安捷伦化学工作站



了解您的化学工作站

Agilent Technologies

注意

© 安捷伦科技有限公司，2004

根据美国和国际版权法，未经安捷伦公司书面许可，本书内容不得以任何形式复制 （包括电子存储修改或翻译）。

手册部件号

G2070-97700

版本

2005 年 1 月

德国印刷

Agilent Technologies
Hewlett-Packard-Strasse 8
76337 Waldbronn, Germany

软件版本

本指南适用于 B.01.01C 版安捷伦化学工作站软件，其中 01C 指软件的修订版，并不影响本指南的技术准确性。

声明

本书内容如有改变，恕不另行通知。安捷伦科技公司对本材料，及由此引出的任何商务和特种用途不承担责任。安捷伦科技公司对本手册中可能有的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。如果安捷伦与用户对本书中的警告术语有不同的书面协议，这些术语与本书中的警告术语冲突，则以协议中的警告术语为准。

技术许可

本书对硬件和/或软件的介绍已获得特许，未经许可，不得使用或复制。

权力限制说明

如果软件用于某一美国政府基本合同或次级合同，软件的使用将作为下列情况之一被许可：按照法案 DFAR 252.227-7014 （1995 年 6 月）确定的 “商业计算机软件”；或者按照法案 FAR 2.101 (a) 确定的 “商业条款”；或者按照法案 FAR 52.227-19 （1987 年 6 月）确定的 “限制计算机软件”；或者任何相当机构法规或合同条款。软件的使用，复制或解密受安捷伦科技标准商业许可条款的管理，美国政府的非 DOD 部门和机构将获得不比法案 FAR 52.227-19 (c) (1-2) （1987 年 6 月）大的权利。美国政府的用户将获得不比法案 FAR 52.227-14 (c) (1-2) （1987 年 6 月）或 DFAR 252.227-7015 (b) (2) （1995 年 11 月）确定的限制权利大的权利，这一原则适用于任何技术数据。

安全警告

小心

小心提示表示危险。提醒您在操作过程中注意，如果执行不当，将影响产品或丢失重要数据。不要忽视**小心**提示。

警告

警告提示表示危险。提醒您在操作过程中注意，如果执行不当，将导致人身伤害或死亡。不要忽视警告提示。

内容提要

本指南介绍安捷伦化学工作站的各种概念。使用户能够更好地了解安捷伦化学工作站的工作原理。

1 安捷伦化学工作站功能

本章介绍化学工作站的主要组成部分及功能。有关化学工作站具体任务使用说明，请参见在线帮助或软件附带的化学工作站教学软件。

2 方法

本章介绍方法的概念及如何使用这些方法。

3 数据采集

本章介绍数据采集、数据文件和工作日志等概念。

4 积分

本章介绍化学工作站中积分器算法的积分概念。介绍了积分算法、积分和手动积分。

5 定量

本章介绍了化学工作站如何进行定量。详细说明了峰面积百分比计算和峰高百分比计算、外标 (ESTD) 法计算、归一化法计算、内标 (ISTD) 法计算，以及对未识别出的峰的定量。

6 峰的识别

本章介绍了峰鉴别的概念。

7 校正

本章介绍了化学工作站的校正功能。

8 自动分析

本章介绍了自动分析的概念。阐述了在化学工作站中如何使用序列，运行序列时会发生什么以及如何自定义序列。

9 批处理浏览

本章介绍了批处理浏览的概念。批处理配置、浏览功能及批处理报告。

10 使用化学工作站报告

本章介绍了何为报告。详细介绍了报告结果、定量结果、报告类型、报告输出方式及序列总结报告。

11 评价系统适用性

12 系统认证

目录

1 安捷伦化学工作站功能 15

概述 16
附加的仪器模块 16
化学工作站硬件 17
关于化学工作站软件 18
操作系统 18
方法和序列 18
系统配置 18
数据模型 18
文件命名规则 19
软件的用户界面 21
数据采集 22
数据分析 — 显示 23
数据分析 — 积分 23
积分器功能功能 24
数据分析 — 定量 25
数据分析 — 标准报告 25
数据分析 — 特定报告 26
应用软件及兼容性 29
自定义 29
自动分析 29
优良实验室规范 31
仪器控制 33
联网 33
说明材料 34
化学工作站目录结构 36

2 方法 39

什么是方法? 40

方法的组成部分 41
- 方法信息 41
- 仪器控制 41
- 数据分析 42
- 运行时选项表 43

方法的状态 44
- 保存的方法 44
- 当前方法 44

创建方法 45

编辑方法 46
- 方法中各部分的编辑 47

方法目录结构 48

运行方法时会发生什么? 49
- 方法运行 50
- 预运行命令或宏 50
- 数据采集 50
- 数据分析 51
- 自定义数据分析 52
- 保存 GLP 数据 52
- 后运行命令或宏 52
- 将方法的副本与数据一起保存 52

方法运行总结 53

3 数据采集 55

什么是数据采集? 56

数据文件 57

在线监视器 58

在线信号监视器 58
工作日志 59
状态信息 60
化学工作站状态 60
状态栏 60
系统视图 61
4 积分 63
什么是积分？ 65
积分的功能 65
化学工作站的积分器算法 66
积分器功能 66
概述 68
确定初始基线 68
跟踪基线 69
基线定位 70
识别峰的特征点 71
术语定义 72
特征点 72
溶剂峰 72
肩峰 （前峰、尾峰） 73
斜率 73
操作原理 74
峰的识别 75
峰宽 75
峰识别过滤器 76
集束 77
峰识别算法 78
非高斯计算 82

基线定位 84
缺省基线的建立 84
基线的开始 85
峰起止符 85
基线的结束 85
基线渗透 86
高级基线跟踪 87
切线撇去 89
不确定峰 94
峰分离代码 95
字符 1 和 2 95
字符 3 95
字符 4 96
峰面积测量 97
面积的确定 98
单位和转换因子 99
积分事件 100
初始事件 100
峰宽 101
最小峰高和峰宽 102
调整积分 102
定时事件 103
自动积分 104
概述 104
操作原理 104
自动积分参数 105
手动积分 106
概述 106
用于手动积分峰的峰分离代码 107
记录手动积分事件 107

5 定量 109

什么是定量？ 110

定量计算 111

校正因子 112
- 绝对响应因子 112
- 乘积因子 112
- 稀释因子 112
- 样品量 113

未校正的计算过程 114
- 面积百分比法和峰高百分比法 114

校正的计算过程 115

外标法计算 116

归一化法计算 118

内标法计算 119
- 第一次运行：校正 120
- 第二次运行：未知样品 121
- 内标法计算校正峰 121
- 内标法计算未校正峰 122

6 峰的识别 123

什么是峰的识别？ 124

峰的匹配原则 125

峰识别的类型 126
- 绝对保留时间 126
- 校正保留时间 126
- 特征峰 126
- 含量限制 126

绝对保留时间 127

校正保留时间 129

单个参考峰 129
多个参考峰 129

特征峰 131
信号关联 132
特征峰确认 132
特征峰比率计算 132

识别过程 134
找出参考峰 134
找出内标峰 134
找出其余的校正峰 135
未识别出的峰的分类 135

7 校正 137

术语定义 138

校正表 139

校正曲线 140

未知样品 142

校正类型 143
单级校正 143
多级校正 144
校正范围 146
校正曲线拟合 146
原点处理 146

分组校正 149

峰加和 150

重新校正 151
什么是重新校正？ 151
为什么要重新校正？ 151
手动重新校正 151
使用峰加和的重新校正 152

重新校正方式的选择 152
重新校正方式 153
未识别峰的重新校正 154

8 自动分析 155

什么是自动分析？ 157

什么是序列？ 158

序列参数 159

序列表 160

序列的建立 161
使用序列表编辑器 161
使用 “插入样品瓶范围”按钮 161
使用 “追加行”按钮 161

利用序列进行分析 162
优先样品 162
含对照样品的序列分析 162
序列停止 162
序列中断 163
序列暂停 163
部分序列运行 163

序列日志文件 165

序列运行时将发生什么？ 166

序列中数据文件的命名 167
序列运行中的数据文件自动命名 167
手动输入数据文件名 168

后序列操作 169
未就绪超时 （仅适用于 LC） 169
静置时间 （仅限于 LC） 169

自动重新校正 170

重新校正详述 171
序列表中的重新校正参数 171
序列类型 174
简明校正序列 175
循环单级校正序列 176
循环多级校正序列 177
方法 A 的分析次序 179
方法 B 的分析次序 180
简明及循环混合校正 181
示例 181
SimpReg 分析次序 182
区间循环校正序列 183
示例 183
区间循环校正序列操作 184
示例 185
使用含相同浓度的多个标样的循环重新校正序列 187
使用 “小循环” 校正样品瓶的循环重新校正序列 187
每次校正使用不同样品瓶的循环重新校正 189
使用不同瓶来开始和结束区间循环校正的区间循环校正序列 189

9 批处理浏览 191

什么是批处理浏览？ 192
批处理配置 193
批处理表 193
化合物表 194
批处理报告 194
用户界面 195
浏览功能 196
在批处理浏览中校正 196

批处理报告 197
批处理历史 197

10 使用化学工作站报告 199

什么是报告？ 200

报告结果 201
未校正报告 201
校正报告 201
外标法报告 201
内标法报告 202

定量结果 203

报告类型 204
向报告类型添加自定义的报告 206

其他报告类型参数 207
峰加和表 207
未校正峰的报告格式 207

报告输出方式 208
报告文件格式 208

序列总结报告 210
概述 210
建立序列总结报告 210

11 评价系统适用性 215

噪音测定 219
使用六倍于标准偏差的方式来计算噪音 219
使用峰到峰公式计算噪音 220
使用 ASTM 方法计算噪音 221
信噪比计算 223
漂移与波动 223

峰对称因子计算 224

系统适用性公式及计算 226

常用定义 227
死体积 227
不保留化合物的保留时间 t (m) [min] 227

性能测试定义 228
统计矩阵 228
统计矩阵、斜峰及剩余峰 229
实际峰宽 W_x [min] 230
容量因子 (USP)，容量比 (ASTM) k′ 230
USP 拖尾因子 (USP) t 230
每个色谱柱的理论塔板数 （USP、 ASTM） n 231
每米理论塔板数 N [1/m] 232
相对保留值 （USP、 ASTM），选择性 Alpha 232
分离度 （USP、 ASTM） R 233

