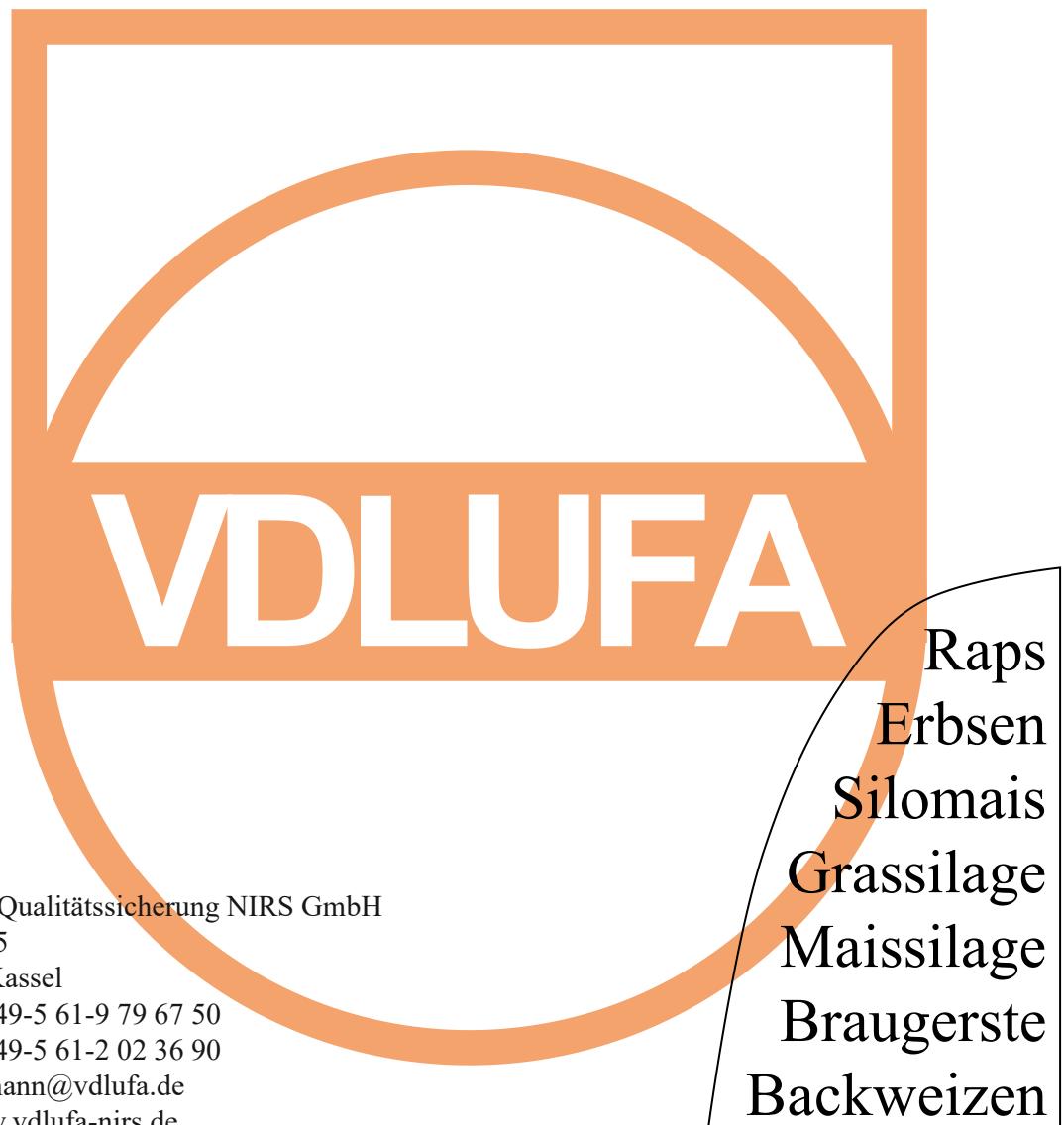


Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA



Auswertung Ktbl-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2016:
Fettsäuren / Fatty acids



Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch

Copyright ©2017

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.

Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungen / Abbreviations	6
2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test	7
3 Merkmal / Constituent: C2	10
3.1 Anmerkungen / Annotations	10
3.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	10
3.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	12
3.4 Einzelproben / Single Samples	15
4 Merkmal / Constituent: C3	18
4.1 Anmerkungen / Annotations	18
4.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	18
4.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	20
4.4 Einzelproben / Single Samples	23
5 Merkmal / Constituent: Iso-C4	26
5.1 Anmerkungen / Annotations	26
5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	26
5.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	28
5.4 Einzelproben / Single Samples	31
6 Merkmal / Constituent: C4	33
6.1 Anmerkungen / Annotations	33
6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	33
6.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	35
6.4 Einzelproben / Single Samples	38

7 Merkmal / Constituent: Iso-C5	40
7.1 Anmerkungen / Annotations	40
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	40
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	42
7.4 Einzelproben / Single Samples	45
8 Merkmal / Constituent: Milchsäure/lactic acid	47
8.1 Anmerkungen / Annotations	47
8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	47
8.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	49
8.4 Einzelproben / Single Samples	52
9 Merkmal / Constituent: Ethanol	53
9.1 Anmerkungen / Annotations	53
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test (DIN ISO 13528)	53
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description (ISO 5725)	55
9.4 Einzelproben / Single Samples	58
10 Wiederfindungsraten / Recovery rates	59
10.1 Anmerkungen / Annotations	59
10.2 Ergebnisse / Results	60
11 Anhang / Appendix	61
11.1 C2	62
11.1.1 z-Werte / z Scores	62
11.1.2 Einzelwerte / Single Values	62
11.2 C3	63
11.2.1 z-Werte / z Scores	63
11.2.2 Einzelwerte / Single Values	63
11.3 Iso-C4	64

11.3.1 z-Werte / z Scores	64
11.3.2 Einzelwerte / Single Values	64
11.4 C4	65
11.4.1 z-Werte / z Scores	65
11.4.2 Einzelwerte / Single Values	65
11.5 Iso-C5	66
11.5.1 z-Werte / z Scores	66
11.5.2 Einzelwerte / Single Values	66
11.6 Milchsäure/lactic acid	67
11.6.1 z-Werte / z Scores	67
11.6.2 Einzelwerte / Single Values	67
11.7 Ethanol	68
11.7.1 z-Werte / z Scores	68
11.7.2 Einzelwerte / Single Values	68

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

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 5 Proben/Samples: Gärrest, Maissilage

		Gärrest Maissilage Start	gespickter Gärrest	Gärrest C nach 20 °C	Gärrest nach 37 °C
C2	[mg kg ⁻¹]	5917	232	990	998
C3	[mg kg ⁻¹]	168	48	520	28
Iso-C4	[mg kg ⁻¹]	23	7	153	10
C4	[mg kg ⁻¹]	114	19	95	32
Iso-C5	[mg kg ⁻¹]	21	7	101	10
Milchsäure/lactic acid	[mg kg ⁻¹]	15876			
Ethanol	[mg kg ⁻¹]	2805			

Versand / Distribution : Maissilage frisch, Kleie und Cellulose trocken, Restgasprobe flüssig und gekühlt
 maize silage fresh, bran and cellulose dry, 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 NIRS GmbH, Kassel und Ktbl e.V., Darmstadt

Zeitraum : Oktober 2016-Januar 2017

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

- ATB, Potsdam
- B3, Potsdam
- DBFZ, Leipzig
- ISF, Wahlstedt
- JKI, Braunschweig
- LHL Eichhof, Bad Hersfeld
- LUFA Nord-West, Oldenburg
- MT-Energie, Zeven
- Schmack Biogas, Schwandorf

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 Konventionalmethoden) und auch nicht
bei Mengenbestandteilen.

Die z-Scores wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die To-
leranzgrenzen 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 out-
liers, 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.

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report.

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 (2011): VDLUFA Methodenbuch Bd. VII, Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.