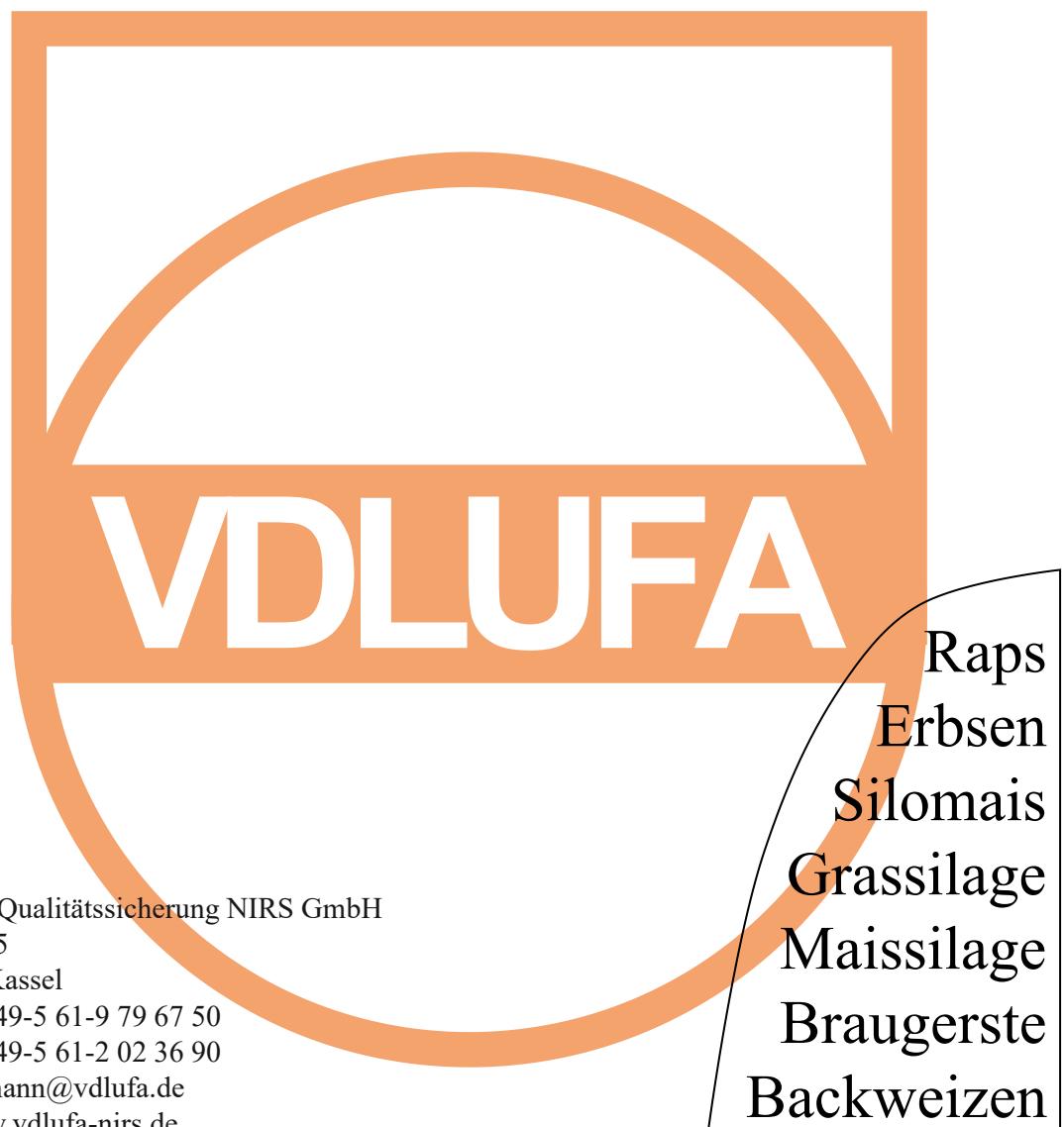


Qualitätssicherung für  
die NIRS/NIT-Analytik

**VDLUFA**



**Auswertung Ktbl-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2017:**  
**Rohnährstoffe**



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**

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

<b>1 Abkürzungen / Abbreviations</b>	7
<b>2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test</b>	8
<b>3 Merkmal / Constituent: Trockenmasse</b>	11
3.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	11
3.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	11
3.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	13
3.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	16
<b>4 Merkmal / Constituent: Rohasche</b>	18
4.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	18
4.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	18
4.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	20
4.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	23
<b>5 Merkmal / Constituent: Rohprotein</b>	25
5.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	25
5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	25
5.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	27
5.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	30
<b>6 Merkmal / Constituent: Rohfaser</b>	32
6.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	32
6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	32
6.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	34
6.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	37
<b>7 Merkmal / Constituent: Rohfett</b>	39
7.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	39
7.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	39
7.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	41