重复性定义 234
样品平均值 M 234
样品标准偏差 S 235
相对标准偏差 RSD[%] (USP) 235
平均值的标准偏差 S_M 235
置信区间 CI 236
回归分析 237
回归系数 238
标准偏差 (S) 238

内部存储双精度数的存取 239

12 系统认证 243

系统认证 244
认证和诊断视图 247

GLPsave 注册数据 248

索引 249



1 安捷伦化学工作站功能

概述 16
附加的仪器模块 16
化学工作站硬件 17
关于化学工作站软件 18
操作系统 18
方法和序列 18
系统配置 18
数据模型 18
文件命名规则 19
软件的用户界面 21
数据采集 22
数据分析 — 显示 23
数据分析 — 积分 23
积分器功能功能 24
数据分析 — 定量 25
数据分析 — 标准报告 25
数据分析 — 特定报告 26
应用软件及兼容性 29
自定义 29
自动分析 29
优良实验室规范 31
仪器控制 33
联网 33
说明材料 34
化学工作站目录结构 36

概述

用于 GC、 LC 及 A/D 系统的化学工作站是集仪器控制、数据采集及数据处理于一体的化学工作站系统，适用于：

- 安捷伦 6890N 气相色谱，
- 用于 LC 的安捷伦 1100 系列模块和系统，
- 安捷伦 35900E 双通道模数转换接口。

该软件适用于 IBM 兼容的个人计算机，在 Microsoft® Windows XP Professional 操作环境下运行。

该软件按单机运行的基本化学工作站进行销售，共有两个版本。所有版本均包括对一个分析仪器进行数据采集、仪器控制、数据分析 （积分、定量及报告）、自动化和自定义。仪器被定义为按单个时间表运行，但可以同时从多个不同的检测器采集数据。这两个版本包括：

- 用于气相色谱 (GC) 系统的单机运行的化学工作站，产品号为 G2070BA，
- 用于液相色谱 (LC) 系统的单机运行的化学工作站，产品号为 G2170BA，

通过购买附加的仪器数据采集和控制模块允许配置多台仪器和多种技术，可以扩展化学工作站软件的仪器控制功能。

附加的仪器模块

附加的仪器模块包括：

- 附加的 GC 仪器控制和数据采集模块，产品号为 G2071BA，
- 附加的 LC 仪器控制和数据采集模块，产品号为 G2171BA，

化学工作站硬件

有关化学工作站硬件的详细信息，请参见 *“安装您的化学工作站”*。

关于化学工作站软件

操作系统

化学工作站要求使用中文版的 Windows XP Professional SP1a 操作系统。

方法和序列

分析方法详细介绍了如何进行某个特定的分离，包括用于仪器控制、数据采集及处理 （包括积分、定量和报告）的所有参数。可以将系统设置为使用不同的方法来采集多个样品的数据。这一系列操作的控制文件称为序列，它保存了各个样品的信息，对适当方法的参考以及自动重新校正性能指标。有关方法和序列的详细信息，请参见第 8 章的 “自动分析”及在线帮助系统。

系统配置

仪器系统的配置可以通过配置编辑器程序来完成。该程序允许您为化学工作站软件定义仪器、仪器的 LAN 地址、数据目录、序列和方法以及颜色定义。有关详细信息，请参见附加化学工作站模块附带的手册。

数据模型

化学工作站软件是围绕基于存储结构 （称为寄存器）的数据模型而设计的。寄存器为多功能结构，可以保存二维 （如时间/强度）和三维 （如时间/强度/波长）信息的分析数据和信息。

可以使用化学工作站提供的命令和功能来建立、扩展、提取和编辑 （不会更改其中的原始数据）寄存器。有关详细信息，请参见在线帮助上的 *《宏编程指南》*。

文件命名规则

命名规则

化学工作站使用以下规则来创建和处理文件和目录的有效名称：

文件或目录名称中不能包括下列字符：

- < > : " / \ | * ?

以下为补充规则：

表 1 受限制的字符

化学工作站参数	字符
方法文件名称：	不允许使用 i% 和 .（小数点）
数据子目录和序列子目录：	不允许使用 [] + = ; , .（小数点）

不能将以下保留的设备名用作文件名：

- CON、 PRN、 AUX、 NUL
- COMx （其中 x 为 1 到 9 的数字）
- LPT1x （其中 x 为 1 到 9 的数字）

也不能在这些名称后附加扩展名 （例如 Nul.txt）。

化学工作站文件名和子目录的最大长度

下表列出了安捷伦化学工作站对文件名和子目录的说明：

表 2 化学工作站文件名和子目录的最大长度

数据文件/子目录/路径	最大输入长度	自动附加	示例
数据文件名	38	.D	Demodad.d
带有前缀/计数器的数据文件名	15	..D	longname000001.d
方法 序列 超级序列 谱库 自定义报告模板	40	. M . S . HYP . UVL . FRP	def_lc.m def_lc.s def_lc.hyp demodad.uvl areapct.frp
数据文件子目录	40		demo （在样品信息中）
数据序列子目录	40		demo （在序列参数中）
数据路径 方法路径 序列路径 超级序列路径 谱库路径 自定义报告 模板路径	100	100	c:\chem32\1\data c:\chem32\1\methods c:\chem32\1\sequence c:\chem32\1\hyper c:\chem32\speclib c:\chem32\repstyle

注意

已对显示数据文件/序列/方法名称的工具栏的大小进行了调整，使其最多可以显示 18 个字符。

所有化学工作站工作日志都以扩展格式报告系统消息，并将信息字符串打印到多行。某些报告 （例如序列报告）可能会将文件名截断以将所有信息放入报告模板。

软件的用户界面

化学工作站的用户界面被设计成多个视图，这些视图根据分析任务的不同将软件功能分组。所有软件配置中均包含以下三种标准视图：

- 用于控制和采集仪器数据的 “方法和运行控制”视图，
- 用于检查和重新处理已采集的数据的 “数据分析”视图，
- 设计特定报告格式的 “报告设计器”视图，以及

如果订购了其他数据处理模块或者用于仪器诊断和验证过程的软件功能，也会显示其他视图。

每个视图由一组标准用户要素 （包括菜单和工具栏）组成。通过标准工具栏可以很快地获得某些常用的系统说明信息，例如方法和序列。“方法和运行控制”视图还包含系统状态栏、样品信息区 （可配置为运行单个样品或自动运行）以及用于 GC 和 LC 配置的图解式仪器界面视图。图解式仪器界面视图使用热点来快速获得每个分析过程的仪器参数和动画显示分析过程中的运行状态。不需要图解式仪器视图时可以将其关闭，以节省内存和其他 Windows 资源。

如果安装了相应模块，“数据分析”视图可以将标准工具栏扩展为特定的数据分析模式，包括积分、校正、报告、标注、信号比较及其他专用模式。每种单独的数据分析模式均有相应的模式专用工具组来支持。

“报告设计器”视图使用户可以通过面向图形对象的方式来使用图形方法定义特定报告类型的版面。该任务同样需用一组专用工具栏来实现。

数据采集

如果软件为可见视窗式和图标式，随着运行时间的进行，可以在监视器上持续监视仪器的状态并且状态会持续更新。分析过程中发生的各种事务，包括所有错误以及分析开始和结束时仪器的条件等，均记录在系统的工作日志中，从中提取的内容将随每个数据文件一起保存。

液相色谱的流量、温度、压力和溶剂成分等仪器条件可能会记录并保存在每个数据文件中。可以显示并打印这些仪器参数，以检测各项分析的质量。所记录的参数的准确性取决于技术以及所配置的仪器的功能。

实际上，可能需要一个或多个显示窗口来监视仪器采集的数据。数据将以实际检测单位（如毫吸收单位 [mAU]、伏特 [V]、温度或巴 [bar]）进行显示。各个窗口均可显示多个重叠的色谱信号或仪器参数（如压力）。系统可能会调整并记住缺省显示设置，这样，用户就可以将他们自己的首选设置设定为仪器的缺省设置。您可以缩放窗口，并且可以使用光标来随时显示任一点的特定信号响应值。

在分析过程中，您可以通过离线副本来使用化学工作站的所有功能。

如果用户希望在分析完成之前开始处理数据，则可以使用快照命令。

信号及状态信息窗口（包括图解式仪器界面视图的组件）的设置将会自动保存。

有关数据采集的详细信息，请参见第 3 章的“数据采集”及在线帮助系统。

数据分析 — 显示

“数据分析”视图通过以下数据分析功能的任务分组对标准工具栏进行了扩展：积分、校正、报告、标注和信号比较工具组。可以进行下列主要的图形化操作：

- 调用色谱图时，可以选择显示单个信号或多个信号，
- 重叠不同样品的色谱图，
- 从一个色谱图中减去另一个色谱图，
- 以图形方式垂直及水平排列信号，以便进行直观比较，
- 倒置或镜像处理信号，以便进行直观比较，
- 图形缩放和滚动功能，
- 调整显示属性，包括选择峰起止符、基线、坐标轴、保留时间及化合物名称（用户还可以选择保留时间和化合物标签的字体，调节显示的大小和方向，选择重叠或独立显示，以及选择坐标刻度），
- 根据所配置的仪器的功能，色谱图还可以显示仪器参数的图形化重叠，
- 通过选择字体、大小、文本旋转及颜色，可以将用户定义的标注以交互方式添加到显示中 （定义标注后，可以通过图形方式来移动、编辑或删除这些标注），
- 以图元文件和位图格式将显示复制到 Windows 剪贴板上，
- 使用*挑选模式*功能以检测器单位来显示各数据点的值，
- 将时间/强度数字化点导出到 Microsoft Windows 剪贴板上。

