

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2018:
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: Essigsäure / Acetic acid	11
3.1	Anmerkungen / Annotations	11
3.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	11
3.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	14
3.4	Einzelproben / Single Samples	17
4	Merkmal / Constituent: Propionsäure / Propionic acid	20
4.1	Anmerkungen / Annotations	20
4.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	20
4.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	23
4.4	Einzelproben / Single Samples	26
5	Merkmal / Constituent: Iso-Buttersäure / iso butyric acid	29
5.1	Anmerkungen / Annotations	29
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	29
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	32
5.4	Einzelproben / Single Samples	35
6	Merkmal / Constituent: Buttersäure / butyric acid	38
6.1	Anmerkungen / Annotations	38
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	38
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	41
6.4	Einzelproben / Single Samples	44
7	Merkmal / Constituent: Iso-Valeriansure / iso valerian acid	47
7.1	Anmerkungen / Annotations	47

7.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	47
7.3	Methodenbeschreibung / Method Description	50
7.4	Einzelproben / Single Samples	53
8	Merkmal / Constituent: Milchsäure / Lactic acid	56
8.1	Anmerkungen / Annotations	56
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	56
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description	59
8.4	Einzelproben / Single Samples	62
9	Merkmal / Constituent: Ethanol	64
9.1	Anmerkungen / Annotations	64
9.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	64
9.3	Methodenbeschreibung / Method Description	67
9.4	Einzelproben / Single Samples	70
10	Wiederfindungsraten / Recovery rates	71
10.1	Anmerkungen / Annotations	71
10.2	Ergebnisse / Results	73
11	Anhang / Appendix	76
11.1	Essigsäure / Acetic acid	77
11.1.1	z-Werte / z Scores	77
11.1.2	Einzelwerte / Single Values	77
11.2	Propionsäure / Propionic acid	79
11.2.1	z-Werte / z Scores	79
11.2.2	Einzelwerte / Single Values	79
11.3	Iso-Buttersäure / iso butyric acid	81
11.3.1	z-Werte / z Scores	81
11.3.2	Einzelwerte / Single Values	81
11.4	Buttersäure / butyric acid	83
11.4.1	z-Werte / z Scores	83

11.4.2 Einzelwerte / Single Values	83
11.5 Iso-Valeriansure / iso valerian acid	85
11.5.1 z-Werte / z Scores	85
11.5.2 Einzelwerte / Single Values	85
11.6 Milchsäure / Lactic acid	87
11.6.1 z-Werte / z Scores	87
11.6.2 Einzelwerte / Single Values	87
11.7 Ethanol	88
11.7.1 z-Werte / z Scores	88
11.7.2 Einzelwerte / Single Values	88

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	Fermenter-nativ	Gülle 20 °C	Gülle 37 °C	gespikt
Essigsäure / Acetic acid [mg kg ⁻¹]	7315	539	241	36	1141
Propionsäure / Propionic acid [mg kg ⁻¹]	159	28	29	15	799
Iso-Buttersäure / iso butyric acid [mg kg ⁻¹]	152	11	14	14	172
Buttersäure / butyric acid [mg kg ⁻¹]	43	14	16	15	134
Iso-Valeriansure / iso valerian acid [mg kg ⁻¹]	41	12	10	8	101
Milchsäure / Lactic acid [mg kg ⁻¹]	25897	14			
Ethanol [mg kg ⁻¹]	2945	56			

Versand / Distribution : Maissilage frisch, Restgasprobe flüssig und gekühlt
maize silage fresh, 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 Qualitätssicherung NIRS GmbH, Kassel und KT-BL e.V., Darmstadt

Zeitraum : Oktober 2017 - Januar 2019

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam

Banalytic GmbH, Troisdorf
BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH, Nordhausen
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Fachhochschule Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
HAWK, Göttingen
ISF GmbH, Wahlstedt
JenaBios GmbH, Jena
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LfL Bayern, ILT, Freising
LUF A Nord-West, Oldenburg
OWS nv, Gent, BE
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
T&B - Die Biogasoptimierer GmbH, Tarp
Universität Hohenheim (340b), Stuttgart-Hohenheim
Universität Rostock, Rostock

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

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.

