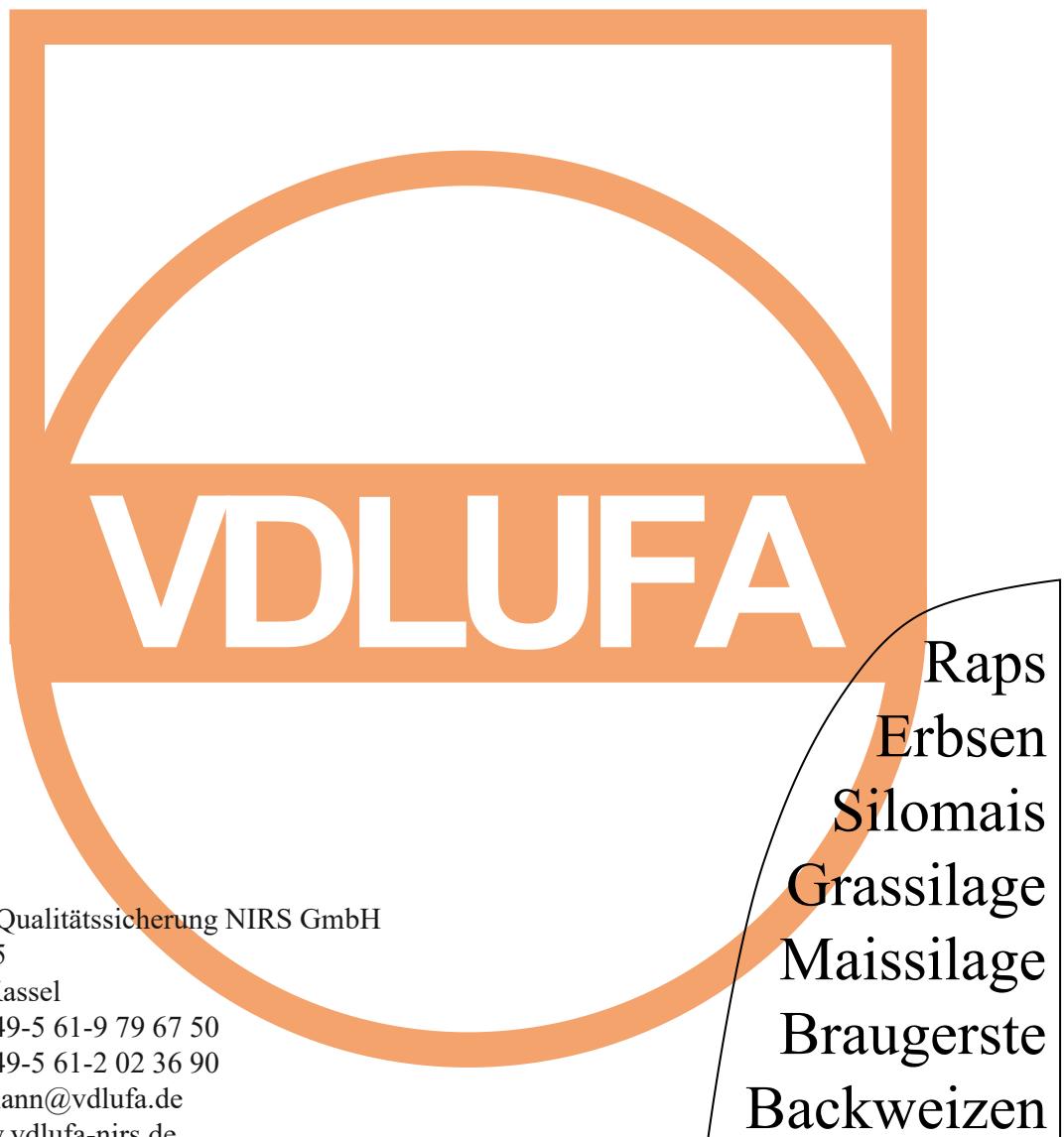


Qualitätssicherung für
die NIRS/NIT-Analytik

VDLUFA



Auswertung Ktbl-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2018:
Fettsäuren / Fatty acids



Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch

Copyright ©2019

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: Essigsäure / Acetic acid	11
3.1 Anmerkungen / Annotations	11
3.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	11
3.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	14
3.4 Einzelproben / Single Samples	17
4 Merkmal / Constituent: Propionsäure / Propionic acid	20
4.1 Anmerkungen / Annotations	20
4.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	20
4.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	23
4.4 Einzelproben / Single Samples	26
5 Merkmal / Constituent: Iso-Buttersäure / iso butyric acid	29
5.1 Anmerkungen / Annotations	29
5.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	29
5.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	32
5.4 Einzelproben / Single Samples	35
6 Merkmal / Constituent: Buttersäure / butyric acid	38
6.1 Anmerkungen / Annotations	38
6.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test	38
6.3 Methodenbeschreibung / Method Description . . .	41
6.4 Einzelproben / Single Samples	44
7 Merkmal / Constituent: Iso-Valeriansure / iso valeren acid	47
7.1 Anmerkungen / Annotations	47

7.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	47
7.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	50
7.4	Einzelproben / Single Samples	53
8	Merkmal / Constituent: Milchsäure / Lactic acid	56
8.1	Anmerkungen / Annotations	56
8.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	56
8.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	59
8.4	Einzelproben / Single Samples	62
9	Merkmal / Constituent: Ethanol	64
9.1	Anmerkungen / Annotations	64
9.2	Laborbeurteilung / Proficiency Test	64
9.3	Methodenbeschreibung / Method Description . . .	67
9.4	Einzelproben / Single Samples	70
10	Wiederfindungsraten / Recovery rates	71
10.1	Anmerkungen / Annotations	71
10.2	Ergebnisse / Results	73
11	Anhang / Appendix	76
11.1	Essigsäure / Acetic acid	77
11.1.1	z-Werte / z Scores	77
11.1.2	Einzelwerte / Single Values	77
11.2	Propionsäure / Propionic acid	79
11.2.1	z-Werte / z Scores	79
11.2.2	Einzelwerte / Single Values	79
11.3	Iso-Buttersäure / iso butyric acid	81
11.3.1	z-Werte / z Scores	81
11.3.2	Einzelwerte / Single Values	81
11.4	Buttersäure / butyric acid	83
11.4.1	z-Werte / z Scores	83

11.4.2 Einzelwerte / Single Values	83
11.5 Iso-Valeriansure / iso valeren acid	85
11.5.1 z-Werte / z Scores	85
11.5.2 Einzelwerte / Single Values	85
11.6 Milchsäure / Lactic acid	87
11.6.1 z-Werte / z Scores	87
11.6.2 Einzelwerte / Single Values	87
11.7 Ethanol	88
11.7.1 z-Werte / z Scores	88
11.7.2 Einzelwerte / Single Values	88

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: Fermentergülle, Silage

	Mais-silage	Fermenter-Gülle nativ	20 °C	37 °C	gespikt
Essigsäure / Acetic acid [mg kg-1]	7315	539	241	36	1141
Propionsäure / Propionic acid [mg kg-1]	159	28	29	15	799
Iso-Buttersäure / iso butyric acid [mg kg-1]	152	11	14	14	172
Buttersäure / butyric acid [mg kg-1]	43	14	16	15	134
Iso-Valeriansure / iso valerian acid [mg kg-1]	41	12	10	8	101
Milchsäure / Lactic acid [mg kg-1]	25897	14			
Ethanol [mg kg-1]	2945	56			

Versand / Distribution : Maissilage frisch, Restgasprobe flüssig und gekühlt
 maize silage fresh, 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 Qualitätssicherung NIRS GmbH, Kassel und KTBL e.V., Darmstadt

Zeitraum : Oktober 2017 - Januar 2019

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

Agrolab Agrar und Umwelt GmbH, Sarstedt
 BioenergieBeratungBornim GmbH, Potsdam

Bonalytic GmbH, Troisdorf
 BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH, Nordhausen
 Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
 Fachhochschule Münster, Steinfurt
 Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
 HAWK, Göttingen
 ISF GmbH, Wahlstedt
 JenaBios GmbH, Jena
 Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Bad Hersfeld
 Leibnitz-Institut ATB, Potsdam
 LfL Bayern, ILT, Freising
 LUFA Nord-West, Oldenburg
 OWS nv, Gent, BE
 Schmack Biogas Service GmbH, Schwandorf
 T&B - Die Biogasoptimierer GmbH, Tarp
 Universität Hohenheim (340b), Stuttgart-Hohenheim
 Universität Rostock, Rostock

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.