

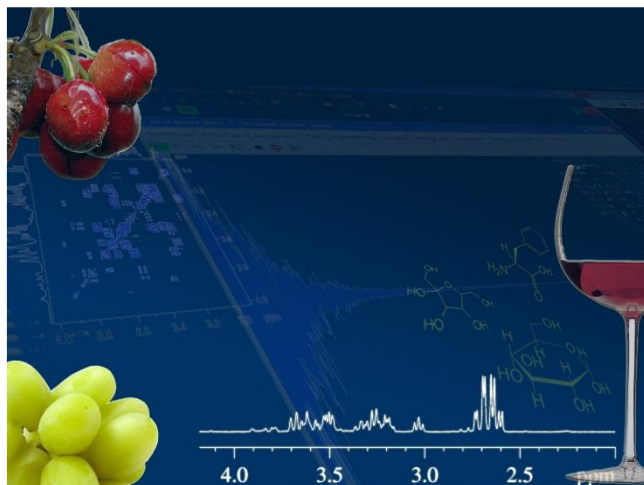
**POR PUGLIA FESR – FSE 2014 – 2020**  
**ASSE X - Avviso Pubblico n. 6/FSE/2017, DGR n. 1417 del 05/09/2017 (BURP n. 107/2017)**  
**Corso ITS VII Ciclo “Tecnico superiore per la Valorizzazione delle**  
**Produzioni Locali di Qualità”**  
**(Acronimo: AGRO LOCAL QUALITY)**

Docente: VITO GALLO

AREA: (PROFESSIONALIZZANTE) VALORIZZAZIONE DELLE PRODUZIONI

UF: Agricoltura 4.0





# Industria 4.0

## Welcome to the future



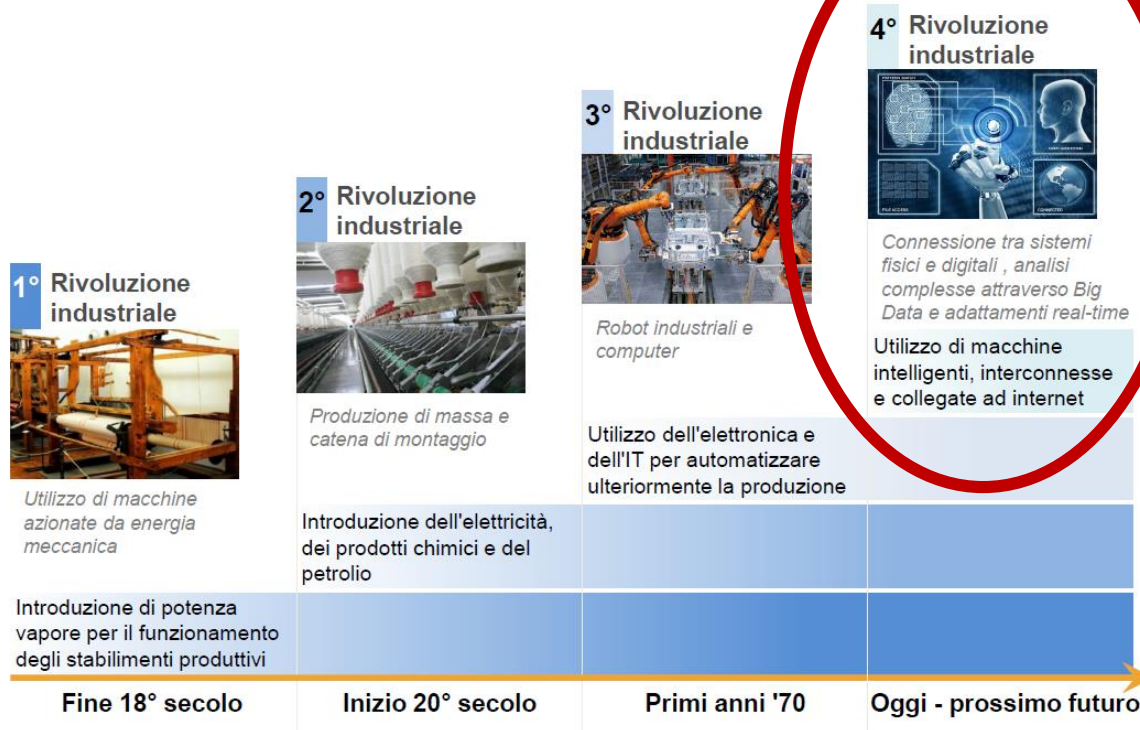
## Sommario

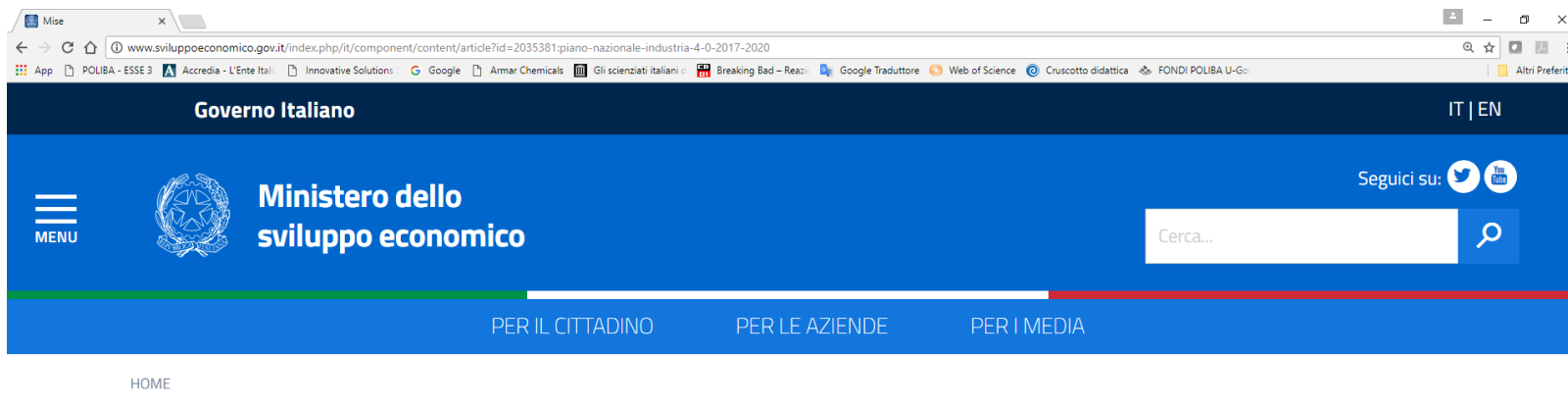
- Introduzione
- La tracciabilità tradizionale
- La tracciabilità analitica
- Fingerprinting: vantaggi e limiti
- L'intelligenza artificiale nella tracciabilità analitica
- La validazione dei sistemi di tracciabilità analitica





## Industria 4.0: La 4° rivoluzione industriale






## Piano nazionale Industria 4.0

Il Piano nazionale Industria 4.0 è l'occasione per tutte le aziende che vogliono cogliere le opportunità legate alla quarta rivoluzione industriale.

Il Piano prevede misure concrete in base a tre principali linee guida:

- operare in una logica di neutralità tecnologica
- intervenire con azioni orizzontali e non verticali o settoriali
- agire su fattori abilitanti

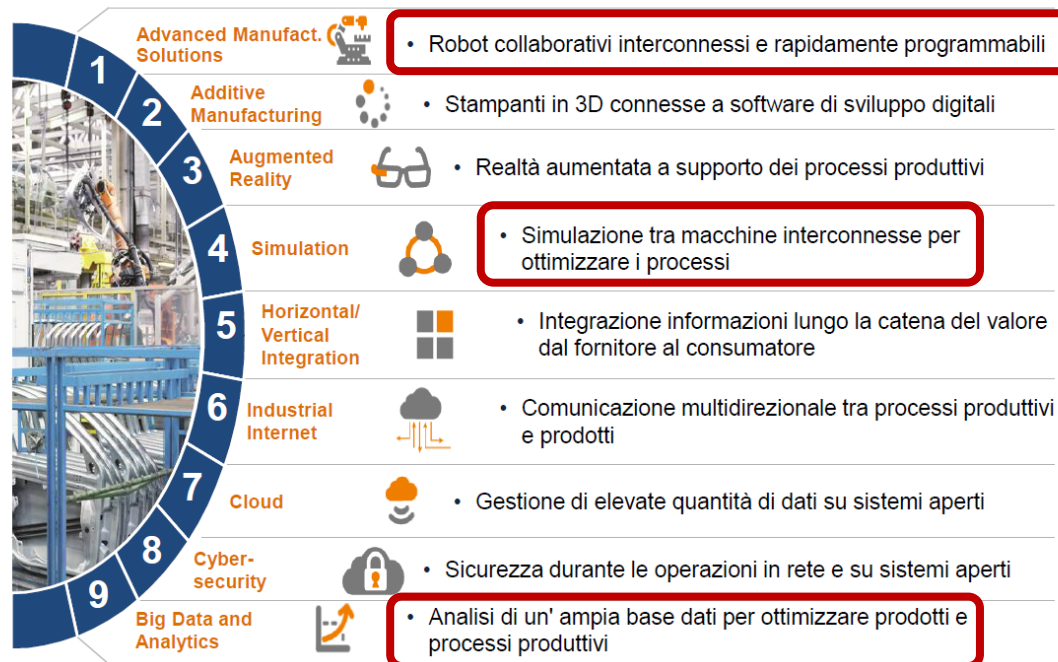
Sono state potenziate e indirizzate in una logica 4.0 tutte le misure che si sono rivelate efficaci e, per rispondere pienamente alle esigenze emergenti, ne sono state previste di nuove.

