

Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016:
Rohnährstoffe**



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	7
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	8
3	Merkmal / Constituent: Trockenmasse	11
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
4	Merkmal / Constituent: Rohasche	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: Rohprotein	25
5.1	Anmerkungen / Annotations	25
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	25
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	27
5.4	Einzelproben / Single Samples	30
6	Merkmal / Constituent: Rohfaser	32
6.1	Anmerkungen / Annotations	32
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	32
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	34
6.4	Einzelproben / Single Samples	37

7 Merkmal / Constituent: Rohfett	39
7.1 Anmerkungen / Annotations	39
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	39
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	41
7.4 Einzelproben / Single Samples	44
8 Merkmal / Constituent: Rohstärke	46
8.1 Anmerkungen / Annotations	46
8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	46
8.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	48
8.4 Einzelproben / Single Samples	51
9 Merkmal / Constituent: Zucker	53
9.1 Anmerkungen / Annotations	53
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	53
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	55
9.4 Einzelproben / Single Samples	58
10 Merkmal / Constituent: aNDFom	60
10.1 Anmerkungen / Annotations	60
10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	60
10.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	62
10.4 Einzelproben / Single Samples	65
11 Merkmal / Constituent: ADFom	67
11.1 Anmerkungen / Annotations	67
11.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	67
11.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	69
11.4 Einzelproben / Single Samples	72

12 Merkmal / Constituent: ADL	74
12.1 Anmerkungen / Annotations	74
12.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	74
12.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	76
12.4 Einzelproben / Single Samples	79
13 Merkmal / Constituent: Elos	81
13.1 Anmerkungen / Annotations	81
13.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	81
13.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	83
13.4 Einzelproben / Single Samples	86
14 Merkmal / Constituent: Eulos	88
14.1 Anmerkungen / Annotations	88
14.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	88
14.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	90
14.4 Einzelproben / Single Samples	93
15 Anhang / Appendix	95
15.1 Trockenmasse	96
15.1.1 z-Werte / z Scores	96
15.1.2 Einzelwerte / Single Values	96
15.2 Rohasche	97
15.2.1 z-Werte / z Scores	97
15.2.2 Einzelwerte / Single Values	97
15.3 Rohprotein	98
15.3.1 z-Werte / z Scores	98
15.3.2 Einzelwerte / Single Values	98
15.4 Rohfaser	99
15.4.1 z-Werte / z Scores	99

15.4.2 Einzelwerte / Single Values	99
15.5 Rohfett	100
15.5.1 z-Werte / z Scores	100
15.5.2 Einzelwerte / Single Values	100
15.6 Rohstärke	101
15.6.1 z-Werte / z Scores	101
15.6.2 Einzelwerte / Single Values	101
15.7 Zucker	102
15.7.1 z-Werte / z Scores	102
15.7.2 Einzelwerte / Single Values	102
15.8 aNDFom	103
15.8.1 z-Werte / z Scores	103
15.8.2 Einzelwerte / Single Values	103
15.9 ADFom	104
15.9.1 z-Werte / z Scores	104
15.9.2 Einzelwerte / Single Values	104
15.10ADL	105
15.10.1 z-Werte / z Scores	105
15.10.2 Einzelwerte / Single Values	105
15.11Elos	106
15.11.1 z-Werte / z Scores	106
15.11.2 Einzelwerte / Single Values	106
15.12Eulos	107
15.12.1 z-Werte / z Scores	107
15.12.2 Einzelwerte / Single Values	107

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 (-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" , (s. chap. 2)</i>
Δ	Differenz <i>difference</i>

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 2 Proben/Samples: Maissilage

Maissilage Maissilage 2

Trockenmasse	[%]	36.66	32.92
Rohasche	[% TM]	3.62	3.67
Rohprotein	[% TM]	7.25	7.09
Rohfaser	[% TM]	17.27	18.02
Rohfett	[% TM]	3.66	3.27
Rohstärke	[% TM]	38.93	35.27
Zucker	[% TM]	0.58	1.92
aNDFom	[% TM]	35.71	36.59
ADFom	[% TM]	20.01	20.67
ADL	[% TM]	1.80	2.24
Elos	[% TM]	72.70	71.04
Eulos	[% TM]	22.58	24.97

"wahrer Wert" : Mittelwert der Analysen, *mean of analyses*

Versand / Distribution : Maissilage frisch, *maize silage fresh*

Methoden / Methods : (Kodiert mit 100er-Ziffern der Laborkodes, *encoded with leading 100 numbers of lab codes*)

alle Merkmale VDLUFA MB Bd. 3 (1-99)
alle Merkmale NIRS-Messungen (200er Nummern)

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
DBFZ, Leipzig
Food, Jena
ISF, Wahlstedt
JKI, Braunschweig
LfL Bayern, Grub
LfULG, Nossen
LHL Eichhof, Bad Hersfeld

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 (Horwitz 1995) 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 Konventionsmethoden) 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 zugeordnet 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 (Horwitz 1995) 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. III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.