数据分析 — 积分

化学工作站积分器算法是新一代产品的第二次修订版，旨在提高耐用性、可靠性和使用的方便性。

积分器功能功能

注意 几乎所有屏幕都可以显示长文件名。已对显示数据文件/序列/方法名称的工具栏的大小进行了调整，使其最多可以显示 18 个字符。

积分器算法具有下列主要功能：

- 用于设置初始积分器参数的自动积分功能，
- 为*每个*色谱信号定义单独的积分事件表 （如果使用了多个信号或多个检测器），
- 交互定义积分事件的功能，使用户能够通过图形方式来选择事件时间，
- 对需要人工判读的色谱图进行图形化手动积分或棒式积分，这些事件也可能会记录在方法中并用作自动操作的一部分，
- 显示并打印积分结果，以及
- 可以对每个色谱图的至少 1000 个峰进行积分。
- 定义积分器参数以设置或修改基本的积分器设置，如最小峰面积、最小峰高、峰宽和斜率灵敏度，
- 基线控制参数，例如强制划基线、维持基线、所有峰谷为基线，基线连到下一峰谷，从当前峰尾部反向拟合基线，
- 峰面积加和控制，
- 负峰积分识别，
- 切线撇去过程，包括溶剂峰定义命令，以及
- 为*所有*色谱信号定义各自的前峰/拖尾峰撇去计算事件表，
- 基线校正参数 （与信号无关）功能，
- 积分器控制命令，定义积分器运行的保留时间范围。
- 通过使用二阶导数或曲率计算来确定肩峰，

有关积分器算法的详细说明，请参见第 4 章的 “积分”。

数据分析 — 定量

化学工作站的数据分析视图的校正模式可以同时显示：

- 用当前化合物的保留时间窗口显示的被校正的信号，
- 内含各种校正参数的校正表，以及
- 被校正的化合物的校正曲线。

所有校正模式窗口均相互链接，这样，一个窗口中的变化将自动反映到其他所有窗口中。这种模式允许您以图形方式选择和修改校正数据。

定量计算用峰面积或峰高进行，计算方法包括百分比法、归一化百分比法、外标法、外标百分比法、内标法及内标百分比法。校正可以是多级的并且可以确定多个内标物。校正过程会自动保存并可用于重新校正计算。

有关校正及定量的信息，请参见第 7 章的 “校正”。

数据分析 — 标准报告

可从报告设置屏幕选择用户可定义报告格式的标准设置。每个标准报告类型均含有标准信息组及可选信息组。

有关可用报告格式的详细信息，请参见第 10 章的 “使用化学工作站报告”。

数据分析 — 特定报告

化学工作站还包含高级报告功能，用于需要更多特定报告设置的情况，这些设置包括分离质量的统计、包括样品之间趋势分析的报告和用户定义的报告格式等。

系统适用性报告

系统适用性报告使用户可以报告各个分析的系统性能参数。共有三种报告类型。

标准性能报告可以打印未校正方法的参数，包括：

- 保留时间，
- 容量因子 (k')，
- 峰面积，
- 峰高，
- 对称因子，
- 半峰高处的实际峰宽，
- 以塔板数表示的分离效率，
- 分离度，以及
- 选择性。

对于校正方法，化合物名称和含量将代替峰面积、峰高及选择性等。

报告的表头包括标准表头和表尾、样品信息部分、分析栏参数及可选的色谱图。

性能和噪音类型将信号噪音处理 （最多七种用户定义的处理范围）添加到性能报告类型的数据中。对于每个峰或校正化合物，噪音参数以信噪比形式报告；而对于每个信号，则以噪音表形式报告。每个噪音表包括由六倍标准偏差、峰对峰及 ASTM 方法计算出来的噪音，还包括波动和漂移。

扩展性能类型增加了每个独立峰的图形，这些图形以图形化方式显示峰的开始和停止时间、半峰宽和基线。除了由标准性能报告所报告的参数外，该类型还包括下列参数：

- 峰面积、峰高及含量，
- 斜峰，
- 剩余峰，
- USP 拖尾因子，
- 数据点间的时间间隔以及峰上的数据点数，
- 统计矩阵 （从 M0 到 M4），
- 通过实际值、 5 σ 、切线和拖尾方法计算的半峰高处的峰宽，
- 通过半峰高峰宽、 5 σ 、切线及统计方法计算的每柱塔板数和每米塔板数。

用户可针对这些性能标准来定义自己的噪音处理范围及可接受的限制范围。超出用户定义的可接受限制范围的值可在报告上表示出来。

有关系统适用性计算的详细信息，请参见第 11 章的 “评价系统适用性”。

序列总结报告

在一系列自动分析结束时生成序列总结报告。其应用范围可从样品分析的简要总结，到对于用相同方法分析的不同样品之间用户可选择参数的、详细的图形重复性和趋势分析。报告由九种可选的信息种类构成：

- 用户定义的表头页，
- 仪器配置 （包括版本号和用于 LC 系统的分析色谱柱），
- 要进行分析的样品顺序表，即序列，
- 工作日志打印输出，它可显示所分析的内容及有关数据采集、处理步骤和任何意外事件的文档，
- 分析方法的打印输出，
- 单个样品报告，

- 校正样品的统计结果，以及
- 未知样品的统计结果。
- 总结页可以是样品总结（每个分析显示一行信息），也可以是化合物总结（除样品总结外，还带有简短的化合物总结表）。

有关序列总结报告的详细信息，请参见在线帮助系统和第 210 页的“序列总结报告”。

自定义报告

化学工作站中包括自定义报告设计视图，以供需要定义其报告精确内容的用户使用。用户以图形方式定义报告格式，可以包括样品的常规信息、信号、积分及定量分析结果的信息。用户可以定义各种要素（如文本、表和图），在信息区域中组织这些要素并以图形方式调整各个已定义要素的相对位置大小和方向。可以添加、删除、重排和嵌套各个区域。

用户可以定义每页所要显示的表头和表尾、报告的时间标记和页码编号（采用*第 x 页，共 y 页*格式）。报告所包含的信息可以是任何化学工作站参数或用户定义的参数。

报告设计完毕后，可以将其与特定的方法相关联，使其成为用于该特定分析类型的缺省报告格式。

可以将自定义报告输出到屏幕、打印机或文件。输出到屏幕的报告包含图形。

有关报告格式的详细信息，请参见在线帮助系统。

应用软件及兼容性

概述

化学工作站可以采用分析仪器协会 (AIA) 1.0 版 （1992 版权所有）的 ANDI （分析数据交换）色谱格式导入和导出数据文件。遵循级别一 （样品信息和信号数据）时支持数据导入，遵循级别二 （样品信息、信号数据及积分结果）时支持数据导出。

化学工作站包括各种命令及功能，它们支持 Microsoft Windows 平台 （DDE 客户机和 DDE 服务器）下的动态数据交换 (DDE) 标准。命令设置包括建立及终止连接的命令，双向传输信息的命令和执行遥控功能的命令。

自定义

可以通过强大的命令设置来自定义化学工作站。可以将这些命令分组以自动执行特定的功能，例如称为宏的组。编写宏的用户可以定义他们自己的变量，将宏构建为条件结构或循环结构，执行物理 I/O 操作 （包括文件处理及用户交互），嵌套宏和日程表并且使用其他 MS-DOS 或 Microsoft Windows 应用程序进行数据交换。

有关自定义的详细信息，请参见在线帮助上的 *《宏编程指南》*。

自动分析

化学工作站可以执行多个方法的序列。

可以将序列参数设置定义为使用自动生成的文件或按顺序编号的文件 （带有用户定义的最多十五个字符的前缀）。用户可选择运行完整分析序列或仅进行数据再处理的序列，可选择分析完毕或出现错误时的特定关闭命令或用户制定的宏指令。

在类似电子表格的用户界面中建立序列表或要运行的分析列表，用户可以在其中指定瓶号和样品名称、分析方法、样品定量参数 （包括样品量、乘积因子和稀释因子、校正设定、数据交换参数 LIMSID 和重复进样的次数）。序列表外观可以由用户配置。用户可以在表中的各个单元格之间移动，并且可以复制、剪切或粘贴单个单元格、整个行或一系列行以快速高效地建立序列。

在序列表中样品可能会被识别为未知、校正或对照样品类型。样品类型确定了该样品的所有特定的数据处理方式：

- 根据设定好的方法进行数据处理并报告结果，
- 使用校正样品对下面所述方法的定量组分进行重新校正，
- 对照样品按方法的设定来控制各组分的量。如果结果超出任何指定的参数范围，序列执行将中断。

可以将校正样品定义为简单、循环或区间循环校正。简单重新校正意味着每次在序列中定义了一个校正样品时就进行一次重新校正。在分析一系列未知样品期间，将按定义的间隔进行循环重新校正。在插入一系列未知样品时，将分析两次校正设置。未知样品的定量报告将使用两次校正设置的平均校正值来计算。

部分序列功能使用户可以查看序列执行的顺序，还可以选择单个样品条目来进行重运行或重新处理。得到重新处理的数据后，用户可以指定是用原始样品定量数据还是用序列样品表中输入的新数据来进行重新处理。

可以暂停序列以使用其他方法运行单个进样优先样品，然后重新开始，而不会影响自动分析。可以在序列执行期间将样品添加到序列表中。

序列表和部分序列表都可以打印。

有关序列的详细信息，请参见第 8 章的 “自动分析”及在线帮助系统。

优良实验室规范

化学工作站是根据国际公认的设计和开发标准而开发的，具有许多专为辅助用户在常规环境下操作而设计的功能。这些功能涉及整个方法说明及验证各方法是否符合其预期的用途，检测系统的操作，并确保数据的可追踪性、原始性和质量。

开发过程

各软件包文档中包括的认证书记录了软件开发以及作为开发周期的一部分的测试步骤。开发过程已注册 ISO 9001 质量标准。它与现场重新认证协议书一起包括在 *LC 安捷伦化学工作站认证书*中。

方法说明及使用

- 综合方法 — 将完整的仪器和数据分析说明保存在一起。方法中包含对各化合物范围的说明，在检测时，超出范围的定量计算结果将不被采用。
- 方法变更记录本使验证方法的用户可以自动记录方法是如何改变及何时改变的。用户可以选择在变更记录本中添加原因注释。变更记录本将作为方法的一部分以二进制格式自动被保存。为避免对记录的未授权访问，可通过用户访问模式对其进行保护，如下所述。可以查看和打印变更记录本。
- 许多色谱及系统运行参数可以根据每个方法中的各个化合物来设定，如 “数据分析定量”部分所述。超出这些参数范围的结果将用于控制自动序列的执行，如 “自动分析”部分所述。在相应的分析报告中对其进行了说明。
- 系统性能或适用性报告 （请参见上述 “报告”部分）提供了详细的分离质量分析。