Condividi 

«Industria 4.0 investe tutti gli aspetti del ciclo di vita delle imprese che vogliono acquisire competitività, offrendo un supporto negli investimenti, nella **digitalizzazione dei processi produttivi**, nella valorizzazione della produttività dei lavoratori, nella formazione di competenze adeguate e nello **sviluppo di nuovi prodotti e processi.**»



## Industria 4.0: Le tecnologie abilitanti





## Industria 4.0: I benefici attesi

 Flessibilità	<b>Maggiore flessibilità</b> attraverso la produzione di piccoli lotti ai costi della grande scala
 Velocità	<b>Maggiore velocità</b> dal prototipo alla produzione in serie attraverso tecnologie innovative
 Produttività	<b>Maggiore produttività</b> attraverso minori tempi di set-up, riduzione errori e fermi macchina
 Qualità	<b>Migliore qualità</b> e minori scarti mediante sensori che monitorano la produzione in tempo reale
 Competitività Prodotto	<b>Maggiore competitività</b> del prodotto grazie a maggiori funzionalità derivanti dall'Internet delle cose





## Cabina di Regia Industria 4.0

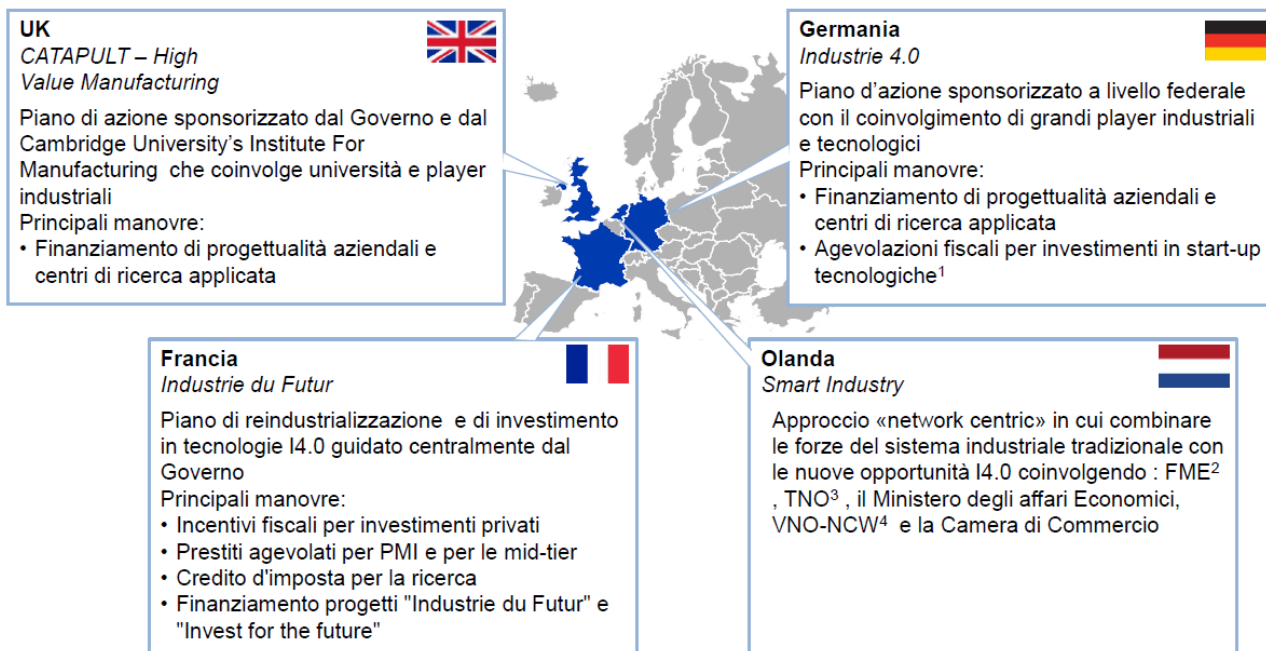


Nota: In base a risultati dell'indagine conoscitiva della X Commissione attività produttive, commercio e turismo: "La rivoluzione industriale 4.0"





## Principali programmi Industria 4.0 avviati nel mondo



1. In fase di approvazione da parte del Governo tedesco

2: FME: is the largest organization in the Netherlands representing employers and businesses in the technological industry; 3. TNO - Netherlands Organisation for Applied Scientific Research - is a nonprofit company in the Netherlands that focuses on applied science; 4 VNO-NCW - Confederation of Netherlands Industry and Employers

Fonte: Dati pubblici

# La competenza: complessità del costrutto

(Pellerey, 2004; Castoldi, 2009)



# Soft Skills

- **Comunicazione**. La capacità di trasmettere idee, informazioni e opinioni in modo chiaro e convincente, sia in forma orale che scritta, ascoltando ed essendo ricettivi verso le proposte degli altri.
- **Orientamento cliente/utente**. La capacità di identificare, comprendere e soddisfare efficacemente le esigenze sia dei clienti esistenti che di quelli potenziali.
- **Teamwork**. La capacità di stabilire rapporti di partecipazione e di collaborazione con altre persone. Si tratta di condividere risorse e conoscenze, di armonizzare gli interessi e di contribuire attivamente al fine di raggiungere gli obiettivi dell'organizzazione.
- **Capacità di apprendimento**. La capacità di eseguire un'auto-valutazione delle necessità di acquisire conoscenze (teoriche o pratiche) e di prendere le misure necessarie per acquisire e mettere in pratica questa conoscenza, mantenendo al contempo un atteggiamento flessibile e aperto verso l'apprendimento nel corso di tutta la vita professionale.
- **Creatività/Innovazione**. L'abilità di contribuire con idee nuove allo sviluppo di prodotti o dei servizi migliori all'interno dell'organizzazione, così come al miglioramento delle attività svolte durante il lavoro, con l'obiettivo di rispondere alle esigenze di evoluzione dell'organizzazione.



# Soft Skills

- **Capacità di prendere decisioni**. La capacità di prendere le decisioni necessarie a raggiungere determinati obiettivi in modo rapido e propositivo. La capacità di utilizzare le informazioni rilevanti per facilitare la scelta dell'alternativa migliore (consultando le fonti più appropriate, controllando e mettendo in atto l'alternativa selezionata) stimolando la riflessione sull'assunzione del rischio in condizioni di incertezza.
- **Capacità di analisi**. La capacità di trarre conclusioni e di prevedere il futuro raccogliendo informazioni da varie fonti e stabilendo relazioni di causa-effetto.
- **Miglioramento continuo**. La capacità di svolgere le attività, le mansioni e le responsabilità inerenti al proprio ruolo professionale nel rispetto di determinati standard di qualità, cercando di migliorare continuamente, proponendo l'adeguamento e la modernizzazione procedurali e tecnologiche.
- **Capacità di negoziazione**. La capacità di argomentare in modo chiaro, coerente e conciliando opinioni diverse, allo scopo di raggiungere un accordo che soddisfi tutti, così come gli obiettivi proposti.
- **Etica professionale**. La capacità di agire tenendo presenti i principi di comportamento professionali ed etici nello svolgimento delle attività quotidiane.



# Soft Skills

- **Capacità di gestione**. La capacità di fissare obiettivi e priorità selezionando e assegnando i compiti e risorse, di seguire il progresso verso la realizzazione degli obiettivi identificati e di apportare possibili cambiamenti rispetto al piano iniziale
- **Capacità di adattarsi ai cambiamenti**. La possibilità di cambiare il corso delle azioni per conseguire gli obiettivi identificati in una nuova situazione.
- **Leadership**. La capacità di motivare e guidare gli altri, affinché contribuiscano in modo efficace e adeguato al raggiungimento degli obiettivi.
- **Impegno/Identificazione con l'organizzazione**. La capacità di assumere un impegno nei confronti dell'organizzazione e di capire le sue peculiarità, fondendo il comportamento del singolo e le sue responsabilità professionali con i valori, i principi e gli obiettivi dell'organizzazione.
- **Orientamento ai risultati**. La capacità di rendere redditizi gli sforzi organizzativi, tenendo sempre presenti gli obiettivi perseguiti. Si tratta di ottimizzare la gestione del tempo, assegnando diversi livelli di priorità alle attività future e adottando strumenti o tecniche che facilitino il loro sviluppo.



# Soft Skills

- **Rete di contatti**. La capacità di sviluppare, mantenere e favorire i contatti sia a livello interno che esterno, con l'obiettivo di raggiungere i migliori risultati per l'organizzazione, salvaguardandone l'immagine.
- **Capacità di ricerca e di gestione delle informazioni**. La capacità di reperire informazioni, distinguere tra fonti o letteratura primaria e secondaria, di utilizzare la biblioteca - in modo tradizionale o digitale - per trovare informazioni su Internet e di utilizzare diversi metodi di ricerca e tecniche di valutazione.



# Soft Skills

- **Tolleranza allo stress**. La capacità di mostrare resistenza in situazioni complicate o stressanti, mantenendo inalterato il livello di qualità delle mansioni svolte.
- **Consapevolezza di sé**. La capacità di identificare i propri punti di forza e di debolezza reali, così come le motivazioni e i valori da cui deriva il comportamento di ognuno.
- **Equilibrio personale**. La capacità di gestire con successo i frequenti conflitti che sorgono tra vita privata e professionale, tra obiettivi e valori personali e quelli aziendali.
- **Gestione di conflitti**. La capacità di gestire i conflitti, quindi di stimolare il dialogo, regolare o risolvere i conflitti tra due o più parti.
- **Adattabilità culturale**. La capacità di svolgere progetti di livello manageriale e imprenditoriale in ambienti multiculturali.



# Atteggiamento verso la competenza

## Scopo

**Promuovere l'uso *in situazione* delle conoscenze**

**(e non solo la loro acquisizione)**

## Esigenze

Orientare  
l'azione  
didattica

## Strategie

Utilizzare  
strumenti  
adeguati

**Progettare  
per lo sviluppo  
delle competenze!**





**Progettare per competenze  
implica  
pensare ad una Nuova Didattica**

- Costruzione e non riproduzione della conoscenza
- Rappresentare la complessità della realtà
- Situazioni di apprendimento basate su casi reali
- Rappresentazioni multiple della realtà
- Apprendimento collaborativo
- Pratiche riflessive e metacognitive



Tracciabilità e sicurezza alimentare

REGOLAMENTO (CE) N. 178/2002

REGOLAMENTO DI ESECUZIONE (UE) N. 931/2011

REGOLAMENTO (UE) N. 1169/2011

Claim salutistici



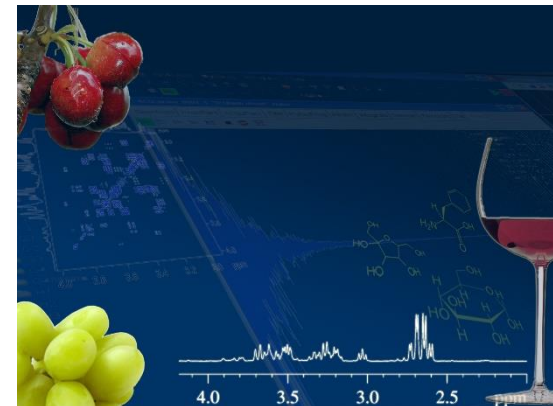
**Servizi analitici**  
**Sistemi di supporto alle decisioni**



Controllo qualità  
Controllo di processo  
Tracciabilità analitica



Barcode o QR Code



Natural Code

**Wheat Tracer®**

Wine Grapes Tracer

Vine Leaf Tracer

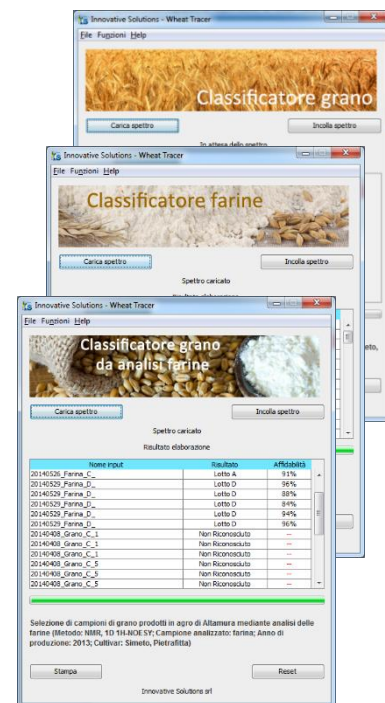
**Table Grape Preservability Predictor**

