

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017:
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 ©2018

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.

9. August 2018

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: Essigsäure / Acetic acid	11
3.1	Anmerkungen / Annotations	11
3.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	11
3.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	13
3.4	Einzelproben / Single Samples	16
4	Merkmal / Constituent: Propionsäure / Propionic acid	19
4.1	Anmerkungen / Annotations	19
4.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	19
4.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	21
4.4	Einzelproben / Single Samples	24
5	Merkmal / Constituent: Iso-Buttersäure / iso butyric acid	27
5.1	Anmerkungen / Annotations	27
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	27
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	29
5.4	Einzelproben / Single Samples	32
6	Merkmal / Constituent: Buttersäure / butyric acid	35
6.1	Anmerkungen / Annotations	35
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	35
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	37
6.4	Einzelproben / Single Samples	40
7	Merkmal / Constituent: Iso-Valeriansure / iso valerian acid	43
7.1	Anmerkungen / Annotations	43

7.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	43
7.3	Methodenbeschreibung / Method Description	45
7.4	Einzelproben / Single Samples	48
8	Merkmal / Constituent: Milchsäure / Lactic acid	51
8.1	Anmerkungen / Annotations	51
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	51
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description	53
8.4	Einzelproben / Single Samples	56
9	Merkmal / Constituent: Ehtanol	57
9.1	Anmerkungen / Annotations	57
9.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	57
9.3	Methodenbeschreibung / Method Description	59
9.4	Einzelproben / Single Samples	62
10	Wiederfindungsraten / Recovery rates	63
10.1	Anmerkungen / Annotations	63
10.2	Ergebnisse / Results	64
11	Anhang / Appendix	67
11.1	Essigsäure / Acetic acid	68
11.1.1	z-Werte / z Scores	68
11.1.2	Einzelwerte / Single Values	68
11.2	Propionsäure / Propionic acid	70
11.2.1	z-Werte / z Scores	70
11.2.2	Einzelwerte / Single Values	70
11.3	Iso-Buttersäure / iso butyric acid	72
11.3.1	z-Werte / z Scores	72
11.3.2	Einzelwerte / Single Values	72
11.4	Buttersäure / butyric acid	74
11.4.1	z-Werte / z Scores	74

11.4.2 Einzelwerte / Single Values	74
11.5 Iso-Valeriansure / iso valerian acid	76
11.5.1 z-Werte / z Scores	76
11.5.2 Einzelwerte / Single Values	76
11.6 Milchsäure / Lactic acid	78
11.6.1 z-Werte / z Scores	78
11.6.2 Einzelwerte / Single Values	78
11.7 Ehtanol	79
11.7.1 z-Werte / z Scores	79
11.7.2 Einzelwerte / Single Values	79

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: Fermentergülle, Silage

	Mais- silage	F-Gülle, nativ	F-Gülle 20°C	F-Gülle 37°C	F-Gülle, gespikt
Essigsäure / Acetic acid [mg kg-1]	5526	219	684	86	1186
Propionsäure / Propionic acid [mg kg-1]	222	26	48	14	692
Iso-Buttersäure / iso butyric acid [mg kg-1]	29	21	16	16	119
Buttersäure / butyric acid [mg kg-1]	33	19	14	15	203
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid [mg kg-1]	32	19	15	16	105
Milchsäure / Lactic acid [mg kg-1]	41820				
Ehtanol [mg kg-1]	2157				

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
Ehtanol	freie Methodenwahl free choice of method

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

Organisation : VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH, Kassel und KT-BL e.V., Darmstadt

Zeitraum : Oktober 2017 - Januar 2018

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

Atres, München
Bonalytic GmbH, Troisdorf

BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH, Nordhausen
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Eurofins Umwelt Ost GmbH, Jena
Fachhochschule Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
Humboldt-Universität, Berlin
IS Forschung GmbH, Wahlstedt
LAZBW, Aulendorf
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
MT Energie Service GmbH, Zeven
OWS nv, Gent, BE
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
Universität Hohenheim (740), Hohenheim
Weltec Biopower GmbH, Vechta
Wessling GmbH, Altenberge

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 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 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.

