

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2019:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2019:
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 Ringversuch

For internal use of proficiency test biogas participants only

Copyright ©2020

VDLUFAs 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 schriftliche Genehmigung untersagt.

All rights reserved. Duplicating, processing or distribution of this document or parts of it is without written permission prohibited.

5. Mai 2020

2. Seite

VDLUFAs Qualitätssicherung NIRS GmbH, Teichstr. 35, D-34130 Kassel
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungen / Abbreviations	6
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	7
3	Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test	11
4	Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test	12
5	Merkmal / Constituent: Essigsäure / acetic acid	14
5.1	Anmerkungen / Annotations	14
5.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	14
5.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	17
5.4	Einzelproben / Single Samples	21
6	Merkmal / Constituent: Propionsäure / propionic acid	25
6.1	Anmerkungen / Annotations	25
6.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	25
6.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	28
6.4	Einzelproben / Single Samples	32
7	Merkmal / Constituent: Iso-Buttersäure / iso butyric acid	36
7.1	Anmerkungen / Annotations	36
7.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	36
7.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	39
7.4	Einzelproben / Single Samples	43
8	Merkmal / Constituent: Buttersäure / butyric acid	47
8.1	Anmerkungen / Annotations	47
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	47
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	50

8.4 Einzelproben / Single Samples	54
9 Merkmal / Constituent: Iso-Valeriansäure / iso valerian acid	58
9.1 Anmerkungen / Annotations	58
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	58
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	61
9.4 Einzelproben / Single Samples	65
10 Merkmal / Constituent: Milchsäure / lactic acid	69
10.1 Anmerkungen / Annotations	69
10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	69
10.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	72
10.4 Einzelproben / Single Samples	76
11 Merkmal / Constituent: Ethanol	78
11.1 Anmerkungen / Annotations	78
11.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	78
11.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	81
11.4 Einzelproben / Single Samples	85
12 Wiederfindungsraten / Recovery rates	86
12.1 Anmerkungen / Annotations	86
12.2 Ergebnisse / Results	87
13 Anhang / Appendix	89
13.1 Essigsäure / acetic acid	90
13.1.1 z-Werte / z Scores	90
13.1.2 Einzelwerte / Single Values	90
13.2 Propionsäure / propionic acid	92
13.2.1 z-Werte / z Scores	92
13.2.2 Einzelwerte / Single Values	92
13.3 Iso-Buttersäure / iso butyric acid	94

13.3.1	z-Werte / z Scores	94
13.3.2	Einzelwerte / Single Values	94
13.4	Buttersäure / butyric acid	96
13.4.1	z-Werte / z Scores	96
13.4.2	Einzelwerte / Single Values	96
13.5	Iso-Valeriansäure / iso valerian acid	98
13.5.1	z-Werte / z Scores	98
13.5.2	Einzelwerte / Single Values	98
13.6	Milchsäure / lactic acid	100
13.6.1	z-Werte / z Scores	100
13.6.2	Einzelwerte / Single Values	100
13.7	Ethanol	101
13.7.1	z-Werte / z Scores	101
13.7.2	Einzelwerte / Single Values	101

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 : 7 Proben/Samples: Fermentergülle, Silage

	Silage		F-Gülle		F-Gülle		Wiederfindung
	Mais-	Hafer-Erbs.nativ	20 °C	37 °C	Basis	gespikt	
Essigsäure / acetic acid							
[mg kg ⁻¹]	14757	8782	332	1106	26	360	715
Propionsäure / propionic acid							
[mg kg ⁻¹]	473	596	19	23	12	97	626
Iso-Buttersäure / iso butyric acid							
[mg kg ⁻¹]	12	31	13	21	21	128	193
Buttersäure / butyric acid							
[mg kg ⁻¹]	56	15	14	11	20	109	265
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid							
[mg kg ⁻¹]	18	22	12	11	10	120	206
Milchsäure / lactic acid							
[mg kg ⁻¹]	18201	25536					
Ethanol							
[mg kg ⁻¹]	966	628					

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

Versand / Distribution : Maissilage und Hafer-Erbsen-GPS frisch, Restgasprobe flüssig und gekühlt
maize silage and oat pea whole crop silage fresh, slurry sample for residual gas liquid and cooled

Methoden / Methods : Fettsäuren / fatty acids freie Methodenwahl
free choice of method
Ethanol freie Methodenwahl
free choice of method

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

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

Zeitraum / Time frame : Oktober 2019-Januar 2020

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
Atres, München
Bonalytic GmbH, Troisdorf

leranzegrenzen 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.

According to a recommendation of "VDLUF A FG Futtermittel" no C outliers are removed from the report (VDLUF A 2015).

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report. These decisions are stated in the text.

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.

VDLUFA (2015): Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der "VDLUFA Futtermittel Enquete". https://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf

3 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test

Zur Berechnung der z-Werte wurde die folgenden Vergleichbarkeiten herangezogen. Als Grenzwerte gelten bei der Laborbeurteilung für bestanden:

$$-2 \leq z - Wert \leq 2$$

For calculation of the z scores the following reproducibilities were used. The limits for a successful participation in the proficiency test is:

$$-2 \leq zscore \leq 2$$

	Merkmal		Einheit	Quelle
Pos.	Constituent	s_R	Unit	Source

Falls in der obigen Tabelle kein Eintrag zu einem Merkmal gemacht wurde, wurde zur Berechnung der z-Werte die Vergleichbarkeit, wie sie in diesem Ringversuch bestimmt worden ist, herangezogen.

In case of no entry in the above table for a constituent for calculation of the z scores the reproducibility as determined in this ring test was used.