可以将化学工作站配置为两种用户访问级别来限制访问：操作员级和管理者级。管理者级可能会受密码保护，这一级别的用户可以访问化学工作站的所有功能。而操作员级只允许用户使用主要功能和执行已定义的分析方法。操作员级一般用在常规实验室中，尤其要防止用户修改和创建新方法。

方法耐用性

序列总结报告 （请参见第 26 页的 “数据分析 — 特定报告”）提供了测试方法耐用性的手段。用户选定标准的扩展格式报告是一种趋势图报告并且可用于确定实际的操作限制。然后，可以将这些限制与方法结合，通过分析对照样品，以确保方法按规定指标运行。

系统操作

化学工作站认证工具包 （标准软件的一部分）可自动检查软件安装的正确性及数据处理部分的运行是否正确，方法是：将执行测试时生成的结果与预先记录的已知值进行比较。认证工具包允许用户定义自己的数据文件和方法作为测试的基础。

数据的可追踪性、原始性及质量

运行时间工作日志可提供整个系统的运行情况日志。还可以记录任何不正常的事件 （例如运行中的错误或参数变更），以及每次分析前和分析后的仪器条件。相关工作日志副本将随各个数据文件一起保存。

每次分析过程中的实际仪器条件 （例如压力、流量和温度）也将被记录 （如果所配置的仪器支持该功能）。随后，这些数据可与色谱图一起以图形方式显示，以显示该特定分析过程中的实际仪器条件，而且还会包括在报告中。

随数据文件一起保存的方法将记录分析时所用的实际方法并且允许在以后重新建立所报告的全部数据。所有分析步骤完成时将保存方法。

所有报告均有时间标记及可追踪的页码 （采用*第 x 页，共 y 页*格式）。用户可以选择每个报告的详细级别，包括从简单的总结报告到完整的系统详细信息 （请参见前面介绍的 “报告” 部分）。

GLP 注册数据文件 （指定为方法配置的一部分）可将所有原始数据，包括样品信息、数据分析方法、色谱信号、仪器条件、积分及定量结果、报告数据和工作日志等，保存在一个受校验和保护的二进制文件中。该文件是不可编辑的二进制格式文件，可确保结果的原始性。该文件包括修订模式，用来指示数据是否被重新处理过。

可以在序列表中定义对照样品类型，在仪器无人看管运行时，可以使用这些类型针对质量对照样品结果来自动检测仪器的性能。如果出现超出用户指定的可接受范围的结果，将停止仪器的自动执行。

仪器控制

通过购买附加仪器模块可以扩展化学工作站的仪器控制功能，可对不同技术参数的多种仪器进行控制。有关详细信息，请参见附加化学工作站模块附带的手册。

联网

使用基于 IEEE 802.3 CSMA/CD 参数的安捷伦 LanManager 软件和 Microsoft Windows XP Professional 产品来测试和支持化学工作站。化学工作站应与任何与 Mricosoft Windows 编程标准兼容的联网软件兼容。

这些产品使化学工作站可以与其他实验室计算机共享绘图仪和打印机等物理设备，并且还可以共享数据文件和方法等信息。

基于 LAN 的仪器控制

化学工作站软件提供了基于 LAN 的仪器控制和数据采集，适用于安捷伦 6890N GC 及安捷伦 1100 系列 LC。可以通过将仪器连接至装有化学工作站 PC 的 LAN 上来轻松控制和监视仪器。这种安排方式使用户可以将化学工作站 PC 放置在远离所控制的仪器的位置。

说明材料

说明材料包含有关以下各项的特定部分：

- 安装和学习化学工作站软件，
- 使用化学工作站软件，
- 了解软件的工作原理，以及
- 自定义化学工作站。

安装和学习

每套化学工作站软件产品都带有安装手册，包括 PC 硬件和软件要求、仪器接口安装、化学工作站安装和安装验证等主要步骤的详细信息。安装手册是专门针对所购买的配置而提供的，包括故障排除、系统记录及系统维护建议等信息。

使用软件

还为常规用户提供了两种在线信息。

化学工作站包括综合的 Windows 形式的、上下文相关及索引式在线帮助。该系统对每个屏幕及该屏幕上所显示的参数的意义进行了详细的说明。这些说明在适当的位置配有图形，可以将这些说明复制到 Windows 剪贴板上，以便合并到用户自己的文档中或者进行打印。

在线帮助中的 “方法”部分还包括针对较复杂技术及普通色谱任务的对照表，以帮助不常使用的用户确保对系统进行了正确设置。这些对照表被直接链接到详细的在线帮助信息上。

了解原理

*《了解您的化学工作站》*手册介绍了软件运行及数据处理中所使用的各种算法的原理。

自定义

想要自定义化学工作站的操作或想要添加其他功能的高级用户，可以通过编写宏来实现。

主要参考手册为 *《宏编程指南》*（可从在线帮助上获得），它包含一套综合的功能示例并且配有内部数据类型和结构的完整说明。

可以将直接从化学工作站的 “帮助” 菜单或 “显示命令” 对话框中访问的命令帮助文件用作程序员的函数参考。它包括语法和参数说明，包括举例说明许多命令的用法的示例宏。用户可以利用在线优势将示例和命令语法直接复制到自己的宏源文件中。

化学工作站目录结构

以下示例说明了化学工作站的目录结构。它由所有配置仪器共享的一般目录和针对特定仪器的目录构成。软件安装程序会在化学工作站目录（缺省为 CHEM32）下使用仪器编号为每个配置的仪器创建一个子目录。缺省情况下，每个仪器的数据、方法和序列将保存在它所对应的子目录中。

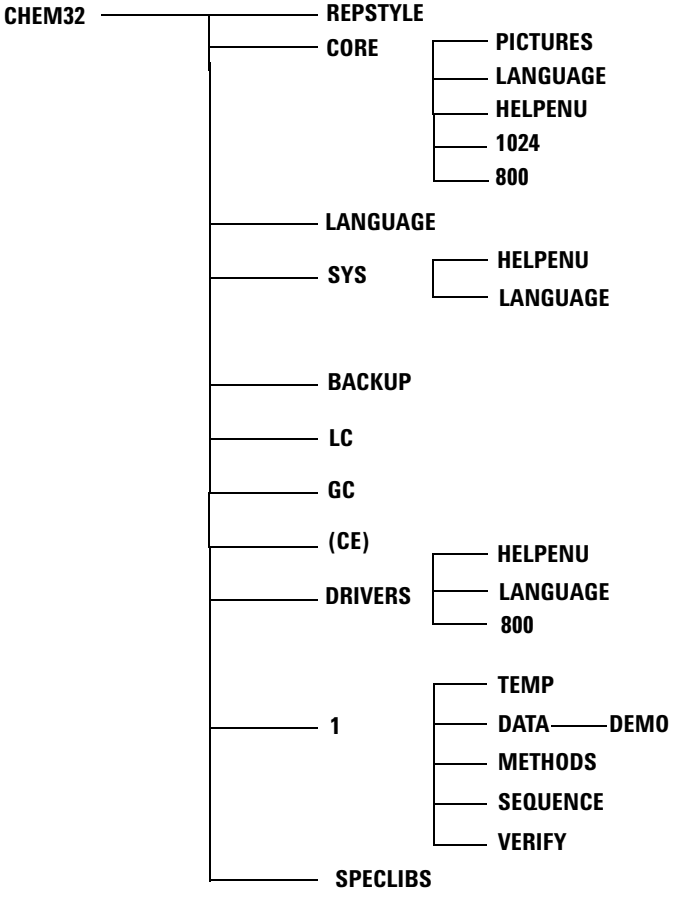


图 1 化学工作站目录结构

化学工作站的子目录如下：

表 3 化学工作站子目录

目录	内容
CHEM32	此目录由配置和启动化学工作站软件的程序构成。它必须是 PATH 变量的一部分。除非您提供其他目录，否则此目录将由安装程序自动添加。
REPSTYLE	用于通过报告设计器定义的报告模板。
CORE	用于由所有色谱仪器配置共享的核心软件组件。这是化学工作站的工作目录。
PICTURES	由化学工作站所需要的图形构成。
LANGUAGE	用于该部分软件的特定语言代码。
1024 和 800	用于图形用户界面的初始化文件。请勿更改。
SYS	由所有色谱仪器配置共享的一般组件构成。 \CHEM32\sys 必须是您的 PATH 变量的一部分。缺省情况下，安装程序会为您添加。
HELPENU	用于相应软件部分的美式英语版帮助文件。
LANGUAGE	用于其他语言的软件部分。
BACKUP	用于安装过程中备份原有文件。
DRIVERS	由所配置仪器的仪器驱动程序构成。
1	用于所配置的仪器 （1 到 4）该子目录由另外五个子目录构成，它们是：DATA、 METHODS、 SEQUENCE、 VERIFY 和 TEMP。
DATA	由分析的所有结果目录构成。如果您工作时在磁盘上创建了子目录，并通过 “样品信息” 或 “序列参数” 对话框定义这些子目录，则它还可以包含更多子目录。结果目录由带有 .D 扩展名的名称标识。有关数据文件结构的详细信息，请参见第 57 页的 “数据文件”。
METHODS	由带有 .M 扩展名的所有方法目录构成。有关内容的详细信息，请参见第 48 页的 “方法目录结构”。
SEQUENCE	由序列表构成。这些目录中的序列文件带有 .S 扩展名。

表 3 化学工作站子目录 （续）

目录	内容
VERIFY	由数据文件、方法以及保存在记录 (.REG) 文件中的数据处理结果构成。这些文件执行化学工作站的认证过程，如在线帮助中所述。每次认证测试均使用一组数据、方法和记录文件。
TEMP	TEMP 子目录由临时工作文件和工作日志文件构成。例如，对于仪器 1，在线工作日志称为 INSTR1.LOG，而离线工作日志称为 INSTR1-2.LOG。
LC， GC	仪器驱动程序专用代码 （如 INI 文件）。仅当安装了这种类型的仪器时，才会显示这些目录。



2 方法

什么是方法？ 40
方法的组成部分 41
方法信息 41
仪器控制 41
数据分析 42
运行时选项表 43
方法的状态 44
保存的方法 44
当前方法 44
创建方法 45
编辑方法 46
方法中各部分的编辑 47
方法目录结构 48
运行方法时会发生什么？ 49
预运行命令或宏 50
数据采集 50
方法运行 50
数据分析 51
自定义数据分析 52
保存 GLP 数据 52
后运行命令或宏 52
将方法的副本与数据一起保存 52
方法运行总结 53

什么是方法?

