constituent: Rohstärke</b>	<b>49</b>
8.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	49
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	49
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	51
8.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	54
<b>9</b>	<b>Merkmal / Constituent: aNDFom</b>	<b>56</b>
9.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	56
9.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	56
9.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	59
9.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	62
<b>10</b>	<b>Merkmal / Constituent: ADFom</b>	<b>64</b>
10.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	64
10.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	64
10.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	66
10.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	69
<b>11</b>	<b>Merkmal / Constituent: ADL</b>	<b>71</b>
11.1	Anmerkungen / Annotations . . . . .	71
11.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	71
11.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	73
11.4	Einzelproben / Single Samples . . . . .	76

<b>12 Merkmal / Constituent: Elos</b>	<b>78</b>
12.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	78
12.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	78
12.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	81
12.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	84
<b>13 Merkmal / Constituent: Eulos</b>	<b>86</b>
13.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	86
13.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	86
13.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725) . . . . .	88
13.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	91
<b>14 Anhang / Appendix</b>	<b>93</b>
14.1 Trockenmasse . . . . .	94
14.1.1 z-Werte / z Scores . . . . .	94
14.1.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	94
14.2 Rohasche . . . . .	95
14.2.1 z-Werte / z Scores . . . . .	95
14.2.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	95
14.3 Rohprotein . . . . .	97
14.3.1 z-Werte / z Scores . . . . .	97
14.3.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	97
14.4 Rohfaser . . . . .	99
14.4.1 z-Werte / z Scores . . . . .	99
14.4.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	99
14.5 Rohfett . . . . .	100
14.5.1 z-Werte / z Scores . . . . .	100
14.5.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	100
14.6 Rohstärke . . . . .	101
14.6.1 z-Werte / z Scores . . . . .	101

14.6.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	101
14.7 aNDFom . . . . .	102
14.7.1 z-Werte / z Scores . . . . .	102
14.7.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	102
14.8 ADFom . . . . .	103
14.8.1 z-Werte / z Scores . . . . .	103
14.8.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	103
14.9 ADL . . . . .	104
14.9.1 z-Werte / z Scores . . . . .	104
14.9.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	104
14.10Elos . . . . .	105
14.10.1 z-Werte / z Scores . . . . .	105
14.10.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	105
14.11Eulos . . . . .	106
14.11.1 z-Werte / z Scores . . . . .	106
14.11.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	106

## 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)
$\Delta$	Differenz difference

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 2 Proben/Samples: Maissilage

Maissilage Maissilage 2

Trockenmasse	[%]	33.25	34.76
Rohasche	[% TM]	4.10	4.49
Rohprotein	[% TM]	7.01	7.26
Rohfaser	[% TM]	20.24	18.00
Rohfett	[% TM]	3.53	3.30
Rohstärke	[% TM]	34.48	35.86
aNDFom	[% TM]	39.09	36.57
ADFom	[% TM]	23.12	20.73
ADL	[% TM]	2.36	2.29
Elos	[% TM]	69.53	72.30
Eulos	[% TM]	35.31	33.60

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

Versand / Distribution : Maissilage frisch  
maize silage fresh

Methoden / Methods : (Kodiert mit 100er-Ziffern, encoded with leading 100 numbers)

alle Merkmale	VDLUFA MB Bd. 3	(1-99)
alle Merkmale	NIRS-Messungen	(100er Nummern)

Ringversuch / PT : mit 3 Wiederholungen je Labor  
with 3 repeats per laboratory

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

Zeitraum / Time frame : Oktober 2015-Januar 2016

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

ATB, Potsdam  
 Atres, München  
 BOKU, Wien, A  
 Food, Jena  
 ISF, Wahlstedt  
 JLL Südzucker, Rain  
 LfULG, Nossen  
 LHL, Kassel



LUFA Nord-West, Oldenburg  
UNI Hohenheim, Stuttgart

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.

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnungen 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 empirischen Verteilung verglichen. Streng genommen gilt die HORRAT-Zahl nur für chemisch eindeutig definierte Parameter (d.h. nicht für Konventionenmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Scores 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 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.

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.