7.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	44
<b>8 Merkmal / Constituent: Stärke</b>	<b>46</b>
8.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	46
8.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	46
8.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . .	48
8.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	51
<b>9 Merkmal / Constituent: Zucker</b>	<b>53</b>
9.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	53
9.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	53
9.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . .	55
9.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	58
<b>10 Merkmal / Constituent: aNDFom</b>	<b>60</b>
10.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	60
10.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	60
10.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . .	62
10.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	65
<b>11 Merkmal / Constituent: ADFom</b>	<b>67</b>
11.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	67
11.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	67
11.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . .	69
11.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	72
<b>12 Merkmal / Constituent: ADL</b>	<b>74</b>
12.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	74
12.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	74
12.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . . .	76
12.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	79

<b>13 Merkmal / Constituent: Elos</b>	<b>81</b>
13.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	81
13.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	81
13.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	83
13.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	86
<b>14 Merkmal / Constituent: Eulos</b>	<b>88</b>
14.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	88
14.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test . . . . .	88
14.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	90
14.4 Einzelproben / Single Samples . . . . .	93
<b>15 Anhang / Appendix</b>	<b>95</b>
15.1 Trockenmasse . . . . .	96
15.1.1 z-Werte / z Scores . . . . .	96
15.1.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	96
15.2 Rohasche . . . . .	97
15.2.1 z-Werte / z Scores . . . . .	97
15.2.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	97
15.3 Rohprotein . . . . .	99
15.3.1 z-Werte / z Scores . . . . .	99
15.3.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	99
15.4 Rohfaser . . . . .	100
15.4.1 z-Werte / z Scores . . . . .	100
15.4.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	100
15.5 Rohfett . . . . .	102
15.5.1 z-Werte / z Scores . . . . .	102
15.5.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	102
15.6 Stärke . . . . .	103
15.6.1 z-Werte / z Scores . . . . .	103
15.6.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	103

15.7 Zucker . . . . .	104
15.7.1 z-Werte / z Scores . . . . .	104
15.7.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	104
15.8 aNDFom . . . . .	105
15.8.1 z-Werte / z Scores . . . . .	105
15.8.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	105
15.9 ADFom . . . . .	106
15.9.1 z-Werte / z Scores . . . . .	106
15.9.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	106
15.10ADL . . . . .	107
15.10.1 z-Werte / z Scores . . . . .	107
15.10.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	107
15.11Elos . . . . .	108
15.11.1 z-Werte / z Scores . . . . .	108
15.11.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	108
15.12Eulos . . . . .	109
15.12.1 z-Werte / z Scores . . . . .	109
15.12.2 Einzelwerte / Single Values . . . . .	109

## **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"</i> , (s. chap. 2)
$\Delta$	Differenz <i>difference</i>

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 2 Proben/Samples: Maissilage

Maissilage 1    Maissilage 2

		Maissilage 1	Maissilage 2
Trockenmasse	[%]	41.43	35.18
Rohasche	[% TM]	3.40	4.57
Rohprotein	[% TM]	7.26	7.58
Rohfaser	[% TM]	16.52	21.76
Rohfett	[% TM]	3.00	2.69
Stärke	[% TM]	40.62	32.58
Zucker	[% TM]	2.41	1.82
aNDFom	[% TM]	33.94	43.02
ADFom	[% TM]	19.23	25.36
ADL	[% TM]	2.38	2.82
Elos	[% TM]	75.17	68.73
Eulos	[% TM]	22.49	26.40

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

Versand / Distribution : Maissilage frisch, *maize silage fresh*

Methoden / Methods : (Kodiert mit 100er-Ziffern der Laborkodes, *encoded with leading 100 numbers of lab codes*)

alle Merkmale	VDLUFA MB Bd. 3	(1-99)
alle Merkmale	NIRS-Messungen	(100 bzw. 200er Nummern)

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

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

Zeitraum : Oktober 2017-Januar 2018

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

Bio Power Service, Bordesholm  
 Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig  
 Institut Dr. Nuss, Bad Kissingen  
 Institut für Kulturpflanzenwissenschaften, Uni Hohenheim, Stuttgart  
 Landesanstalt für Landwirtschaft Bayern, Grub  
 Leibnitz-Institut ATB Bornim, Potsdam  
 RKW Kehl, Kehl  
 Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Nossen

Südzucker Labor Rain, Rain  
SYNLAB Analytics & Services Germany GmbH, Jena  
Wessling GmbH, 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 Konventionalmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Scores 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 zugeordnet 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 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 an 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. III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.