方法包括所有数据采集和数据分析的参数，以及分析某些特定样品所需的预运行和后运行参数。

方法的组成部分

方法由最多包含八个字母数字字符的名称标识。文件名始终带有 .M 扩展名以将其识别为方法。方法被保存为 MS-DOS 目录，其中包含与方法各部分相关的各个文件。

每个方法由四部分构成：

- 方法信息，
- 仪器控制，
- 数据分析，以及
- 运行时选项表。

方法信息

这部分用于定义关于方法的说明信息。

仪器控制

定义控制仪器或其组件的参数。在 LC 仪器中，参数 （如流动相组分、流速、进样量、检测器波长等）用来控制泵、进样器及检测器。在 GC 仪器中，设定各种参数 （如进样口温度、进样口压力、填充柱流量设置等）用来控制仪器。

数据分析

定义控制数据处理的参数。

信号细节

定义信号及其用于数据处理的特性。

积分事件

定义色谱图上在指定的保留时间发生的定时事件。这些定时事件可改变积分方法。

峰鉴别

定义色谱图中与峰鉴别相关联的数据处理参数。

峰定量

定义影响定量计算的数据处理参数，这些参数决定对应于每个峰的样品组分的含量和浓度。

校正及重新校正

定义影响校正及校正频率的数据处理参数。

报告

定义运行结束后打印的报告格式。

运行时选项表

定义方法运行时应该执行方法中的哪些部分。

您可以使用运行时选项表进行如下工作：

- 采集、保存和处理数据以生成报告，
- 仅执行方法的一部分，
- 采集并保存数据，但不对数据进行分析，
- 重新分析现有的数据文件，
- 使用自己的宏进行数据分析、预运行及后运行处理，以及
- 将分析结果保存在记录中以用于 GLP。

方法的状态

一个方法可以有两种状态。

保存的方法

这是一个保存在计算机磁盘上的方法。保存方法的名称最多可包含八个字母数字字符，扩展名为 .M。

当前方法

当从磁盘重新调用保存的方法时，该方法即变为当前方法。内存中始终会有一个当前方法。首次启动化学工作站时，由安捷伦科技有限公司提供的缺省方法将始终作为启动过程的一部分被调用。例如，下面就是一些缺省方法：

- 用于 LC 仪器的 DEF_LC.M，或
- 用于 GC 仪器的 DEF_GC.M。

缺省方法的副本将被放到内存中并变成当前方法。此时，您可以调用其他方法，您调用的方法将变成当前方法。

创建方法

创建一个新方法意味着要修改当前方法并以一个新的方法名称保存。请注意，更改当前方法时，只有将所作更改保存后，磁盘版本才会改变。

您可以选择如何创建方法。您可以创建一个方法来执行一部分或所有分析。例如，您可以创建一个仅执行数据采集的方法。当您准备分析数据并生成一个谱库检索报告时，可以修改该方法来执行这些数据处理任务。

小心 请勿删除缺省方法 （DEF_LC.M 或 DEF_GC.M）。这些方法文件用作创建新方法的模板。

编辑方法

您可以使用 “方法” 菜单中的 “编辑完整方法” 项目来编辑已经存在的方法。每个方法对话框都会给你提示，最后，您可以保存编辑过的方法。此过程如下面的 （图 2）所示：

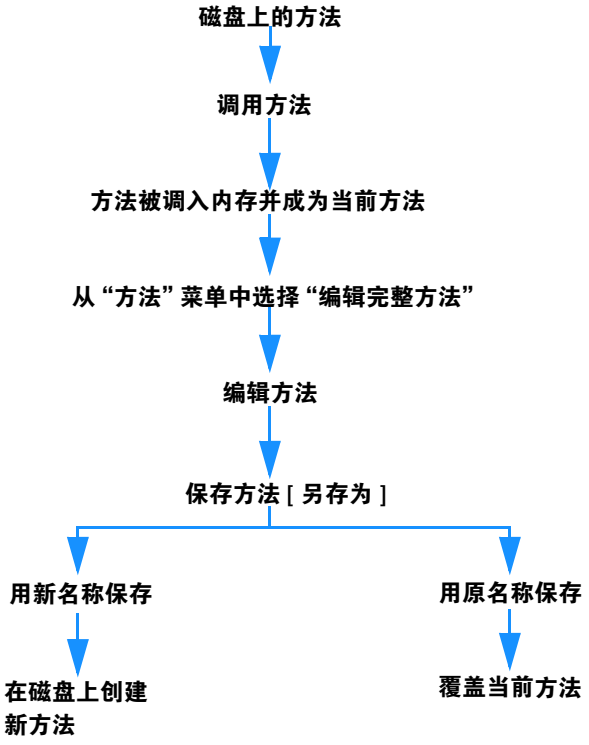


图 2 编辑方法

方法中各部分的编辑

每个方法由四部分构成，每部分均可单独进行编辑。

以下各小项有些涉及特定的对话框，有些只作概括说明。

- *方法信息*包含：
  - 关于方法的文字性说明。
- *仪器控制*取决于配置，可以由以下部分构成：
  - 柱温箱参数，
  - 进样器参数，以及
  - 检测器参数。
- *数据分析*包含：
  - 信号细节，
  - 积分参数，
  - 定量参数，
  - 校正参数，以及
  - 报告参数。
- *运行时选项表*包含：
  - 要执行的方法部分。

方法目录结构

方法由保存在方法目录中的一组文件构成。

方法子目录由所有扩展名为 .M 的方法子目录构成。

带 .MTH 扩展名的方法文件包括参数设置，其格式为 ASCII。 INFO.MTH 文件由方法控制参数构成。

包含仪器参数的方法文件具有相关分析模块的名称。例如：

表 4　方法文件示例

DAMETHOD.REG	用于数据处理。
LALS1.REG	由用于安捷伦 1100 系列自动进样器的参数构成。用于其他安捷伦 1100 系列模块的方法文件遵循相同的 lxxx1.reg 命名规则，其中， xxx 为该模块的缩写。

运行方法时会发生什么？

当运行开始时，“运行时选项表”对话框将指定方法中要执行的部分。

运行时选项表分为八个部分：

- 预运行命令或宏，
- 数据采集，
- 标准数据分析，
- 第二个信号的分析方法 （仅限于 GC），
- 自定义数据分析，
- 保存 GLP 数据，
- 后运行命令或宏，以及
- 将方法副本与数据一起保存。

运行某方法时，将执行在 “运行时选项表”对话框中定义的指定方法部分。

方法运行

图 3 显示了方法运行期间，化学工作站的状态概览，其中 “运行时选项表”的*所有*部分均被选定。

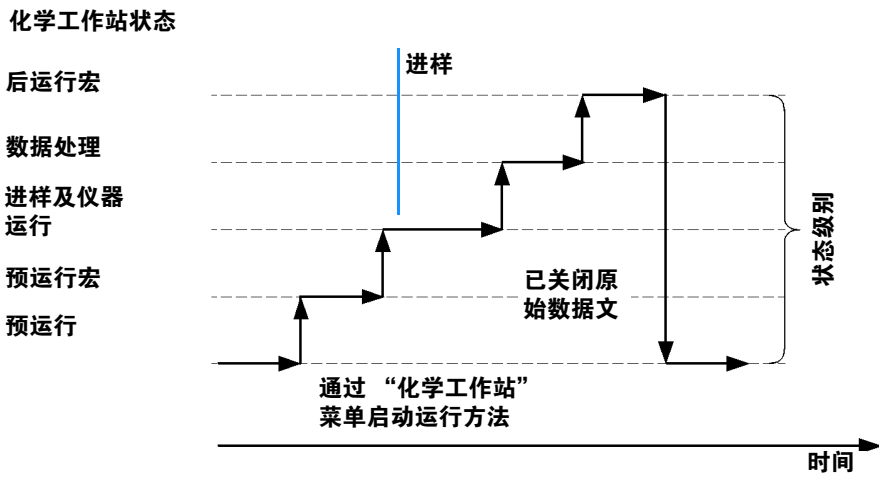


图 3 方法运行

预运行命令或宏

如果指定了一个预运行命令或宏，则该命令或宏会在分析开始前执行。这部分通常用于结合其他软件包来自定义系统。

数据采集

- 将所有参数设置为在当前方法中指定的初始条件。
- 如果指定了进样程序，则将从当前定义的瓶进样。

- 监视器窗口显示分析的过程，包括色谱信息。
- 采集数据并将其保存在数据文件中。

数据分析

停止时间一过，即完成分析并且所有原始数据都将保存在计算机的硬盘中。保存所有原始数据后，将开始软件的数据分析部分。

积分

- 将按照 “积分事件”对话框中所指定的那样对信号中的色谱图对象进行积分。
- 确定峰的起点、峰顶点、保留时间及峰的终点。
- 在每个峰下定义基线以确定最终峰高及峰面积。
- 积分结果被创建为 “积分结果”列表。

峰的鉴别及定量

- 软件利用保留时间和可选的特征峰，通过将峰与校正表中定义的已知组分进行交叉对照来鉴别峰。
- 软件利用峰高或峰面积，通过在 “校正表”中指定的校正参数来计算每个被检测的组分的含量。

打印报告

运行中对组分进行了定性及定量分析，生成报告。

自定义数据分析

使您可以运行自定义的宏来评价分析数据。

保存 GLP 数据

将二进制记录 GLPSave.Reg 随数据分析方法一起保存在缺省的数据文件子目录中。这一功能是为帮助验证数据的原始性和各个分析的质量而设计的。

GLPSave.Reg 二进制文件包含不可编辑的、受校验和保护的记录文件中的以下信息：

- 主要仪器设置点 （可以通过图形方式检查），
- 色谱信号，
- 积分结果，
- 定量结果，
- 数据分析方法，以及
- 工作日志。

仅当在运行时选项表中通过选取复选框激活 “保存 GLP 数据”功能时，这些数据才会被保存。您可以在化学工作站的数据分析菜单中检查 GLP 数据但不可以对其进行编辑。

后运行命令或宏

如果指定了后运行命令或宏，则将在数据处理完成后执行该命令或宏，例如，将数据复制到磁盘以进行数据备份。

将方法的副本与数据一起保存

仅当在 “运行时选项表”中激活了 “数据采集”时，才会在数据采集完成后执行该操作。它会将*当前*方法复制到数据目录中。

方法运行总结

以下列表显示了当 “运行时选项表”中的所有部分都被选定时方法运行的流程：

1 *预运行命令宏*

分析开始前执行某一任务。

2 *数据采集*

执行进样器程序。

进样。

采集原始数据。

保存数据。

3 *将方法的副本与数据一起保存*

4 *数据分析 （处理数据）*

调用数据文件。

积分数据文件。

识别及定量峰。

打印报告。

5 *自定义数据分析*

执行您的宏。

6 *保存 GLP 数据*

保存二进制记录于 GLPSave.Reg 中

7 *后运行命令宏*

分析完成后执行某项任务，例如，生成一个自定义报告。



3 数据采集

什么是数据采集？ 56
数据文件 57
在线监视器 58
在线信号监视器 58
工作日志 59
状态信息 60
化学工作站状态 60
状态栏 60
系统视图 61

什么是数据采集？

在数据采集过程中，分析仪器所采集的所有信号在检测器中都将由模拟信号转换为数字信号。数字信号以电子方式传输到化学工作站中，并保存在信号数据文件中。

数据文件

数据文件由当作子目录保存在 DATA 目录中的一组文件构成，带有数据文件名和 .D 扩展名。可以使用 40 个字符 （包括扩展名在内）来定义手动定义的数据文件名。目录中的每个文件均遵循命名规则。

表 5 数据文件

名称	说明
*.CH	色谱信号数据文件。该文件名由模块或检测器类型、模块号及信号或通道标识所构成。例如 ADC1A.CH，其中 ADC 为模块类型， 1 为模块号， A 为信号标识符， CH 为色谱扩展名。
REPORT.TXT	相同信号数据文件的报告数据文件。该文件名由检测器类型、设备号及信号或通道标识构成，例如 ADC1A.TXT。
SAMPLE.MAC	样品信息宏。
RUN.LOG	运行过程中生成的工作日志条目。该工作日志保存了分析记录。所有错误消息及化学工作站的重要状态变化均记录在此工作日志中。
LCDIAG.REG	仅用于 LC。包含仪器曲线 （梯度、温度和压力等）、进样量及溶剂的说明。
ACQRES.REG	包含色谱柱的信息。对于 GC，还包括进样量。
GLPSAVE.REG	在指定了 “保存 GLP 数据” 时为数据文件的一部分。

可以将方法与结果文件一起保存。在这种情况下，方法目录将作为子目录被保存在数据文件目录中。

在线监视器

在线监视器有两种类型，即在线信号监视器。

在线信号监视器

在线信号监视器允许您监视多种信号，如果关联的仪器支持，还将在同一窗口中显示仪器的性能图。您可以很方便地选择要查看的信号，并可调整时间轴和吸收轴。对于支持这种功能的检测器，会有一个平衡按钮。

通过在窗口中移动十字光标，可以在消息行中显示绝对的信号响应值。

工作日志

工作日志显示了由分析系统所生成的消息。这些消息可以是来自模块的错误消息、系统消息或事件消息。不管这些事件是否显示，工作日志都将记录这些事件。要获得有关工作日志中的事件的详细信息，请在相应的行上双击，以显示说明性的帮助文本。

状态信息

化学工作站状态

“化学工作站状态”窗口显示化学工作站软件的状态总结。

当单个分析正在运行时：

- “化学工作站状态”窗口的第一行将显示进行中的运行状态，
- 状态窗口的第二行将显示当前方法的状态，
- 第三行上将显示原始数据文件名与实际运行时间 （以分钟为单位）。对于 GC 仪器，该行还将显示前后进样器的文件。

“仪器状态”窗口提供了有关仪器模块及检测器的状态信息。这些信息显示了各组分的状态并在适当时显示当前的状况，例如压力、梯度和流量数据。

状态栏

化学工作站系统的图形化用户界面由工具栏和化学工作站的 “方法和运行控制”视图中的状态栏构成。状态栏由系统状态字段和有关当前调用的方法和序列的信息构成。如果调用后对方法和序列进行了修改，将用红色三角对其进行标记。对于用于 LC 的安捷伦 1100 系列模块，黄色 EMF 符号提醒用户某些消耗品 （如灯）的使用已超过设置的使用限制。

系统视图

如果系统支持所配置的分析仪器（例如，用于 LC 的安捷伦 1100 系列模块或安捷伦 6890 系列 GC），则可以显示化学工作站系统的图形化系统视图。这使您可以快速检查系统状态。从“方法和运行控制”视图的“视图”菜单中选择“系统视图”项目可以激活系统视图。它是化学工作站系统的图形化表示。每个组件均用一个图标来表示。并用下列各种颜色编码表示所显示的当前状态。

表 6 系统视图颜色编码

颜色	状态
灰色	未激活或关闭
黄色	未就绪
绿色	就绪
蓝色	运行中
红色	出错

另外，您还可以显示实际参数设置的列表。除了浏览状态外，系统视图还允许快速访问每个系统组件的设置参数的对话框。

有关系统视图的详细信息，请参见在线帮助系统中的仪器部分。



4
积分

什么是积分？ 65
积分的功能 65
化学工作站的积分器算法 66
积分器功能 66
概述 68
确定初始基线 68
跟踪基线 69
基线定位 70
识别峰的特征点 71
术语定义 72
特征点 72
溶剂峰 72
肩峰 （前峰、尾峰） 73
斜率 73
操作原理 74
峰的识别 75
峰宽 75
峰识别过滤器 76
集束 77
峰识别算法 78
非高斯计算 82
基线定位 84
缺省基线的建立 84
基线的开始 85
峰起止符 85
基线的结束 85
基线渗透 86
高级基线跟踪 87

切线撇去 89
不确定峰 94
峰分离代码 95
字符 1 和 2 95
字符 3 95
峰面积测量 97
字符 4 96
面积的确定 98
积分事件 100
单位和转换因子 99
初始事件 100
峰宽 101
最小峰高和峰宽 102
调整积分 102
自动积分 104
定时事件 103
概述 104
操作原理 104
手动积分 106
自动积分参数 105
概述 106
用于手动积分峰的峰分离代码 107
记录手动积分事件 107

什么是积分?

积分即是在信号中确认峰并计算其大小。

积分对以下操作来说是必不可少的：

- 定量计算，

积分的功能

当对某个信号进行积分时，软件将：

- 识别每个峰的开始和结束时间，并用竖线标记这些点，
- 查找每个峰的峰顶点，确定保留时间，
- 建立基线，以及
- 计算每个峰的峰面积、峰高和峰宽。

该过程被称为积分事件的参数控制。

化学工作站的积分器算法

化学工作站积分器算法是新一代产品的第二次修订版，旨在提高耐用性、可靠性和使用的方便性。

积分器功能

积分器算法具有以下主要功能：

- 用于设置初始积分器参数的自动积分功能，
- 针对多信号或多个检测器而设定*每个*色谱信号相对应的积分事件表的功能，
- 积分事件相互作用的确定，以使用户能够图形化地选择事件发生的时间，
- 对需要人工判读的色谱图进行图形化手动积分或棒式积分，这些事件也可能会记录在方法中并用作自动操作的一部分，
- 显示并打印积分结果，以及
- 可对至少含 1000 个峰的色谱图进行积分。
- 确定积分器参数，以设置或修改基本积分器的设置，如最小峰面积、最小峰高、峰宽和斜率灵敏度，
- 基线控制参数，如强制划基线、维持基线、划基线至所有峰谷，划基线至下一峰谷，从当前峰尾部反向拟合基线，
- 峰面积加和控制，
- 负峰积分识别，
- 切线撇去过程，包括确认溶剂峰的命令，以及
- 为*所有*色谱信号定义各自的前峰/拖尾峰撇去计算事件表，
- 基线修正参数 （与信号无关）功能，

- 积分器控制命令，确定积分操作的保留时间范围。
- 通过使用二阶导数或曲率计算来确定肩峰，

概述

要对色谱图进行积分，积分器应：

1 确定初始基线，

2 连续跟踪和更新基线，

3 确定峰的开始时间，并用竖线标出该点，

4 找出每个峰的峰顶点，打印出保留时间，

5 确定峰的结束时间，并用竖线标出该点，

6 建立基线，以及

7 计算每个峰的面积、峰高和峰宽。

该过程由*积分事件*控制。最重要的事件包括*初始斜率灵敏度*、*峰宽*、*最小峰面积*和*最小峰高*。软件允许您设置各种事件的初始值，这些初始值将在色谱图的开始时生效。此外，自动积分功能为您提供了一组可以进一步优化的初始事件。

多数情况下，初始事件可以为整个色谱图提供良好的积分结果，但有时候您也许需要对积分的进度进行更多的控制。

软件允许您在合适的时间在色谱图中安排新的积分事件，以此来控制积分的执行过程。

有关详细信息，请参见第 100 页的 “积分事件”。

确定初始基线

因为基线条件随应用程序和检测器硬件的不同而不同，所以积分器使用来自方法和数据文件的参数来优化基线。

在对峰进行积分之前，积分器必须先建立一个*基线点*。分析开始时，积分器以第一个数据点作为假设的基线点建立一条基线，然后，它根据输入信号的平均值尝试重新定义此初始基线点。如果积分器未获得重新定义的初始基线点，则仍将第一个数据点作为可能的初始基线点。

跟踪基线

在运行过程中，积分器将按照由初始峰宽或计算峰宽所确定的速率对数字数据进行取样。它将每个数据点都当作潜在的基线点。

积分器使用基线跟踪算法，根据基线的斜率来确定*基线范围*，其中斜率由一阶导数决定，曲率由二阶导数决定。可以将基线范围显示为圆锥图，其顶点位于当前的数据点处。圆锥的上下验收水平分别为：

- + 上升区 + 曲率 + 基线偏移必须低于阈值，
- - 上升区 - 曲率 + 基线偏移的正值必须高于 （即负值必须低于）阈值。

接受新数据点时，圆锥图将向前移动直至被打断。

成为基线点的数据点必须满足以下条件：

- 必须位于确定的基线范围内，
- 数据点处的基线曲率 （由导数过滤器确定）必须低于由当前斜率灵敏度设置确定的临界值。

在分析开始时建立的初始基线点按照峰宽决定的速率不断进行重置，重置由峰宽确定的一段时间中处于*基线范围*内的数据点的*移动平均值*来决定。积分器将跟踪并定期重新设置基线以补偿漂移，直到检测到峰的上升区。

基线定位

在分析过程中，积分器将按照由峰宽值所确定的频率来定位色谱基线。当积分器检测了一定数目的数据点后，它从初始基线点到当前基线点重新设置基线，然后针对下一组数据点重新跟踪基线，并再次重新设置基线。该过程将一直进行，直到积分器识别出峰的开始为止。

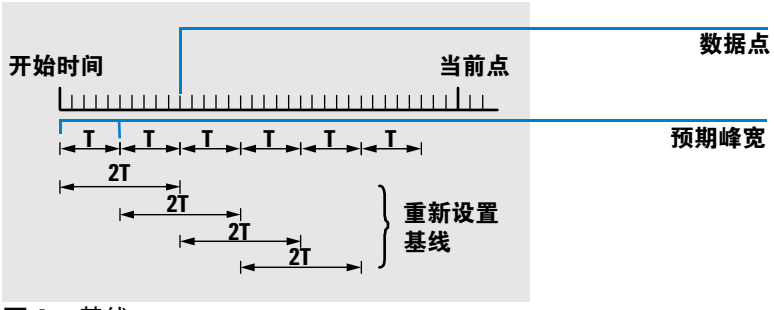


图 4　基线

在分析开始时，此基线设置被用作基线的开始。如果未设置此设置，则使用第一个数据点。然后系统将根据以下公式定期重新设置此基线点。

对时间段 T 上的面积进行加和 （预期峰宽）。此时间段永远大于一个数据点。只要基线条件存在，就会继续进行加积。系统还将计算斜率和曲率。如果斜率和曲率均小于阈值，则将两个加和面积相加，并与前一个基线进行比较。如果新值小于前一个基线，则新值将立即替换旧值。如果新值大于前一个基线，则将其作为暂定的新基线值保存并在另一个值满足斜率和曲率平滑度标准时对其进行确认。如果允许负峰，则后一个限制条件无效。在基线过程中，还必须检查快速上升的溶剂峰。溶剂峰可能会上升得太快，以至于无法检测到上升区。（确认上升区后，溶剂标准将不再有效。）第一时间通过第一数据点的就是基线。如果基线上有信号，则此基线将被 2 T 平均值代替。然后，将在每个 T 上重新设置基线 （请参见第 70 页的图 4）。

识别峰的特征点

当潜在的基线点位于基线范围之外，并且基线曲率超过了由积分器斜率灵敏度参数决定的某一值时，积分器将认为可能有一个峰开始。如果这种状况持续下去，积分器会将识别出它位于峰的上升区，并对峰进行处理。

开始

1 斜率和曲率均在极限值内：继续跟踪基线。

2 斜率和曲率超出极限值：可能是峰。

3 斜率持续超出极限值：识别到峰，定义特征点。

4 曲率变为负值：前拐点。

峰顶点

5 斜率经过零并变为负值：峰顶点，定义特征点。

6 曲率变为正值：后拐点。

结束

7 斜率和曲率均在极限值内：峰将结束。

8 斜率和曲率均保持在限定值内：峰结束，定义特征点。

9 积分器返回到基线跟踪模式。

术语定义

特征点

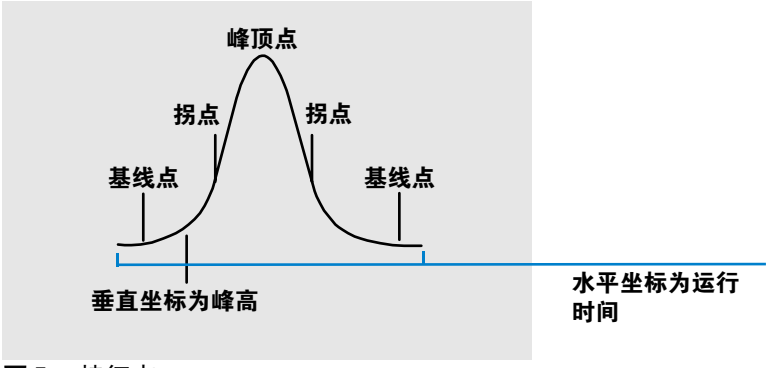


图 5 特征点

特征点是积分器用来定义和定量峰的点。基线点、峰谷点、峰顶点和拐点均为指定的特征点并被保存。每个特征点均具有表示运行时间的水平坐标、表示距离基线的高度的垂直坐标和积分器用于计算峰面积的其他参数，例如峰类型、分离代码、潜在峰的开始/结束值和相应的峰高、面积以及斜率读取值。

溶剂峰

溶剂峰通常是非常大的峰，没有必要对其进行分析，因此一般不对其进行积分。但是，当具有分析价值的小峰洗脱到接近溶剂峰时 （例如，在溶剂峰的峰尾处），可以设置特殊的积分条件来计算这些小峰的面积，这些面积根据溶剂峰峰尾进行修正。

肩峰（前峰、尾峰）

当两个峰洗脱到非常接近以至于两峰之间没有峰谷时，将出现肩峰。肩峰是无法分离的峰。肩峰可能出现在峰的上升沿（前峰），也可能出现在峰的下降沿（尾峰）。当检测到肩峰时，可以通过切线撇去或垂线对其进行积分。

斜率

峰的斜率（表示组分浓度随时间的变化情况）用于确定峰的开始点、峰顶点和峰的结束点。

操作原理

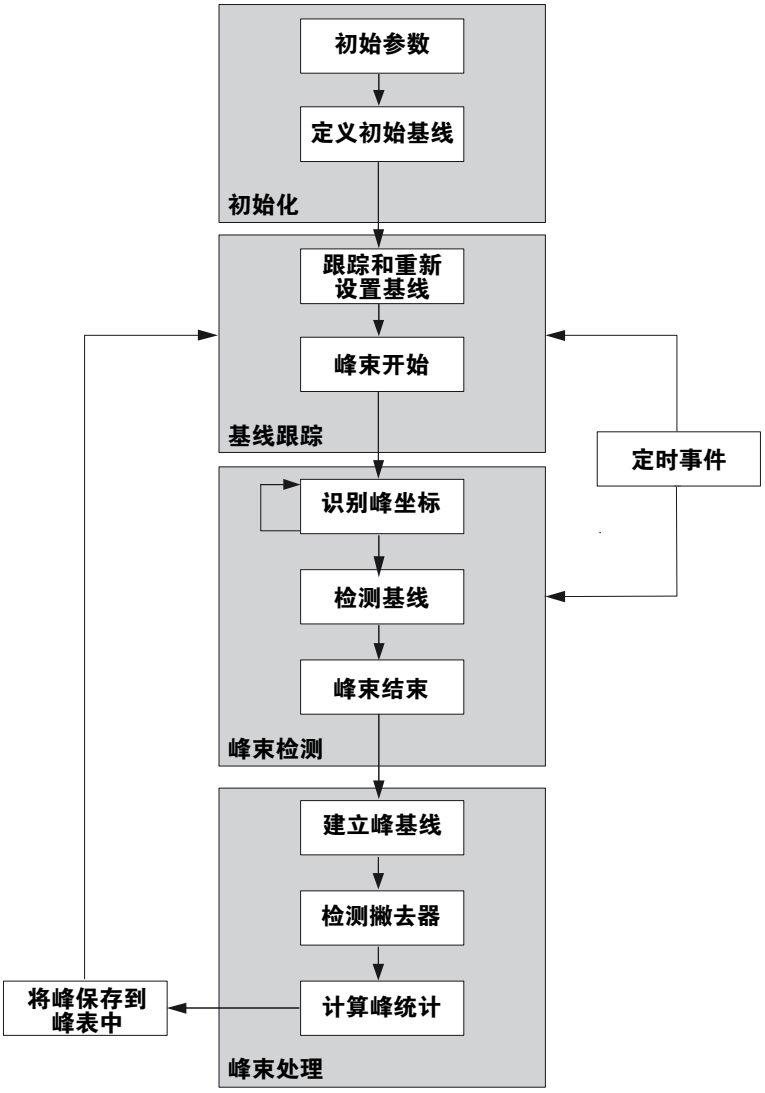


图 6 积分器流程图

峰的识别

积分器使用若干种*工具*来识别和识别峰：

- 峰宽，
- 峰识别过滤器，
- 集束，
- 峰识别算法，
- 峰顶点算法，以及
- 非高斯计算 （例如拖尾峰、合并峰）。

峰宽

在积分过程中，将根据峰的面积和峰高来计算峰宽：

峰宽 = 峰面积/峰高

或者，如果存在拐点，则根据拐点之间的宽度来计算峰宽。

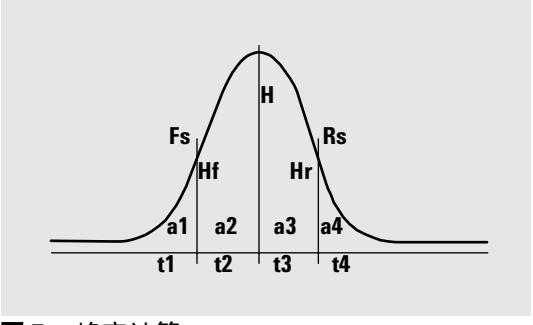


图 7 峰宽计算

在图 7 中，总面积 A 为面积 a1、a2、a3 和 a4 的和。Fs 为拐点处的峰前斜率，Rs 为拐点处的峰尾斜率。如果两个拐点均未找到，则峰宽的定义如下：

峰宽 = 调整峰面积 / 调整峰高

峰宽的设置控制了积分器区分峰和基线噪音的能力。要获得好的性能，必须将峰宽设置为与实际色谱峰的峰宽接近的值。

可以通过三种方式改变峰宽：

- 运行之前，您可以设定初始峰宽，
- 运行过程中，积分器将根据需要自动更新峰宽，以便与峰识别过滤器保持良好的一致性，
- 运行过程中，您可以使用时间安排事件来重新设置或修改峰宽。