**(Brevetto n. 0001423469 del 27/07/2016)**

**IS ILC (web app)**

**IS Tracer (web app)**

*in Oleo Veritas*



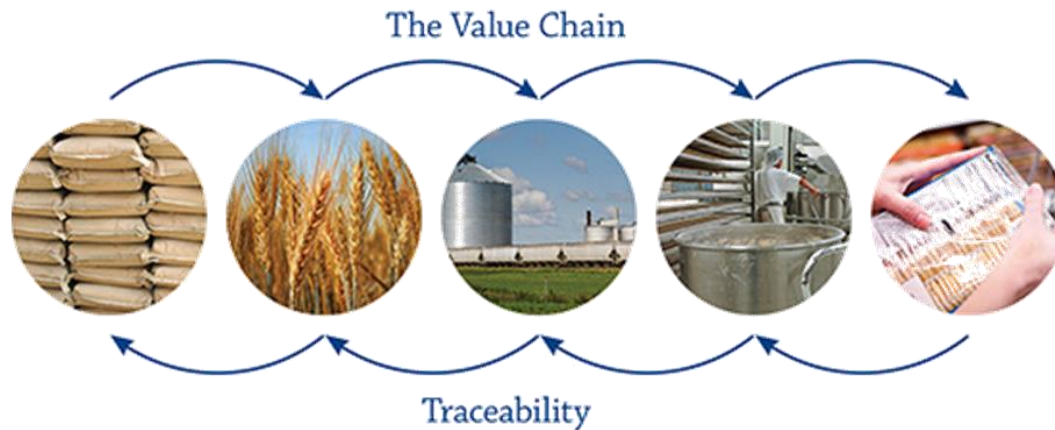
## Validazione dei metodi analitici

**2012:** Validation of a single excitation pulse  $^1\text{H}$  NMR experiment with presaturation of the solvent for quantification of pesticides in a model mixture

**2014:** Validation of a 1D  $^1\text{H}$ -NOESY experiment with presaturation of the solvent for fingerprinting of wheat and flour

**2016:** Validation of a 1D  $^1\text{H}$ -NOESY experiment with presaturation of the solvent for fingerprinting of wine grapes e quantification of metabolites





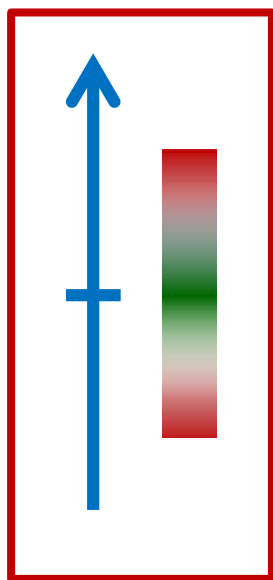


## Perchè la risonanza magnetica?

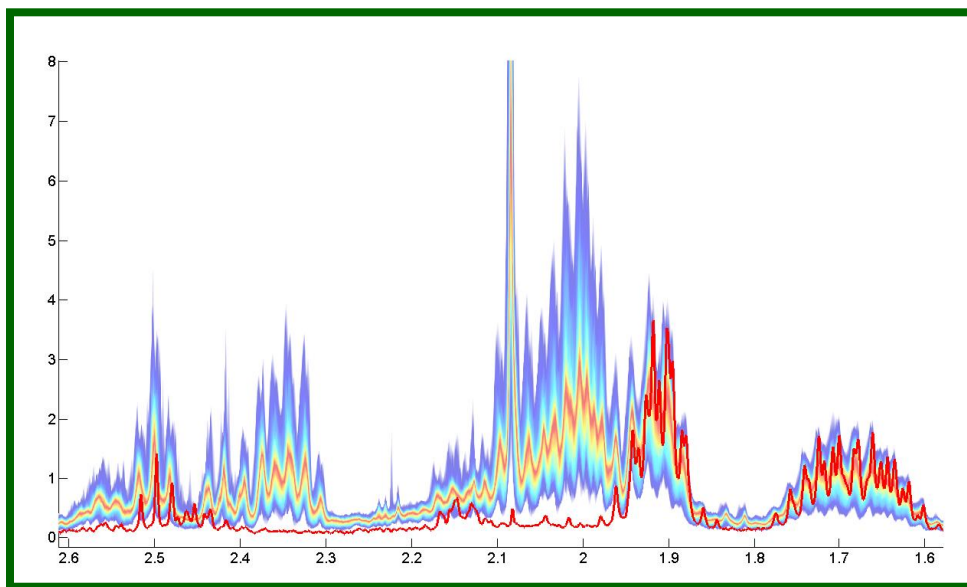
- Alta riproducibilità
- Analisi untargeted (fingerprinting)
- Equivalenza statistica degli spettri
- Database utili già con pochi campioni



Non più tante singole misure per riconoscere un campione, ma solo una misura con tante informazioni



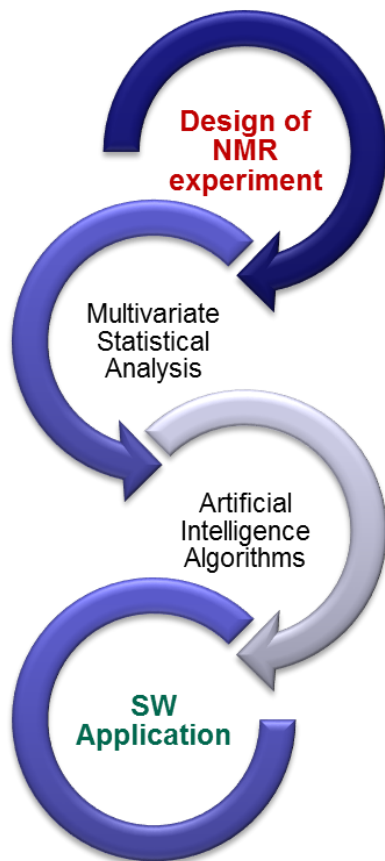
**NO**



**SI**







NMR

PCA, PLS, LDA, etc.

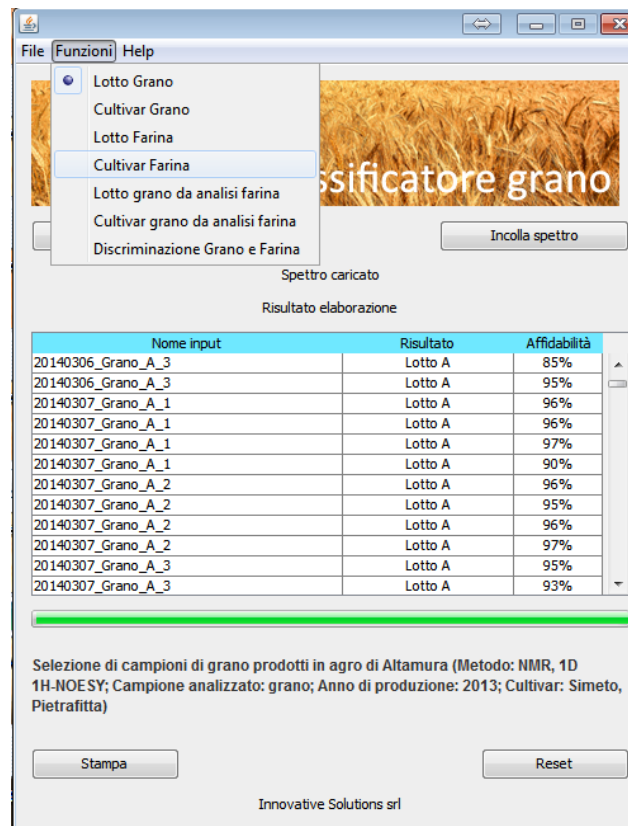
ANN, RF, J48, etc.

Wheat tracer®, IS Tracer



# Wheat tracer<sup>®</sup>

## Come funziona?



The screenshot shows the Wheat Tracer software interface. The menu is open, showing options like 'Lotto Grano', 'Cultivar Grano', 'Lotto Farina', 'Cultivar Farina', 'Lotto grano da analisi farina', 'Cultivar grano da analisi farina', and 'Discriminazione Grano e Farina'. The main window displays a table of results and a description of the analysis method.

Spettro caricato

Risultato elaborazione

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140306_Grano_A_3	Lotto A	85%
20140306_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	90%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	93%


Selezione di campioni di grano prodotti in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: grano; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)

Stampa Reset

Innovative Solutions srl

# Wheat tracer<sup>®</sup>

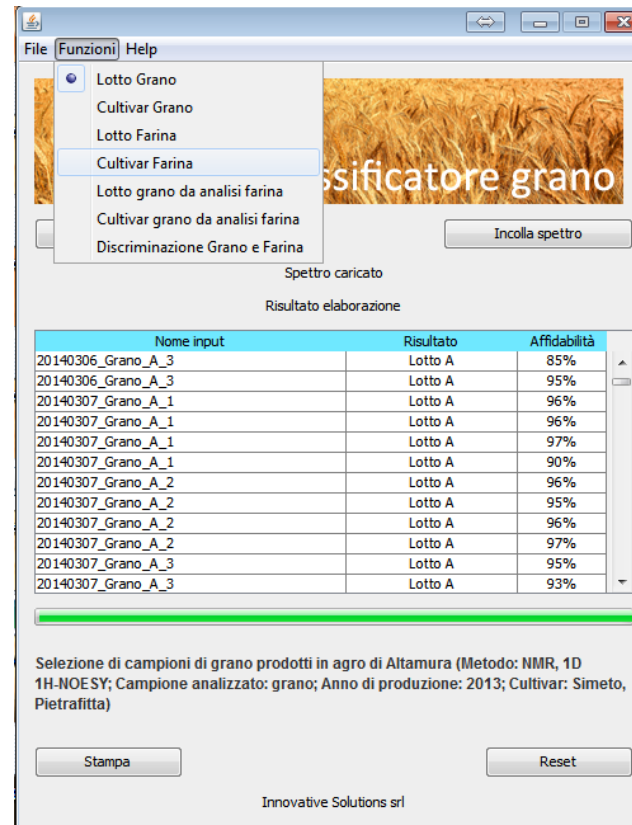
## Cosa fa?



The screenshot shows the main window of the 'Classificatore grano' software. The menu is open, showing options: 'Lotto Grano', 'Cultivar Grano', 'Lotto Farina', 'Cultivar Farina', 'Lotto grano da analisi farina', 'Cultivar grano da analisi farina', and 'Discriminazione Grano e Farina'. The main area contains a 'Carica spettro' button, an 'Incolla spettro' button, and a table with the following data:

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140306_Grano_A_3	Lotto A	85%
20140306_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	90%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	93%

Below the table, there is a text box with the following text: 'Selezione di campioni di grano prodotti in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: grano; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)'. At the bottom, there are 'Stampa' and 'Reset' buttons.



The screenshot shows the main window of the 'Classificatore grano' software. The menu is open, showing options: 'Lotto Grano', 'Cultivar Grano', 'Lotto Farina', 'Cultivar Farina', 'Lotto grano da analisi farina', 'Cultivar grano da analisi farina', and 'Discriminazione Grano e Farina'. The main area contains a 'Carica spettro' button, an 'Incolla spettro' button, and a table with the following data:

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140306_Grano_A_3	Lotto A	85%
20140306_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	90%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	93%

Below the table, there is a text box with the following text: 'Selezione di campioni di grano prodotti in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: grano; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)'. At the bottom, there are 'Stampa' and 'Reset' buttons.

