Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA

Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2021:
Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2021:
Fettsäuren / Fatty acids

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 Ringversuch

For internal use of proficiency test biogas participants only

Copyright ©2022

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.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungen / Abbreviations 4

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test 5

3 Laborbeurteilung nach DIN ISO 13528 / Proficiency test according to DIN ISO 13528 10

3.1 Kriterien für die Laborbeurteilung / Criteria for proficiency test 10

3.2 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test 10

3.3 Einzelne Merkmale / Constituents 12

4 Ringversuchsauswertung nach ISO 5725 / Ringtest evaluation according to ISO 5725 26

4.1 Merkmal / Constituent: Essigsäure / acetic acid . . 26

4.2 Merkmal / Constituent: Propionsäure / propionic acid 35

4.3 Merkmal / Constituent: Iso-Buttersäure / iso butyric acid 44

4.4 Merkmal / Constituent: Buttersäure / butyric acid . 53

4.5 Merkmal / Constituent: Iso-Valeriansäure / iso valerian acid 62

4.6 Merkmal / Constituent: Milchsäure / lactic acid . . 71

4.7 Merkmal / Constituent: Ethanol 78

4.8 Zusammenfassung der Ausreißer / Summary of Outliers 84

5 Wiederfindungsraten / Recovery rates 85

5.1 Anmerkungen / Annotations 85

5.2 Ergebnisse / Results 86

6 Anhang / Appendix 88

VDLUFA

1 Abkürzungen / Abbreviations

CV_r	Wiederholvariationskoefizient *Coefficient of variation for repeatability*
CV_R	Vergleichsvariationskoefizient *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

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 7 Proben/Samples: Fermentergülle, Silage

	Mais-silage	Miscan-thussilage	F-Gülle nativ	Wiederfindung 20 °C	37 °C	Basis	gespikt
Essigsäure / acetic acid [mg kg-1]	10501	643	30	58	40	61	644
Propionsäure / propionic acid [mg kg-1]	78	975	11	30	22	114	632
Iso-Buttersäure / iso butyric acid [mg kg-1]	9	9	12	14	11	142	368
Buttersäure / butyric acid [mg kg-1]	8	11	9	22	3	84	273
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid [mg kg-1]	9	9	9	9	7	173	285
Milchsäure / lactic acid [mg kg-1]	28139	17619					
Ethanol [mg kg-1]	4326	8					

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

Versand / Distribution : Maissilage und Miscanthussilage frisch, Restgasprobe flüssig und gekühlt
maize silage and miscanthus silage fresh, slurry sample for residual gas liquid and cooled

Methoden / Methods : Chemische Analysen / *chemical analyses*:

VDLUFA

Essigsäure / acetic acid	frei Methodenwahl
Propionsäure / propionic acid	frei Methodenwahl
Iso-Buttersäure / iso butyric acid	frei Methodenwahl
Buttersäure / butyric acid	frei Methodenwahl
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid	frei Methodenwahl
Milchsäure / lactic acid	frei Methodenwahl
Ethanol	

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
Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
Dranco, Gent, BE
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
HAWK, Göttingen
ISF GmbH, Wahlstedt
Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
LUFA Nord-West, Oldenburg
Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
Universität Hohenheim (740), Stuttgart-Hohenheim
Universität Rostock, Rostock
Uphoff, Bad Endorf
ZHAW, Zürich, CH

Berechnungen / Calculations : Berechnung nach ISO 5725, Darstellung nach Pocklington
calculated accord. to ISO 5725, displayed accord. to Pocklington

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Merkmal	Ausreißer-durchläufe	C-Ausreißer ignorieren
Essigsäure / acetic acid	1	x
Propionsäure / propionic acid	1	x
Iso-Buttersäure / iso butyric acid	1	x
Buttersäure / butyric acid	1	x
Iso-Valeriansäure / iso valerian acid	1	x
Milchsäure / lactic acid	1	x
Ethanol	1	x

Diese Vorgaben entsprechen den Empfehlungen der "VDLUFA FG Futtermittel" (VDLUFA 2015).

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. 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 Konventionsmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Werte wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzegrenzen wurden mit $m \pm 2 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2 * s_R$ bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zu geordnet wurde.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

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 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.

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 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

VDLUFA

und J.L.R. Pritcharrd: 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

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

3 Laborbeurteilung nach DIN ISO 13528 / Proficiency test according to DIN ISO 13528

3.1 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.

3.2 Zusammenfassung der Laborbeurteilung / Summary of proficiency test

Die Beurteilung in der folgenden Tabelle, ob für eine Probe und ein Merkmal der Ringversuch bestanden wurde, richtet sich nach den Kriterien zum z-Wert im vorigen Abschnitt.

The criterium in the next table whether a lab was successful for a single sample was given in the previous section.

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA