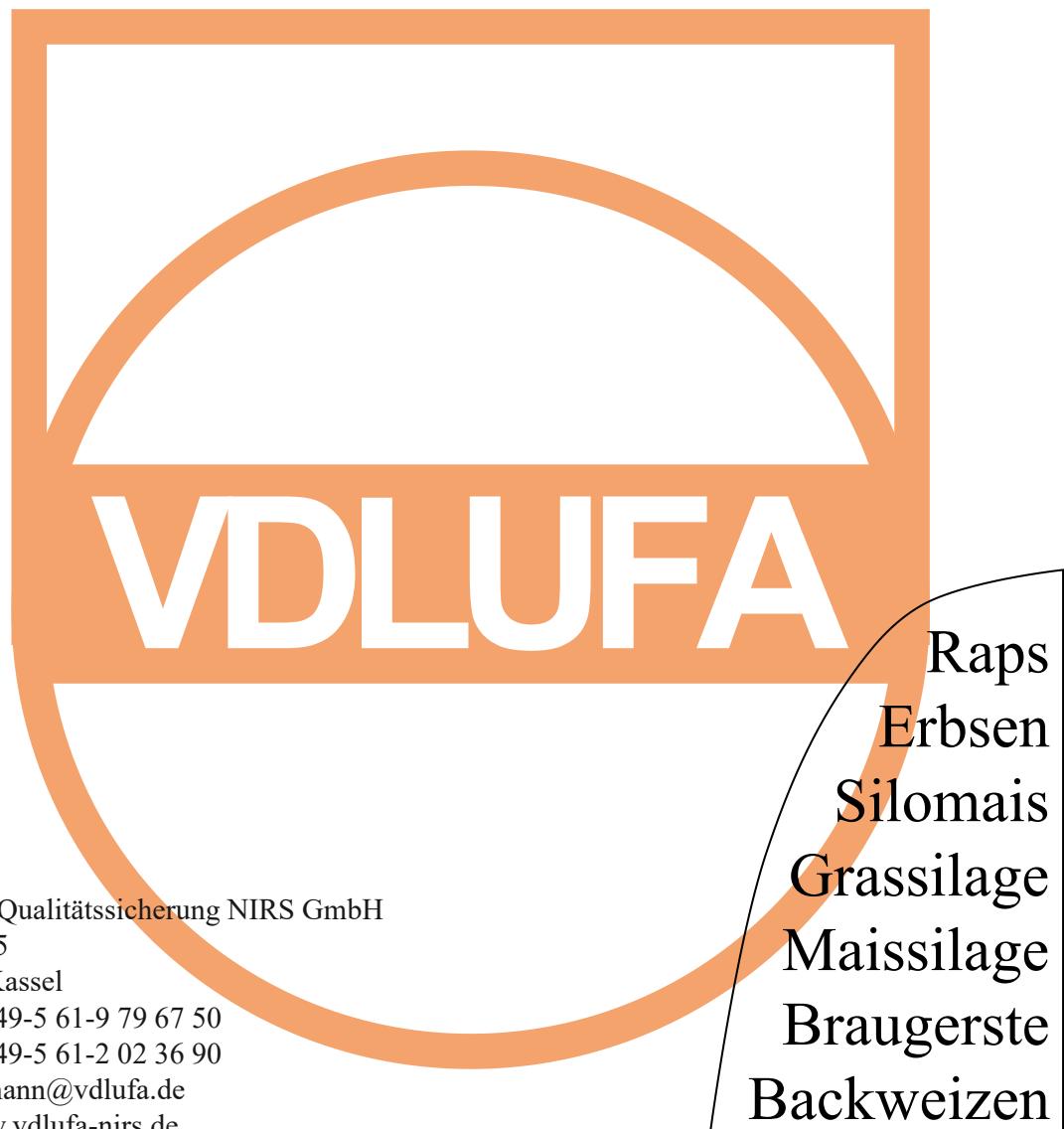




**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2015:  
Report KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2015:  
Fettsäuren / Fatty acids**



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>

**Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch**

Copyright ©2016

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>	<b>6</b>
<b>2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test</b>	<b>7</b>
<b>3 Merkmal/Constituent: C2</b>	<b>10</b>
3.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	10
3.2 Ergebnisse / Report . . . . .	10
3.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	10
3.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	12
3.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	16
<b>4 Merkmal/Constituents: C3</b>	<b>19</b>
4.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	19
4.2 Ergebnisse / Report . . . . .	19
4.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	19
4.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	21
4.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	25
<b>5 Merkmal/Constituents: Iso-C4</b>	<b>28</b>
5.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	28
5.2 Ergebnisse / Report . . . . .	28
5.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	28
5.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	30
5.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	34
<b>6 Merkmal/Constituents: C4</b>	<b>37</b>
6.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	37
6.2 Ergebnisse / Report . . . . .	37
6.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	37
6.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	39
6.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	43

<b>7 Merkmal/Constituents: Iso-C5</b>	<b>46</b>
7.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	46
7.2 Ergebnisse / Report . . . . .	46
7.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	46
7.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	48
7.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	52
<b>8 Merkmal/Constituents: Milchsäure / lactic acid</b>	<b>55</b>
8.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	55
8.2 Ergebnisse / Report . . . . .	55
8.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	55
8.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	57
8.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	61
<b>9 Merkmal/Constituents: Ethanol</b>	<b>62</b>
9.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	62
9.2 Ergebnisse / Report . . . . .	62
9.2.1 Tabellarische Zusammenfassung / Tables .	62
9.2.2 Grafische Darstellungen / Graphics . . .	64
9.2.3 Einzelproben / Single samples . . . . .	68
<b>10 Wiederfindungsraten / Recovery rates</b>	<b>69</b>
10.1 Anmerkungen / Annotations . . . . .	69
10.2 Ergebnisse / Results . . . . .	70
<b>11 Anhang / Appendix</b>	<b>72</b>
11.1 C2 . . . . .	73
11.1.1 z-Werte / z Scores . . . . .	73
11.1.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	73
11.2 C3 . . . . .	75
11.2.1 z-Werte / z Scores . . . . .	75
11.2.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	75

11.3 Iso-C4 . . . . .	77
11.3.1 z-Werte / z Scores . . . . .	77
11.3.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	77
11.4 C4 . . . . .	79
11.4.1 z-Werte / z Scores . . . . .	79
11.4.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	79
11.5 Iso-C5 . . . . .	81
11.5.1 z-Werte / z Scores . . . . .	81
11.5.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	81
11.6 Milchsäure / lactic acid . . . . .	83
11.6.1 z-Werte / z Scores . . . . .	83
11.6.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	83
11.7 Ethanol . . . . .	84
11.7.1 z-Werte / z Scores . . . . .	84
11.7.2 Einzelwerte/Single values . . . . .	84

## **1 Abkürzungen / Abbreviations**

$CV_r$	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)
$\Delta$	Differenz difference

## 2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

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

		Mais-silage	Gärrest Start	Gärrest gespikt	Gärrest 20 °C	Gärrest 37 °C
C2	[mg/kg]	5432	722	1973	92	31
C3	[mg/kg]	42	28	712	8	9
Iso-C4	[mg/kg]	12	10	69	10	10
C4	[mg/kg]	485	9	105	9	9
Iso-C5	[mg/kg]	8	9	27	9	9
Milchsäure / lactic acid	[mg/kg]	31423				
Ethanol	[mg/kg]	2359				

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

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 / Time frame : September-Dezember 2015

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

Atres, Freising  
 B3, Potsdam  
 Bonalytic, Troisdorf  
 CUTEC, Clausthal-Zellerfeld  
 DBFZ, Leipzig  
 FH Münster, Steinfurt  
 Fraunhofer Umsicht, Oberhausen

ISF, Wahlstedt  
 LA Agrartechnik, Stuttgart-Hohenheim  
 LAZBW, Aulendorf  
 LfL Bayern, Freising  
 LHL Eichhof, Bad Hersfeld  
 LUFA Nord-West, Oldenburg  
 MT-Energie, Zeven  
 OWS, Gent, B  
 Schmack Biogas, Schwandorf

**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 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 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 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.