# Wheat tracer<sup>®</sup>

## Come funziona?

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140306_Grano_A_3	Lotto A	85%
20140306_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_1	Lotto A	90%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	96%
20140307_Grano_A_2	Lotto A	97%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	95%
20140307_Grano_A_3	Lotto A	93%

Selezione di campioni di grano prodotti in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: grano; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)

Stampa Reset

Innovative Solutions srl

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140529_Farina_D_	Lotto D	85%
20140529_Farina_D_	Lotto D	95%
20140529_Farina_D_	Lotto D	94%
20140529_Farina_D_	Lotto D	96%
20140529_Farina_D_	Lotto D	97%
20140529_Farina_D_	Lotto D	97%
20140529_Farina_D_	Lotto D	91%
20140529_Farina_D_	Lotto D	94%
20140529_Farina_D_	Lotto D	96%
20140529_Farina_D_	Lotto D	92%
20140529_Farina_D_	Lotto D	91%

Selezione di campioni di farina ottenuta da grano prodotto in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: farina; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)

Stampa Reset

Innovative Solutions srl

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140522_Farina_C_	Lotto C	80%
20140522_Farina_C_	Lotto C	95%
20140522_Farina_C_	Lotto C	95%
20140522_Farina_C_	Lotto C	96%
20140522_Farina_C_	Lotto C	96%
20140522_Farina_C_	Lotto C	97%
20140522_Farina_C_	Lotto C	86%
20140522_Farina_C_	Lotto C	92%
20140522_Farina_C_	Lotto C	97%
20140522_Farina_C_	Lotto C	93%
20140522_Farina_C_	Lotto C	94%
20140522_Farina_C_	Lotto C	96%

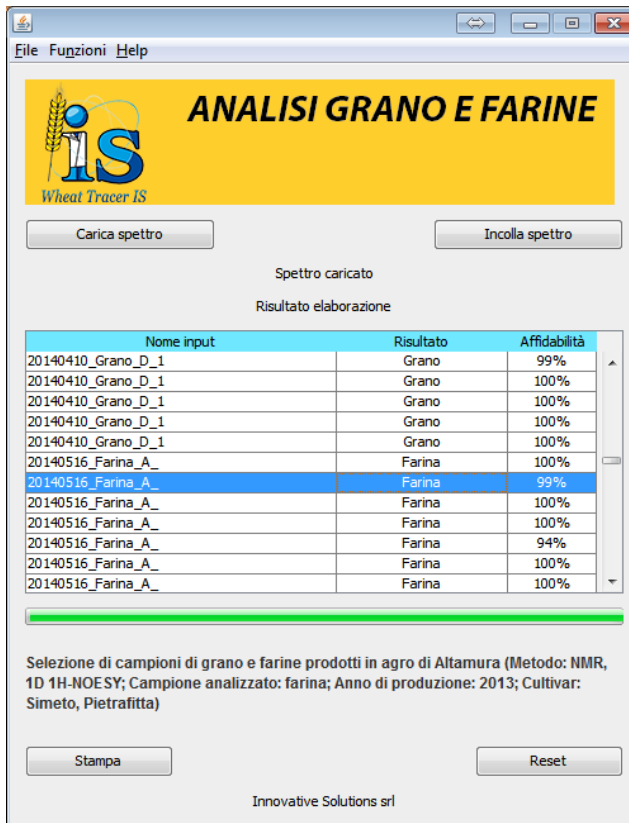
Selezione di campioni di grano prodotti in agro di Altamura mediante analisi delle farine (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: farina; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)

Stampa Reset

Innovative Solutions srl

# Wheat tracer®

...e se l'operatore carica i dati di una matrice diversa?



The screenshot shows the 'ANALISI GRANO E FARINE' software interface. It features a menu bar (File, Funzioni, Help), a logo for 'Wheat Tracer IS', and buttons for 'Carica spettro' and 'Incolla spettro'. Below these are labels for 'Spettro caricato' and 'Risultato elaborazione'. A table displays the analysis results for various samples, including grain and flour, with columns for 'Nome input', 'Risultato', and 'Affidabilità'. At the bottom, there is a text block describing the sample selection and analysis method, along with 'Stampa' and 'Reset' buttons, and the company name 'Innovative Solutions srl'.

Nome input	Risultato	Affidabilità
20140410_Grano_D_1	Grano	99%
20140410_Grano_D_1	Grano	100%
20140410_Grano_D_1	Grano	100%
20140410_Grano_D_1	Grano	100%
20140410_Grano_D_1	Grano	100%
20140516_Farina_A_	Farina	100%
20140516_Farina_A_	Farina	99%
20140516_Farina_A_	Farina	100%
20140516_Farina_A_	Farina	100%
20140516_Farina_A_	Farina	94%
20140516_Farina_A_	Farina	100%
20140516_Farina_A_	Farina	100%

Selezione di campioni di grano e farine prodotti in agro di Altamura (Metodo: NMR, 1D 1H-NOESY; Campione analizzato: farina; Anno di produzione: 2013; Cultivar: Simeto, Pietrafitta)

Stampa Reset

Innovative Solutions srl

Wheat Tracer®  
se ne accorge!

# Wheat tracer<sup>®</sup>

## Sistema di supporto alle decisioni



# Wheat tracer<sup>®</sup>



A

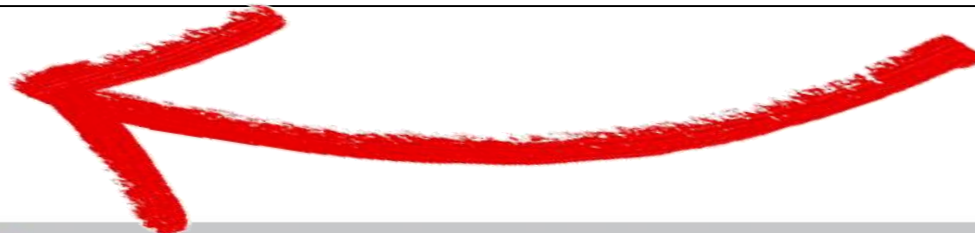
B

C

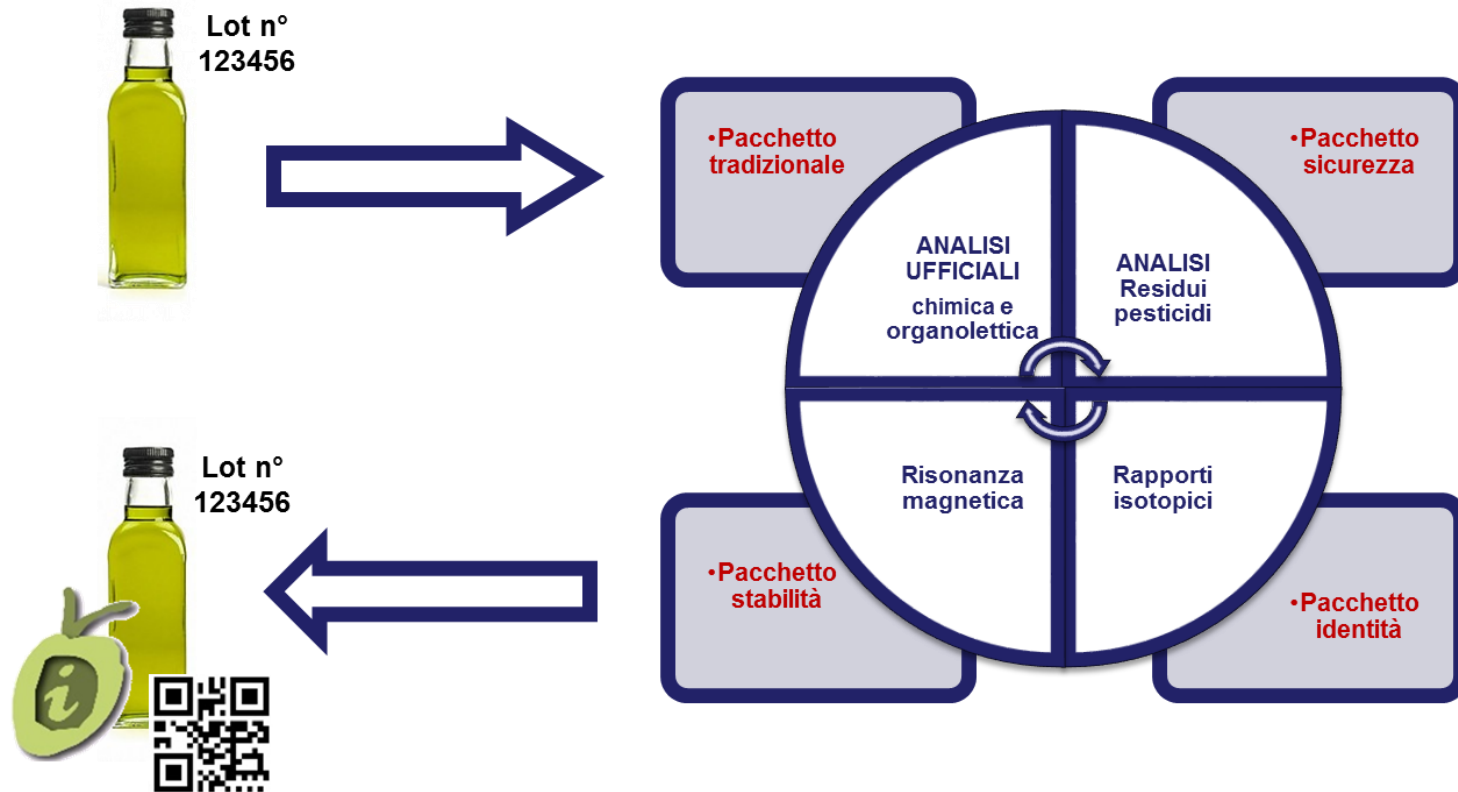
D

E

Bread		
Cake		
Cookies	✓	98.45 %
Crossants		
Pasta		



# In Oleo Veritas

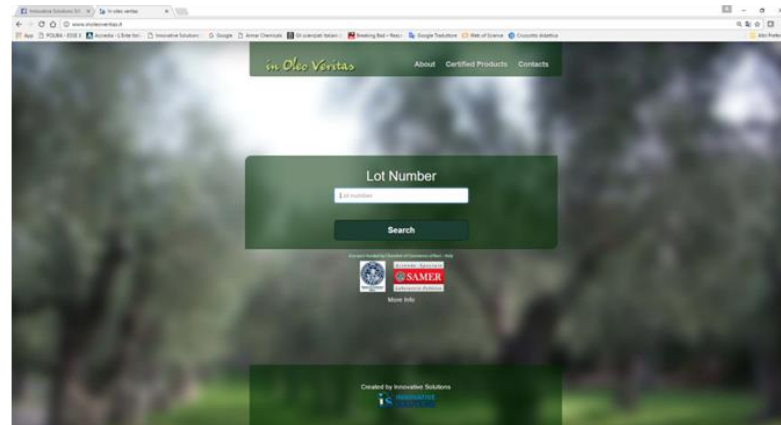
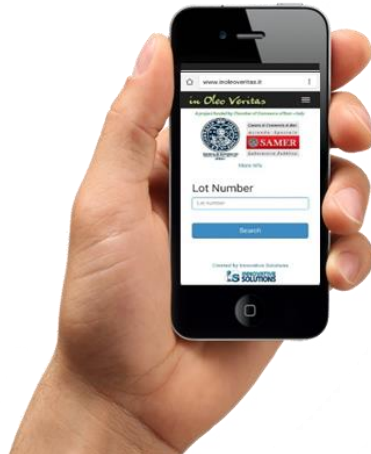




# In Oleo Veritas

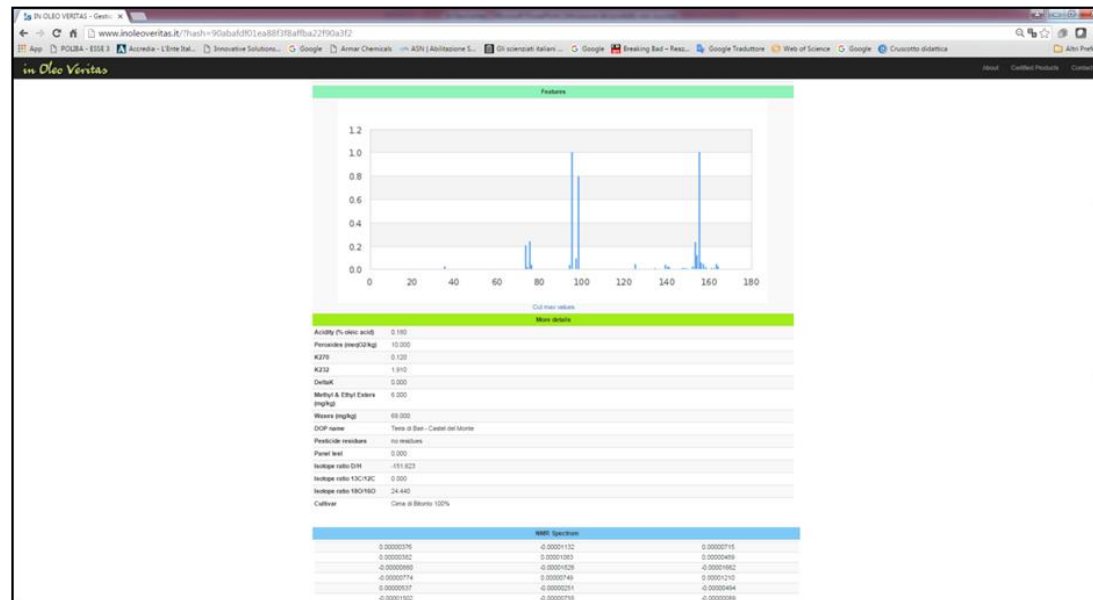


Lot n°  
123456



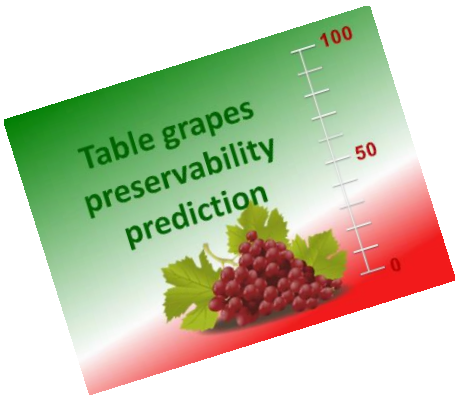
[www.inoleoveritas.it](http://www.inoleoveritas.it)

# In Oleo Veritas



# IS TGPP

## Table Grape Preservability Predictor (Brevetto)



### Previsioni

Produzione pugliese: ~ 1.000.000 t/anno

Valore commerciale: ~ 1 miliardo €/anno

Perdite per deperimento merce: ~30% (~ 300 milioni €/anno)

Supponendo di ridurre solo del 3 % le perdite per deperimento, IS è in grado di far recuperare alle imprese del comparto ortofrutticolo 9 milioni €/anno

