Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch 2020:

Futtermittel-Gärparameter

Ringversuch 475Q in der FG VI des VDLUFA

Raps
Erbsen
Silomais
Grassilage
Maissilage
Braugerste
Backweizen

VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH
Teichstr. 35
D-34130 Kassel
Telefon: +49-5 61-47 39 44 55
Fax: +49-5 61-47 39 44 59
Peter.Tillmann@vdlufa-nirs.de
http://www.vdlufa-nirs.de

Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ring-versuch

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.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungen / Abreviations	4
2	Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	5
3	Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test	9
4	Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test	10
5	Genutzte Methoden / Methods used	12
6	Merkmal / Constituent: pH-Wert	15
7	Merkmal / Constituent: NH4-N	23
8	Merkmal / Constituent: Essigsäure	31
9	Merkmal / Constituent: Buttersäure	39
10	Merkmal / Constituent: Ethanol	47
11	Merkmal / Constituent: Milchsäure	55
12	Anhang / Appendix	63

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

1 Abkürzungen / Abreviations

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*

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 2 Proben/Samples: Maissilage

		2010	2020
pH-Wert	[ ]	3.91	3.68
NH4-N	[% FM]	0.029	0.044
Essigsäure	[% FM]	1.47	0.73
Buttersäure	[% FM]	0.016	0.023
Ethanol	[% FM]	0.45	0.41
Milchsäure	[% FM]	1.02	2.53

Für die Beschreibung der Proben wurden die Mittelwerte der Analysen dargestellt. Weil aber je nach Merkmal eine unterschiedliche Anzahl an Laboren in die Mittelwertberechnung eingehen, sind die dargestellten Werte unter Umständen rechnerisch nicht passend. D.h. logische oder rechnerische Schlussfolgerungen - z.B. ADFom < ADF oder CH4-Gehalt = Methan-Ertrag/Biogas-Ertrag - müssen hier nicht stimmen.

In the previous table the mean of the analyses from this proficiency test are listed. Because the outliers are determined per constituent different number of lab results were used to calculate the mean, which might result in inappropriate results in the above table. I.e. logical or mathematical conclusions - e.g. ADFom < ADF or methane content = methane yield / biogas yield - might not been fulfilled.

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

Versand / Distribution : Maissilage und Hafer-Erbsen-GPS frisch, *maize silage and oat pea whole crop silage fresh*

Methoden / Methods : alle Merkmale freie Methodenwahl

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

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

Zeitraum : Oktober-November 2020

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

Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Nossen

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Bio Power Service GmbH & Co KG, Bordesholm
bonalytic GmbH, Troisdorf
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Humboldt-Universität, Berlin
IS Forschung, Wahlstedt
Landesanstalt für Landwirtschaft Grub, Poing
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LHL Eichhof, Bad Hersfeld
LKS GmbH, Lichtenwalde
LKV Brandenburg Berlin, Waldsieversdorf
LUFA NRW, Münster
LUFA Rheinland-Pfalz, Speyer
Raiffeisen Rhein-Ahr-Eifel, Ormont
Synlab Analytics & Services Germany GmbH, Jena
Thüringer Landesanstalt Landwirtschaft Ländlicher Raum, Jena
Wessling, Altenberge

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.

VDLUFA

Die z-Scores wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzegrenzen werden als $m \pm 2 * s_R$ bzw. als $x_a \pm 2 * s_R$ berechnet, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zugeordnet wird.

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 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 is calculated by $m \pm 2 * s_R$ *or by* $x_a \pm 2 * s_R$*, if the samples are asigned 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. Pritcharrd: Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods. Elsevier Science Publishers, Barking, UK. S. 1-38.

VDLUFA

VDLUFA (2011): VDLUFA Methodenbuch Bd. III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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:

$$-2 <= z - Wert <= 2$$

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

$$-2 <= zscore <= 2$$

Pos.	Merkmal Constituent	s_R	Einheit Unit	Quelle 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.

VDLUFA