

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016:
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

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	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	10
3.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	12
3.4	Einzelproben / Single Samples	15
4	Merkmal / Constituent: C3	18
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
5	Merkmal / Constituent: Iso-C4	26
5.1	Anmerkungen / Annotations	26
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	26
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	28
5.4	Einzelproben / Single Samples	31
6	Merkmal / Constituent: C4	33
6.1	Anmerkungen / Annotations	33
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	33
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	35
6.4	Einzelproben / Single Samples	38

11.3.1	z-Werte / z Scores	64
11.3.2	Einzelwerte / Single Values	64
11.4	C4	65
11.4.1	z-Werte / z Scores	65
11.4.2	Einzelwerte / Single Values	65
11.5	Iso-C5	66
11.5.1	z-Werte / z Scores	66
11.5.2	Einzelwerte / Single Values	66
11.6	Milchsäure/lactic acid	67
11.6.1	z-Werte / z Scores	67
11.6.2	Einzelwerte / Single Values	67
11.7	Ethanol	68
11.7.1	z-Werte / z Scores	68
11.7.2	Einzelwerte / Single Values	68

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

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 5 Proben/Samples: Gärrest, Maissilage

		Maissilage	Gärrest Start	gespickter Gärrest	Gärrest C nach 20 °C	Gärrest nach 37 °C
C2	[mg kg ⁻¹]	5917	232	990	998	33
C3	[mg kg ⁻¹]	168	48	520	28	27
Iso-C4	[mg kg ⁻¹]	23	7	153	10	10
C4	[mg kg ⁻¹]	114	19	95	32	32
Iso-C5	[mg kg ⁻¹]	21	7	101	10	10
Milchsäure/lactic acid	[mg kg ⁻¹]	15876				
Ethanol	[mg kg ⁻¹]	2805				

Versand / Distribution : Maissilage frisch, Kleie und Cellulose trocken, Restgasprobe flüssig und gekühlt
maize silage fresh, bran and cellulose dry, slurry sample for residual gas liquid and cooled

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

Fettsäuren / fatty acids	freie Methodenwahl free choice of method
Ethanol	freie Methodenwahl free choice of method

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

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

Zeitraum : Oktober 2016-Januar 2017

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

ATB, Potsdam
B3, Potsdam
DBFZ, Leipzig
ISF, Wahlstedt
JKI, Braunschweig
LHL Eichhof, Bad Hersfeld
LUFA Nord-West, Oldenburg
MT-Energie, Zeven
Schmack Biogas, Schwandorf

TLL, Jena

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