Investimento iniziale: **0.5 milioni €**

Costi di gestione: **0.5 milioni €/anno**

BEP superato già nel primo anno



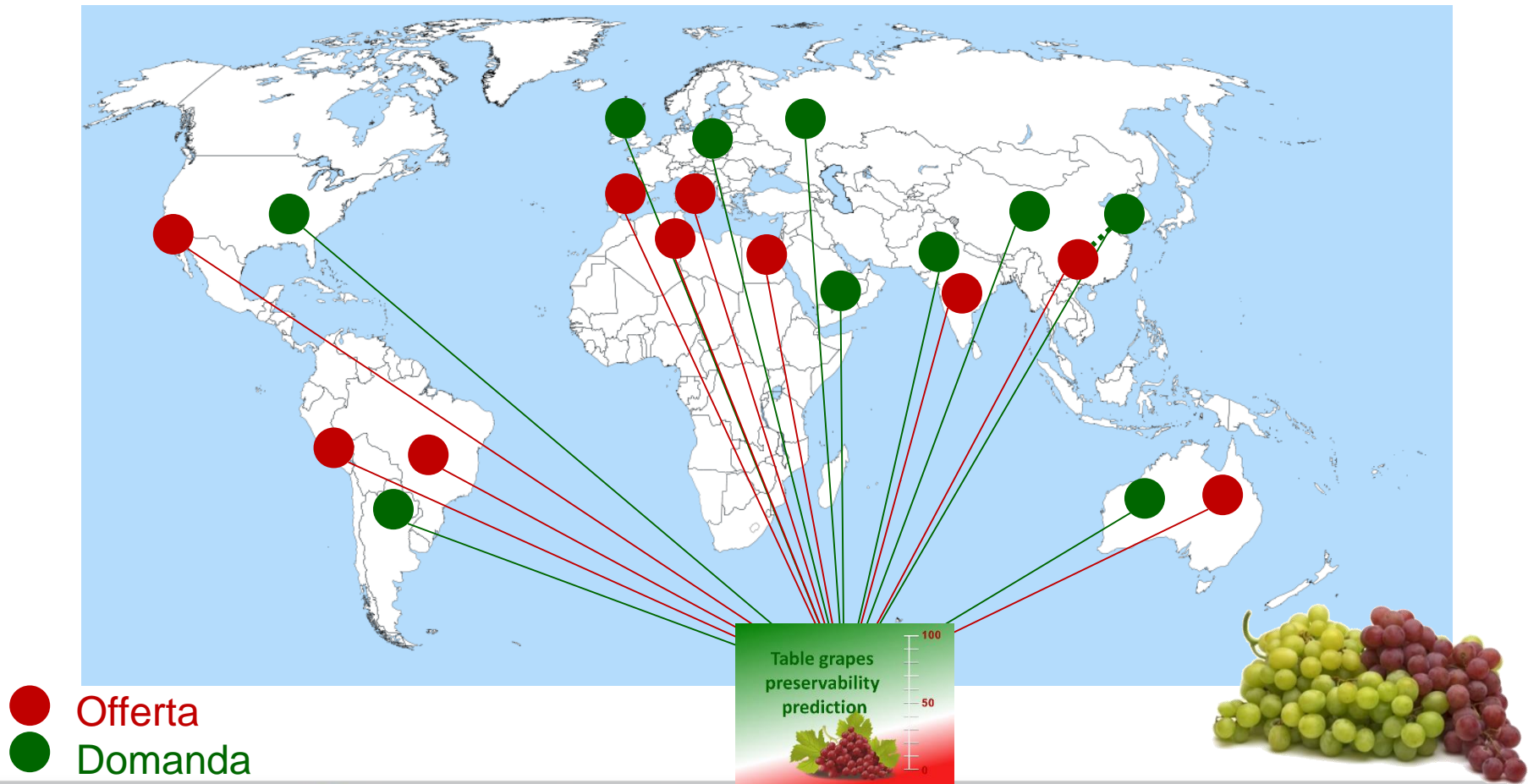
# IS TGPP

## Table Grape Preservability Predictor (Brevetto)



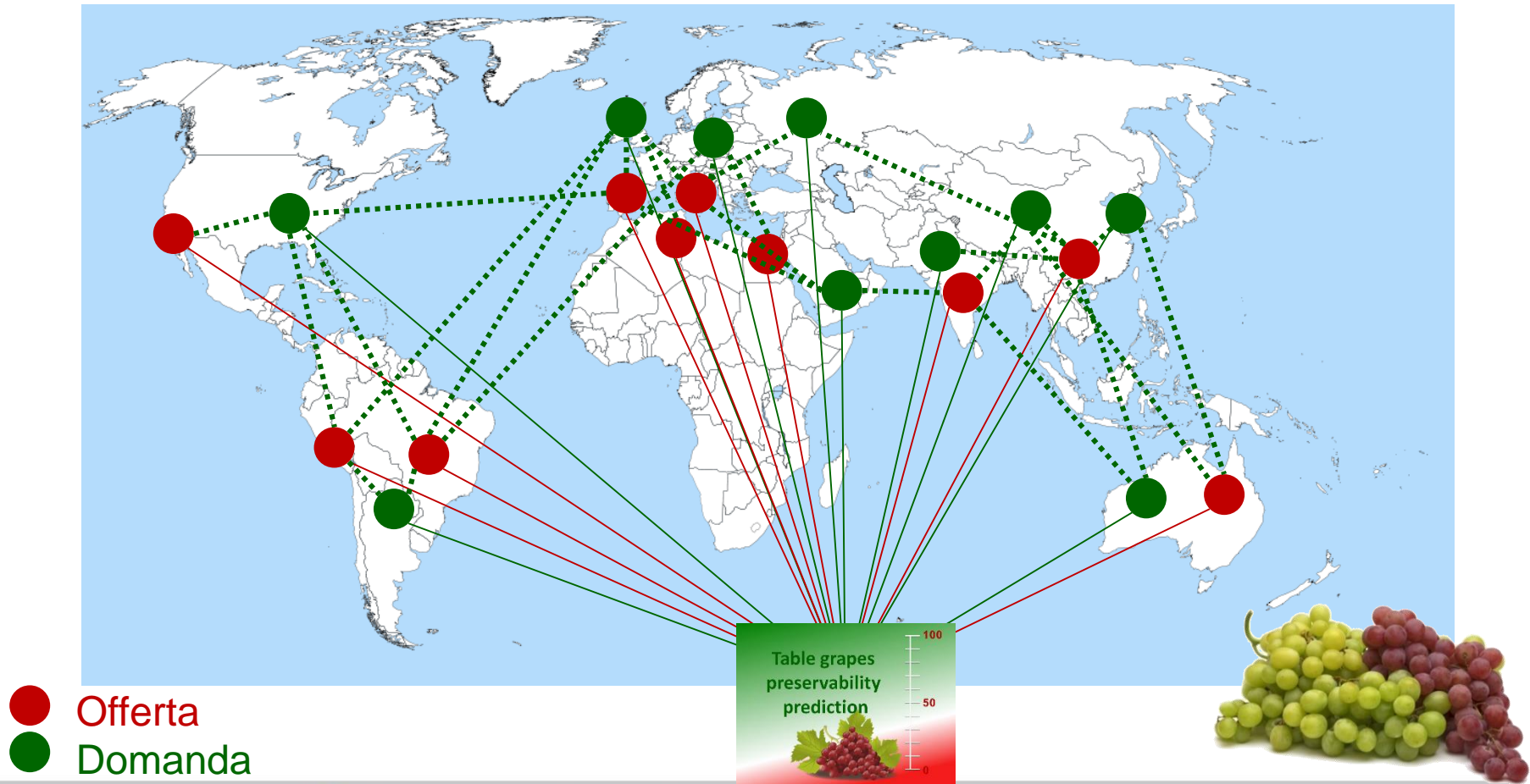
# IS TGPP

## Table Grape Preservability Predictor (Brevetto)



# IS TGPP

## Table Grape Preservability Predictor (Brevetto)



# IS Network



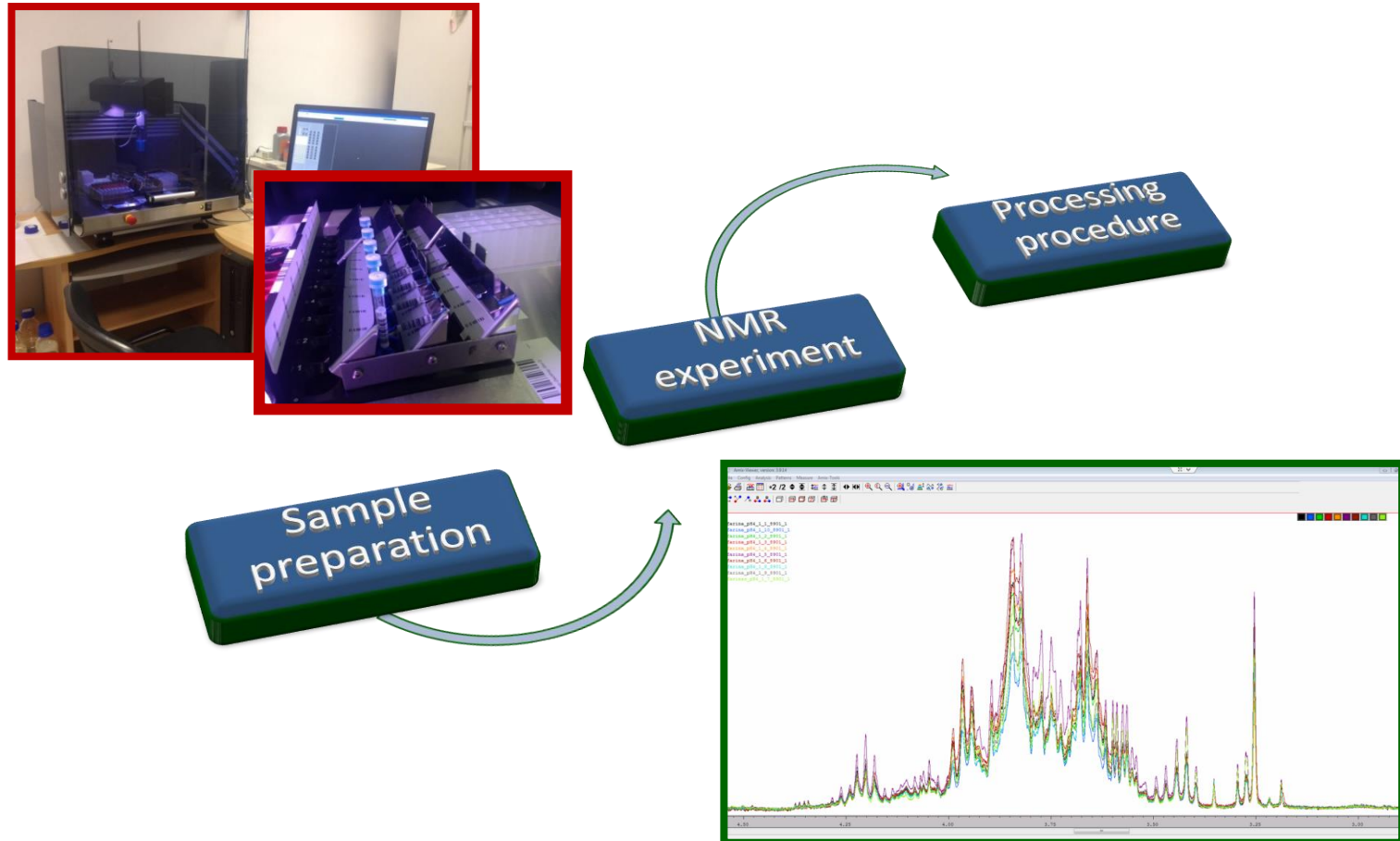
**Network internazionale**

**15 nazioni**

**80 partner**

**114 spettrometri NMR**

# Validazione





# Validazione

www.innovative-solutions.it → Intranet → ILC

The screenshot displays the website www.innovative-solutions.it. The main navigation bar includes links for HOME, ABOUT US, PRODUCT & SERVICES, PUBLICATIONS, PRESS & MEDIA, **INTRANET**, and CONTACT US. The INTRANET link is highlighted with a red box, and a red arrow points to a dropdown menu containing the following items: IS Tracer, **ILC**, HRMS, and NMR. The ILC item is also highlighted with a red box. A red arrow from the ILC dropdown points to a red-bordered inset window titled "Interlaboratory Comparisons". This inset window shows a "Welcome" message, a "Login" form with fields for "Username" and "Password", and an "Access" button. To the right of the login form, there is a section titled "International NMR Comparison on fingerprinting of wheat and flours (IS-NMR-ILC 001\_2014)" with a brief description of the project's goals.

# Validazione

## Data input and intra-laboratory statistics

Measurement 4  Check:

Measurement 5  Check:

**S7 / TSP | Tube X**  
Description: Signal ratio (S7)/(TSP)

Measurement 1  Check:

Measurement 2  Check:

Measurement 3  Check:

Measurement 4  Check:

Measurement 5  Check:

I agree with contract terms.

Save and submit

On-line data input by a validated procedure in agreement with ISO/IEC 17043 requirements

For each entry, outliers are identified according to 4 different tests (Dixon, Huber and Grubbs)

Interlaboratory Comparisons Amministrazione Valore LCC&F

Home Amministratore Laboratori Eventi Statistiche Avvisi Impostazioni Logout

Lista Eventi

- Nuovo Evento
- IRL3 Interlaboratory comparison n.1 - SAMER
- NMR Interlaboratory Comparison no. 1 - SAMER-Retlab
- NMR Interlaboratory Comparison no. 1 Step 2 - SAMER-Retlab
- International NMR Inter-Laboratory Comparison IS-NMR-ILC 001 2014
- SW-test
- SW-test17
- SW-test18
- SW-test19
- International NMR Inter-Laboratory Comparison IS-NMR-ILC 001 2014 - Final version
- Laboratori Associati
- Aggiungi Segnale
- Modifica Segnale
- Aggiungi Tubi
- Modifica Evento
- Elaborazione Dati
- Performances Evento
- Simulazione
- Questionario
- Mostra Risposte
- Esporta in XLS

International NMR Inter-Laboratory Comparison IS-NMR-ILC 001 2014

Sezione	Shapiro	Huber	Dixon	GrubbsG1	GrubbsG2
Lab 01 - Bruker 400, 2003 [Università degli studi di Modena e Reggio Emilia (CGIS)]					
K(S1)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S2)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S3)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S4)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S5)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S6)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S7)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
Lab 04 - Varian 500, 2005 (Università degli studi di Roma Sapienza - Dip. Di Chimica - Laboratorio NMR prof. Manetti)					
K(S1)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S2)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S3)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S4)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S5)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S6)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
K(S7)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✗
Lab 06 - Bruker 400, 2008 [Università La Sapienza - Dip. di Chimica (Lab. NMR Prof. Delfini)]					
K(S1)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓
K(S2)(TSP)	✓	✗	✗	✓	✓

Debug Session

- o time\_shift: 1456232311
- o user: 0
- o admin: 3
- o isnmRcheduEYT

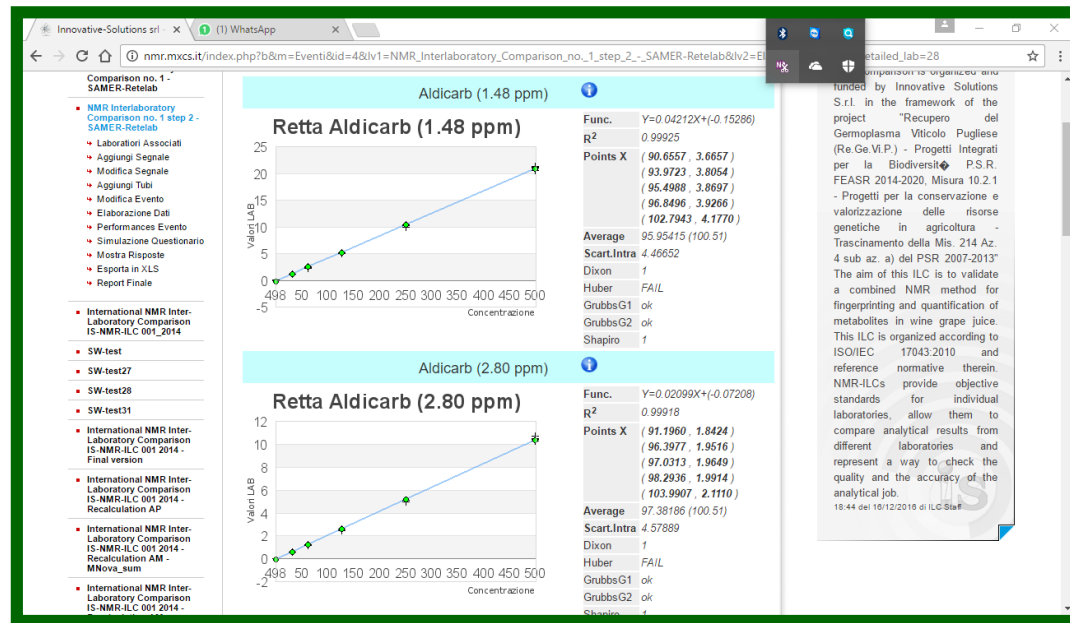
Debug REQUEST

- o Iv1: International\_NMR\_Inter-Laboratory\_Comparison\_IS-NMR-ILC\_001\_2014\_...
- o Final\_version
- o Iv2: Mostra\_Risposte
- o Id: 14
- o m: Eventi

International Comparison on fingerprinting of wheat and flours (IS-NMR-ILC 001\_2014)

# Validazione

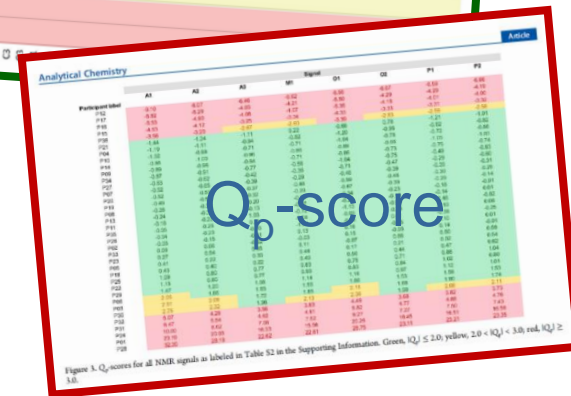
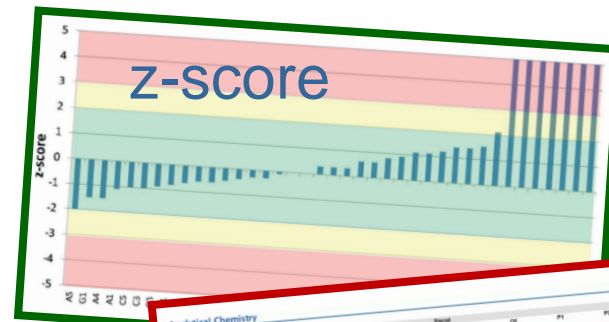
Intra-laboratory statistics  
Calibration lines are developed considering  
entries devoid of outliers



