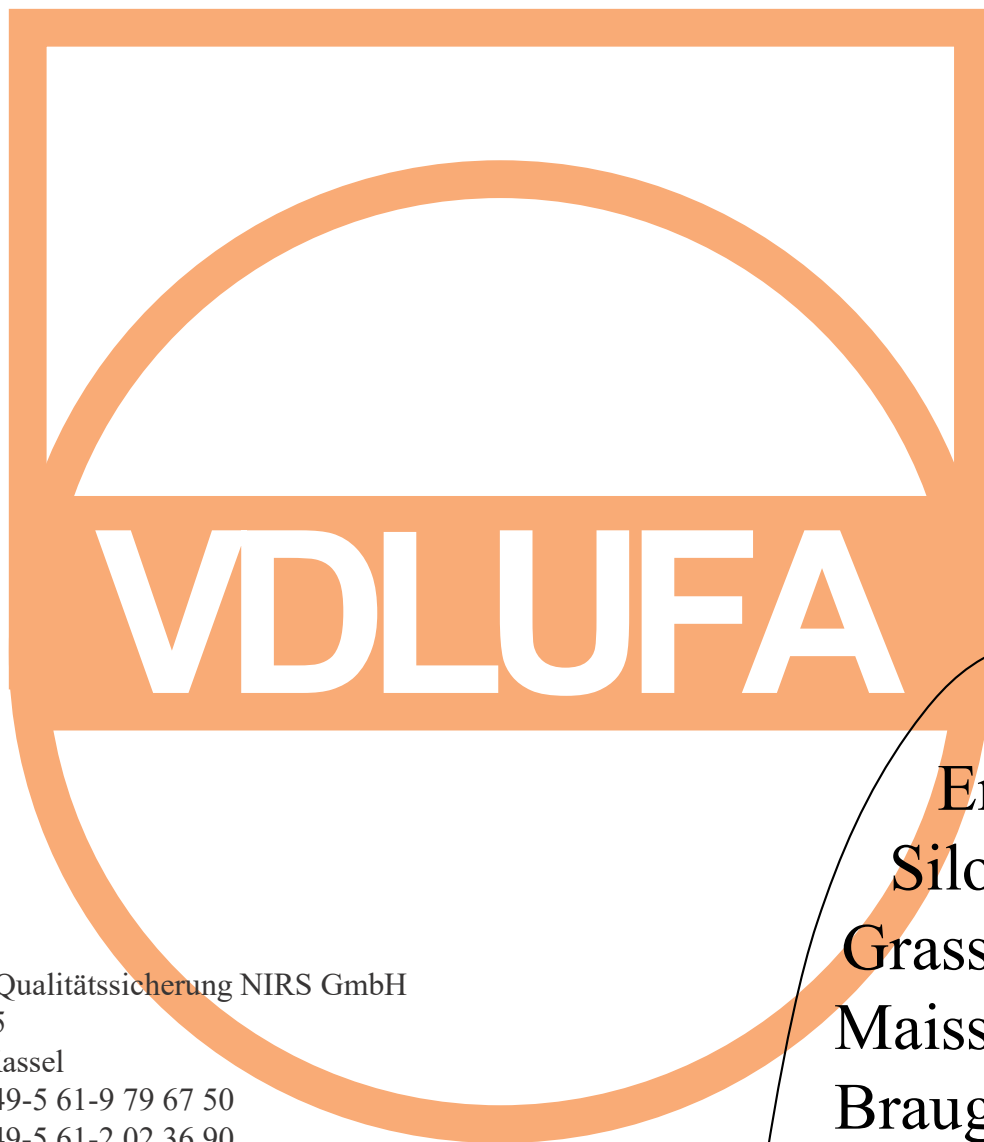


**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2020:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2020:
Fettsäuren / Fatty acids**



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 ©2021

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 schriftliche Genehmigung untersagt.

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

12. Mai 2021

2. Seite

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	77
11.1	Anmerkungen / Annotations	77
11.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	77
11.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	80
11.4	Einzelproben / Single Samples	84
12	Wiederfindungsraten / Recovery rates	85
12.1	Anmerkungen / Annotations	85
12.2	Ergebnisse / Results	86
13	Anhang / Appendix	88
13.1	Essigsäure / acetic acid	89
13.1.1	z-Werte / z Scores	89
13.1.2	Einzelwerte / Single Values	89
13.2	Propionsäure / propionic acid	91
13.2.1	z-Werte / z Scores	91
13.2.2	Einzelwerte / Single Values	91
13.3	Iso-Buttersäure / iso butyric acid	93

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 6 Proben/Samples: Fermentergülle, Silage

	Maissilage	Fermenter-Gülle				
		nativ	20 °C	37 °C	Basis gespikt	
Essigsäure / acetic acid [mg kg ⁻¹]	14590	46	88	50	63	894
Propionsäure / propionic acid [mg kg ⁻¹]	1176	18	15	17	28	538
Iso-Buttersäure / iso butyric acid [mg kg ⁻¹]	40	38	15	17	27	299
Buttersäure / butyric acid [mg kg ⁻¹]	35	38	21	23	20	194
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid [mg kg ⁻¹]	351	16	15	16	45	171
Milchsäure / lactic acid [mg kg ⁻¹]	10666					
Ethanol [mg kg ⁻¹]	5749					

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

Versand / Distribution : Maissilage und Hafer-Erbсен-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 2020-Januar 2021

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

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

Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Eurofins Agraranalytik Deutschland GmbH, Jena
Fachhochschule Münster, Steinfurt
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
ISF GmbH, Wahlstedt
JenaBios, Jena
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LUFA Nord-West, Oldenburg
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
ZHAW, Zürich, CH

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.

Entsprechend den Empfehlungen der "VDLUFA FG Futtermittel" werden C-Ausreißer nicht aus der Auswertung eliminiert (VDLUFA 2015).

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berechnungen aus der Auswertung herausgenommen. Dazu gibt es dann entsprechende Anmerkungen im Text.

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-Werte 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.

According to a recommendation of "VDLUFA FG Futtermittel" no C outliers are removed from the report (VDLUFA 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.

FAO (2015): Things to know about the ring text. FAO about the FAO-IAG Ring Text.

ISO 5725 (1994): Precision of Test Methods. ISO, Genf, CH.

Horwitz, W (1995): Protocol for the design, conduct and



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.