# Validazione

## Inter-laboratory statistics (“crude” results)

$I_{SI}/I_{TSP}$	
Total number of data sets	39
Outliers	9
Number of data sets considered for statistics	30
Degrees of freedom	29
Average	0.02626
Interlaboratory standard deviation	0.00212
CV%	8.1
Minimum	0.02207
Maximum	0.03070
Range	0.00863
Median	0.02610
Repeatability variance	0.0000045901
Interlaboratory variance	0.0000035952
Reproducibility variance	0.0000081853
Confidence interval	0.00178
Minimum confidence limit	0.02537
Maximum confidence limit	0.02714
Reproducibility limit	0.00826



**No risks for random calculation errors!**

# Validazione

«Crude» results (obtained by official and standardized calculation procedures) are published in

«*NMR Interlaboratory Comparisons*» Series  
(NeP Edizioni, Rome)

Scientifically relevant topics are published in international peer reviewed journals



Anal. Chem. 2015, 87, 6709-6717



# Validazione

## 2012: Validation of a single excitation pulse $^1\text{H}$ NMR experiment with presaturation of the solvent for quantification of pesticides in a model mixture



- Participants: 33
- NMR datasets: 38
- Spectrometers:

➤	300 MHz	1
➤	400 MHz	17
➤	500 MHz	4
➤	600 MHz	14
➤	700 MHz	2



analytical  
chemistry

ANALYTICAL CHEMISTRY  
pubs.acs.org/loc

### Performance Assessment in Fingerprinting and Multi Component Quantitative NMR Analyses

Vito Gallo,<sup>8,12,3</sup> Nicola Intini,<sup>3,4</sup> Piero Mastrolilli,<sup>1,3</sup> Mario Latronico,<sup>1,3</sup> Pasquale Scapicchio,<sup>3</sup> Maurizio Triggiani,<sup>6</sup> Vitoantonio Bevilacqua,<sup>6</sup> Paolo Fanizzi,<sup>6</sup> Domenico Acquotti,<sup>6</sup> Cristina Airoldi,<sup>9</sup> Fabio Arnesano,<sup>10</sup> Michael Assfalg,<sup>11</sup> Francesca Benevelli,<sup>12,13</sup> Davide Bertelli,<sup>14</sup> Laura R. Cagliani,<sup>15</sup> Luca Casadei,<sup>16</sup> Flaminia Cesare Marincola,<sup>17</sup> Giuseppe Colafemmina,<sup>10,18</sup> Roberto Consolmi,<sup>15</sup> Cesare Cosentino,<sup>19</sup> Silvia Davalli,<sup>20</sup> Sandra A. De Pascali,<sup>21</sup> Virginia D'Auto,<sup>22</sup> Andrea Faccini,<sup>8</sup> Roberto Gobetto,<sup>23</sup> Raffaele Lamanna,<sup>24</sup> Francesca Ligouri,<sup>25</sup> Francesco Longobardi,<sup>10</sup> Domenico Mallamace,<sup>26</sup> Pierluigi Mazzei,<sup>27</sup> Ilcana Mengozzo,<sup>28</sup> Salvatore Milone,<sup>29</sup> Adele Mucci,<sup>30</sup> Claudia Napoli,<sup>12</sup> Thelma Pertinhez,<sup>8</sup> Antonino Rizzuti,<sup>1</sup> Luca Rocchigiani,<sup>31</sup> Elisabetta Schievano,<sup>28</sup> Fabio Sciubba,<sup>16</sup> Anatoly Sobolev,<sup>32</sup> Leonardo Tenori,<sup>33</sup> and Mariacristina Valerio<sup>16</sup>

Anal. Chem. 2015, 87, 6709-6717

# Validazione

		Line 123		Line 145		Line 12345	
Analyte	$\delta$	$X_m$ (mg/L)	CV%	$X_m$ (mg/L)	CV%	$X_m$ (mg/L)	CV%
Aldicarb	1.48	94.75	1.36	94.78	1.64	94.77	1.41
	2.80	95.83	1.80	95.75	2.12	95.63	3.71
	7.74	94.15	2.10	93.89	2.08	94.06	2.14
Methamidophos	3.77	70.51	2.91	70.55	3.17	70.49	2.98
Oxadixyl	3.34	282.53	2.83	282.22	3.37	282.45	3.04
	7.50-7.16	284.00	1.94	283.99	2.62	284.69	2.04
Pirimicarb	3.02	415.66	2.55	414.36	2.79	414.56	2.86
	3.15	418.34	2.13	419.15	2.62	418.94	2.25

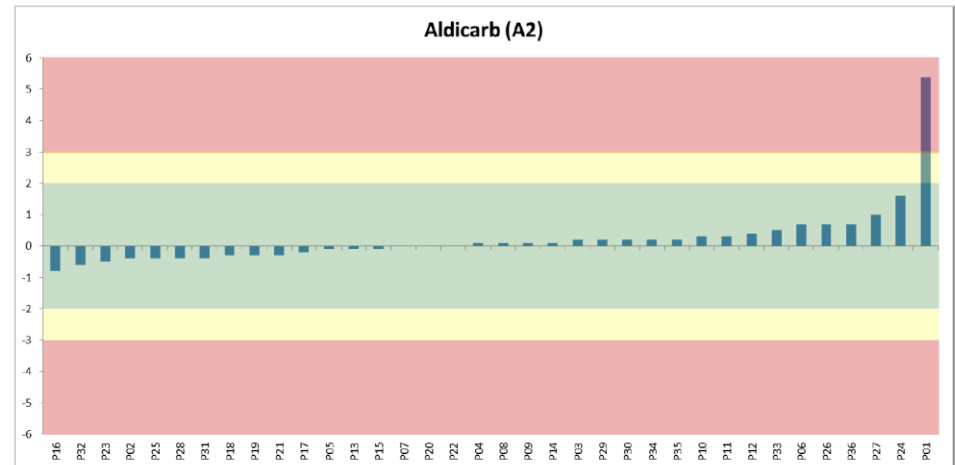


# Validazione

Analyte	$\delta$	Line 123		Line 145		Line 12345	
		$X_m$ (mg/L)	CV%	$X_m$ (mg/L)	CV%	$X_m$ (mg/L)	CV%
Aldicarb	1.48	94.75	1.36	94.78	1.64	94.77	1.41
	2.80	95.83	1.80	95.75	2.12	95.63	<b>3.71</b>
	7.74	94.15	2.10	93.89	2.08	94.06	2.14
Methamidophos				70.55	3.17	70.49	2.98
Oxadixyl							3.04
							3.04
Pirimicarb	3.02	415.66	2.55				2.86
	3.15	418.34	2.13	419.15	2.62	418.94	2.25

**< 5% typically accepted for this range of concentration**

$$z = \frac{C_i - \bar{C}}{\sigma}$$





# Validazione

What happens when signal integrals are referred to TSP ?

Example: Aldicarb - 1.48 ppm

Value 1 (TSP referred)	Value 2 (Not referred)	t calc	t tab
93.85	93.76	0.41	2.92
94.51	94.52		
95.55	95.71		

Values are not different according to t-test

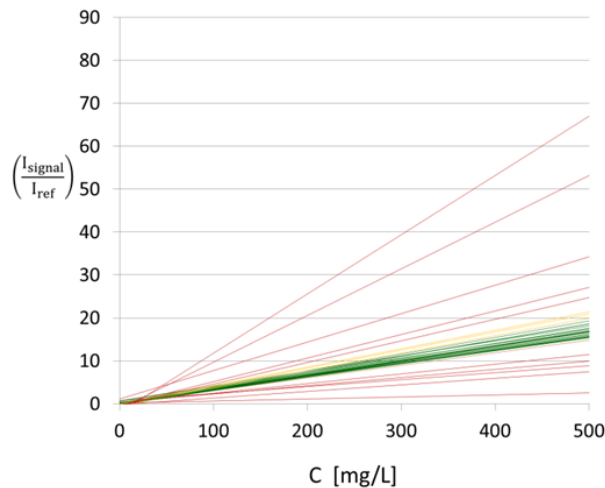
$$\frac{I_{\text{Signal}}}{I_{\text{TSP}}}$$

$$I_{\text{Signal}}$$



# Validazione

Statistical equivalence of the calibration lines  
implies  
statistical equivalence of scaled NMR spectra



$$Q_p = \frac{a_i - \bar{a}}{\sigma_{\text{slope}}} \leq 2$$

# Validazione

## 2014: Validation of a 1D <sup>1</sup>H-NOESY experiment with presaturation of the solvent for fingerprinting of wheat and flour



- Countries: 8
- Participants: 37
- NMR datasets: 39
- Spectrometers:
  - 400 MHz 16
  - 500 MHz 7
  - 600 MHz 14
  - 700 MHz 2



# Validazione

## 5 NMR tubes

**Tube A :** 0.7 mL of deuterated methanol 99.80 %D

**Tube B:** wheat extracts n. 1 in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (90/10, acidic solution at pH = 2.0 by hydrochloric acid). Tubes contained also sodium azide as biocide (concentration 15mg/100mL) and 3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3-d<sub>4</sub> acid sodium salt (TSP, concentration 0.2 mg/mL)

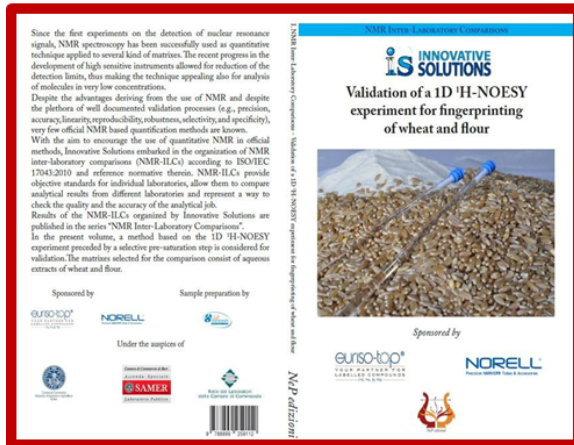


**Tube C:** wheat extracts n. 2 in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (90/10, acidic solution at pH = 2.0 by hydrochloric acid). Tubes contained also sodium azide as biocide (concentration 15mg/100mL) and 3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3-d<sub>4</sub> acid sodium salt (TSP, concentration 0.2 mg/mL)

**Tube D:** flour extracts n. 1 in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (90/10, acidic solution at pH = 2.0 by hydrochloric acid). Tubes contained also sodium azide as biocide (concentration 15mg/100mL) and 3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3-d<sub>4</sub> acid sodium salt (TSP, concentration 0.2 mg/mL)



**Tube E:** flour extracts n. 2 in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O (90/10, acidic solution at pH = 2.0 by hydrochloric acid). Tubes contained also sodium azide as biocide (concentration 15mg/100mL) and 3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3-d<sub>4</sub> acid sodium salt (TSP, concentration 0.2 mg/mL)

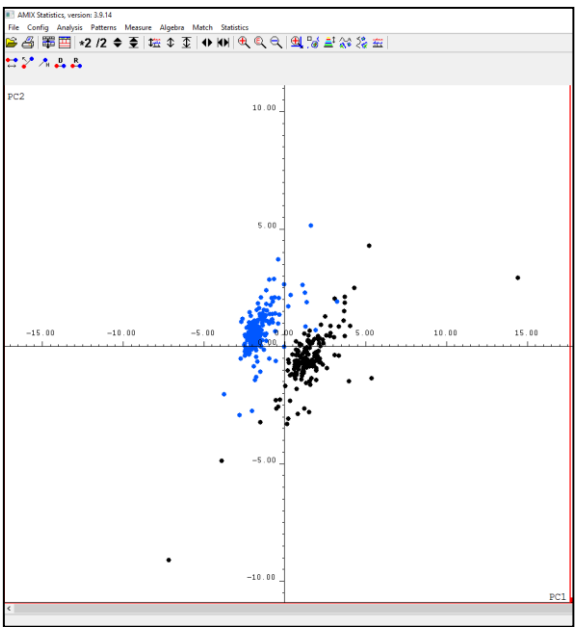


# Validazione

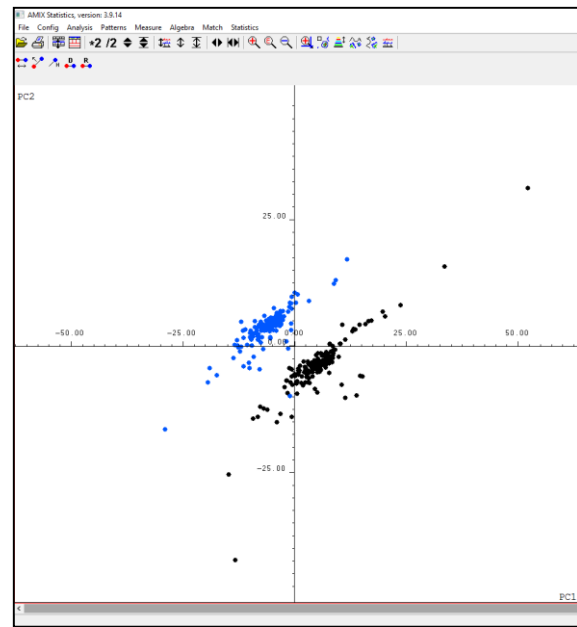
- Tube B
- Tube C



7 variables



Regular bucketing

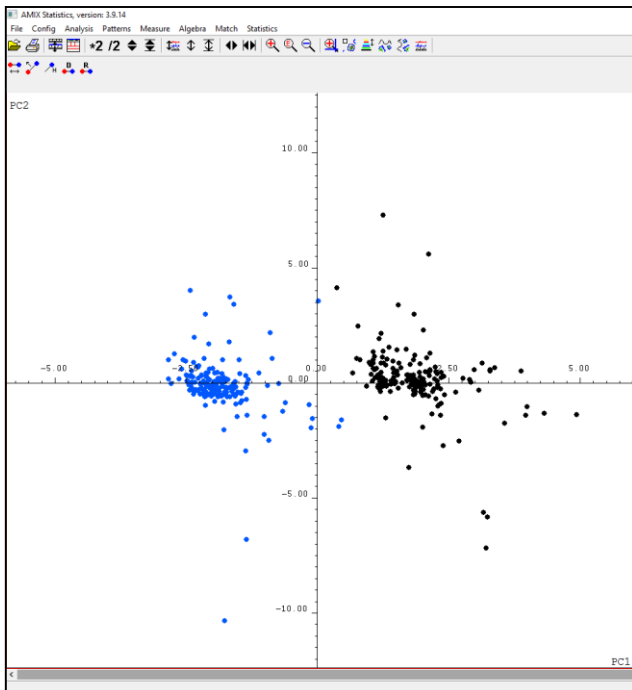


# Validazione

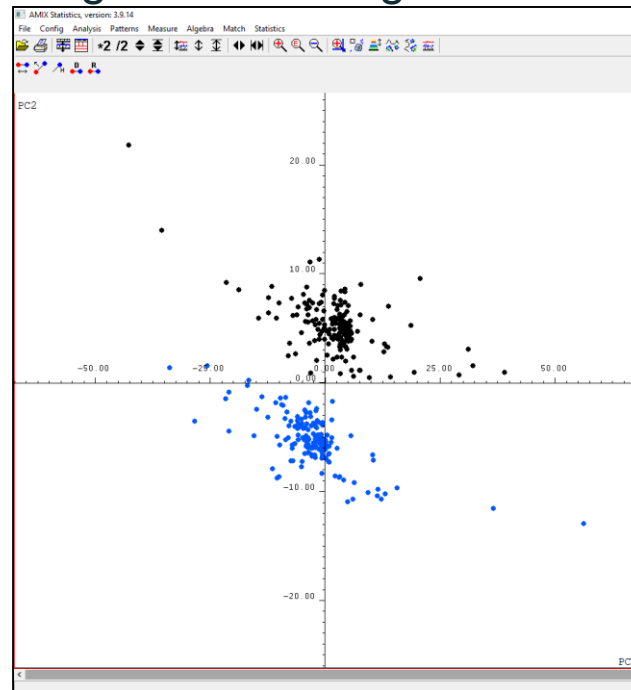
- Tube D
- Tube E



## 7 variables

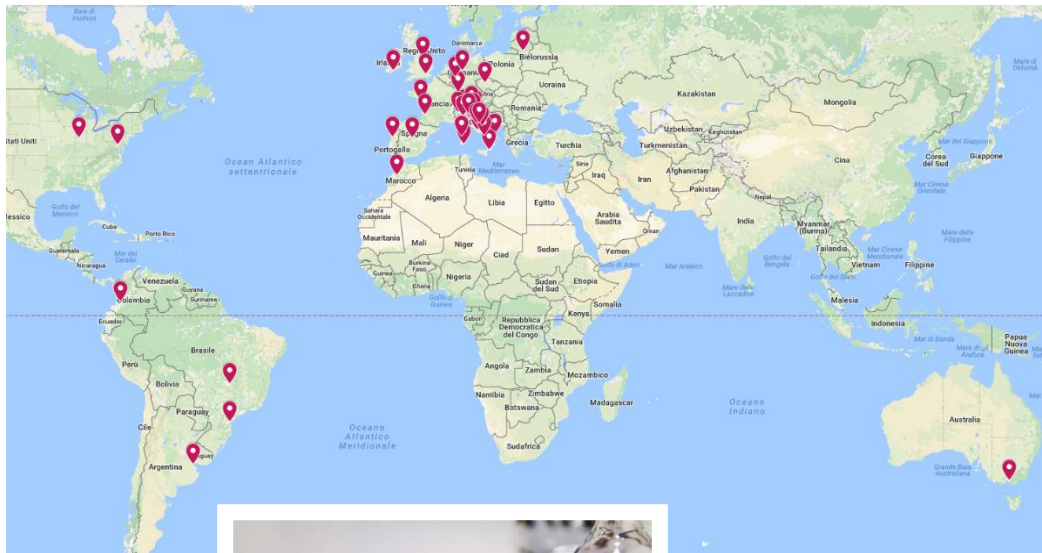


## Regular bucketing



# Validazione

**2016:** Validation of a 1D  $^1\text{H}$ -NOESY experiment with presaturation of the solvent for fingerprinting of wine grapes e quantification of metabolites



Countries: 12 (15)  
Participants: 47 (52)  
NMR datasets: 66 (76)

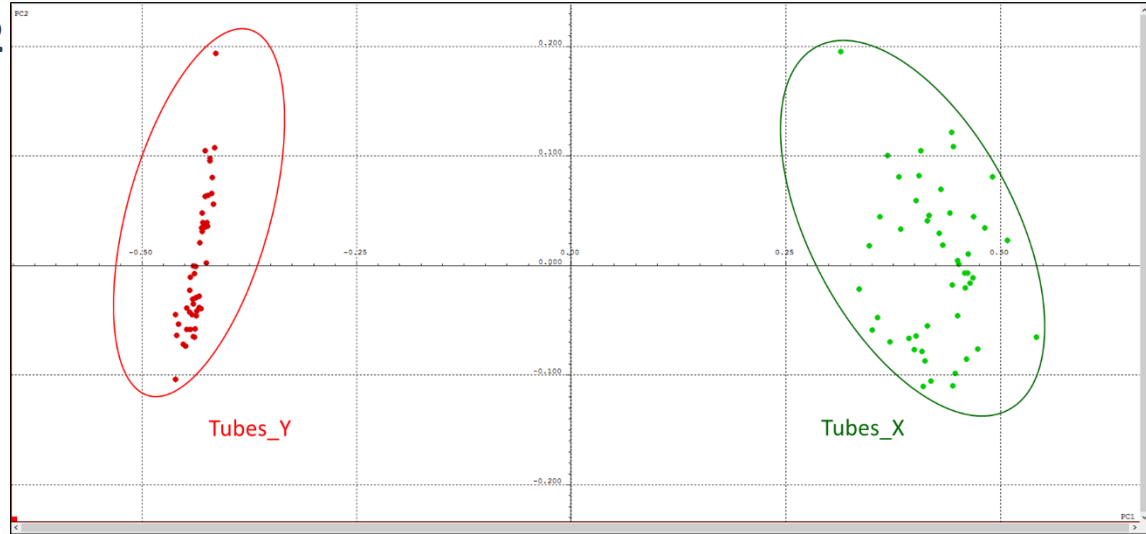
Spectrometers:  
300 MHz 2  
400 MHz 23  
500 MHz 18  
600 MHz 18  
700 MHz 5



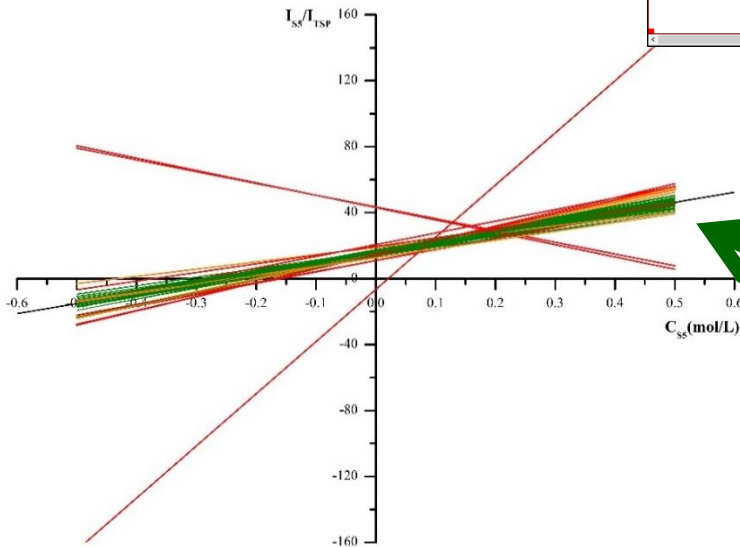
# Validazione



PC2



PC1



$$Q_p(\text{slope}) = \frac{a_i - \bar{a}}{\sigma_{\text{slope}}} \leq 2$$

$$Q_p(\text{intercept}) = \frac{b_i - \bar{b}}{\sigma_{\text{intercept}}} \leq 2$$



# Conclusioni

**Tracciabilità analitica, controllo qualità e controllo di processo sono condotti in maniera ottimale grazie a:**

- **NMR Apps robuste, versatili e affidabili**
- **NMR Apps customizzabili**
- **NMR Apps validate**