有关系统适应性计算所使用的峰宽定义，请参见第 4 章的 “积分” 的第 75 页的 “峰宽” 一节。

峰识别过滤器

积分器具有三种峰识别过滤器，这些过滤器通过检测一组连续数据点内的斜率和曲率的变化来识别峰。这些过滤器包含积分器正在检测的数据点的一阶导数 （用于计算斜率）和二阶导数 （用于计算曲率）。这些识别过滤器分别为：

过滤器 1 两个 （三个）连续数据点的斜率 （曲率）

过滤器 2 四个连续数据点的斜率和三个非连续数据点的曲率

过滤器 3 八个连续数据点的斜率和三个非连续数据点的曲率

实际使用的过滤器由峰宽设置决定。例如，在分析开始时，可能使用过滤器 1。如果在分析过程中峰宽增加，过滤器将首先改变为过滤器 2，然后改变为过滤器 3。要从识别过滤器获得良好的性能，必须将峰宽设置为与实际色谱峰宽接近。在运行过程中，积分器将根据需要更新峰宽以优化积分。

积分器将根据仪器配置的不同使用不同的方式计算更新后的峰宽：

对于 LC 配置，缺省峰宽计算使用复合计算。

0.3 × (右侧拐点 - 左侧拐点)+0.7 × *峰面积 / 峰高*

对于 GC 配置，缺省峰宽计算使用峰面积/峰高。该计算方法可保证当峰在半高点以上合并时不会过高地估计峰宽。

在某些类型的分析中，例如恒温 GC 分析和等度 LC 分析，峰的宽度将随着分析的进行而显著增加。为补偿这一点，当分析过程中峰加宽时，积分器将自动更新峰宽。除非已禁用更新或通过定时事件将峰宽设置为特定值，否则将自动执行此操作。

更新峰宽时按照以下方式进行加权计算：

0.75 × (原来的峰宽)+0.25 × 当前峰的峰宽

如果定时积分事件不能使用峰宽或将其设置为特定值，将不能使用自动峰宽调节。

集束

积分器使用集束方法将峰宽度保持在有效范围内，以保证良好的选择性。

积分器不能通过无限增大峰宽来加宽峰。如果峰变得太宽，最终将导致峰识别过滤器无法发现它们。为了克服这个限制，积分器将数据点集束在一起，从而在面积保持不变的情况下有效地使峰变窄。

聚束数据时，以 2 作为集束幂，即：未集束 = 1x、一次集束 = 2x、二次集束 = 4x 等。

集束根据数据采集速率和峰宽进行。积分器使用这些参数来设置集束因子，从而给出适当的数据点数 （请参见表 7）。

系统将根据预期峰宽或经验峰宽以 2 为幂进行集束。表 7 对集束算法进行了总结：

表 7　集束标准

预期峰宽	使用的过滤器	集束
0 到 10 个数据点	第一个	无
8 到 16 个数据点	第二个	无
12 到 24 个数据点	第三个	无
16 到 32 个数据点	第二个	一次
24 到 48 个数据点	第三个	一次
32 到 96 个数据点	第三个、第二个	两次
64 到 192 个数据点	第三个、第二个	三次

峰识别算法

积分器使用峰识别算法所确定的基线点来识别峰的开始。峰识别算法首先将峰识别过滤器的输出值与初始斜率灵敏度的值进行比较，以增加或减少上升区累加器。积分器将声明上升区累加器的值 >= 15 的点，该点表示峰的开始。

图 8 显示了峰识别算法。

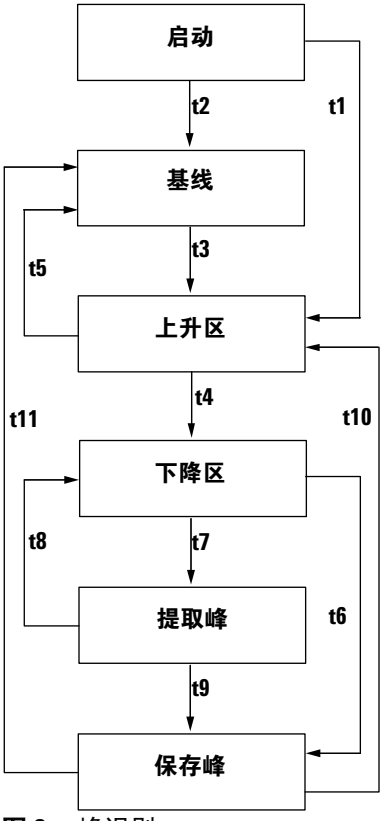


图 8 峰识别

峰识别的条件如下：

t1 上升区计数器大于或等于 1

t2 上升区计数器等于零

t3 上升区计数器大于或等于 2

t4
- 已找到峰顶和半峰宽或
- 已找到峰顶且下降区计数器大于或等于 2

t5
- 峰中断或
- 立即重新设置基线

t6
- 已找到峰谷且下降区计数器大于或等于 2，或者
- 下降区 δ 比峰结束 δ 大两倍，或者
- 立即重新设置基线，或者
- 在下一个峰谷处重新设置基线且已找到峰谷

t7 不再符合下降区条件

t8 再次符合下降区条件

t9
- 已找到峰谷且下降区计数器大于或等于 2，或者
- 下降区计数器等于零，或者
- 下降区 δ 大于峰结束 δ，或者
- 立即重新设置基线，或者
- 在下一个峰谷处重新设置基线

t10 上升区计数器大于或等于 2

t11 上升区计数器小于或等于 1

峰开始

在表 8 中，预期的峰宽确定将哪个过滤器的斜率和曲率值与斜率灵敏度值进行比较。例如，如果预期的峰宽较小，则将过滤器 1 的数目添加到上升区累加器中。如果预期的峰宽增加，则将添加过滤器 2 的数目，最后将使用过滤器 3。

当上升区累加器的值 >= 15 时，算法将认为可能有一个峰开始了。

表 8 上升区累加器的增量值

导数过滤器 1 到 3 输出值与斜率灵敏度的比较	过滤器 1	过滤器 2	过滤器 3
斜率 > 斜率灵敏度	+8	+5	+3
曲率 > 斜率灵敏度	+0	+2	+1
斜率 < (-) 斜率灵敏度	-8	-5	-3
斜率 > | 斜率灵敏度值 |	-4	-2	-1
曲率 < (-) 斜率灵敏度	-0	-2	-1

峰结束

在表 9 中，预期的峰宽确定将哪个过滤器的斜率和曲率值与斜率灵敏度值进行比较。例如，如果预期的峰宽较小，则将过滤器 1 的数目添加到下降区累加器中。如果预期的峰宽增加，则将添加过滤器 2 的数目，最后将使用过滤器 3。

当下降区累加器的值 >= 15 时，算法将认为可能有一个峰结束了。

表 9 下降区累加器的增量值

导数过滤器 1 到 3 输出值与斜率灵敏度的比较	过滤器 1	过滤器 2	过滤器 3
斜率 > 斜率灵敏度	+8	+5	+3
曲率 > 斜率灵敏度	+0	+2	+1
斜率 < (-) 斜率灵敏度	-11	-7	-4
斜率 > | 斜率灵敏度值 |	-28	-18	-11
曲率 < (-) 斜率灵敏度	-0	-2	-1

峰顶点算法 峰顶点被认为是色谱图中的最高点，由通过最高数据点的抛物线拟合而产生。

非高斯计算

合并峰

如果在峰结束之前发现新峰的开始，则会出现合并峰。图 9 说明了积分器如何处理合并峰。

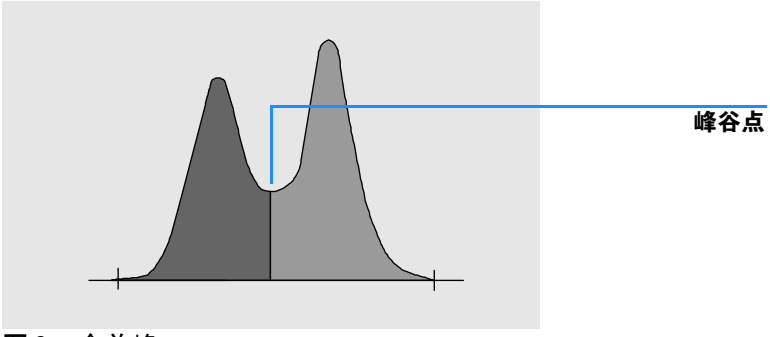


图 9　合并峰

积分器使用以下方式处理合并峰：

1. 积分器加和峰谷点之前的第一个峰的面积。
2. 在峰谷点，第一个峰的面积加和结束，第二个峰的面积加和开始。
3. 当积分器找到第二个峰的结束点时，面积加和将停止。此过程用图形表示就是通过在两峰之间的峰谷点画一条垂直线来分离合并峰。

肩峰

肩峰是一个大峰的上升沿或下降沿上的未成形峰。当存在肩峰时，负斜率后跟着正斜率的情况下，并没有真正的峰谷。一个峰可能有一个或多个前肩峰和/或后肩峰。

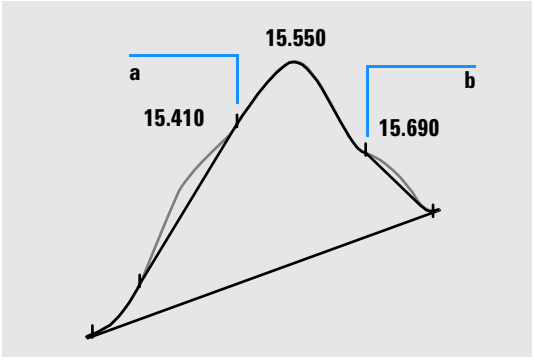


图 10 肩峰

肩峰是通过二阶导数给出的峰的曲率来检测的。曲率变为零时，积分器将识别出拐点，例如图 10 中的 *a* 和 *b*。

- 如果在峰顶点之前检测到第二个拐点，则有可能存在一个前肩峰。如果确实存在肩峰，则肩峰的开始点设定在拐点之前的最大正曲率点。
- 如果在峰的结束点或峰谷之前检测到第二个拐点，则有可能存在一个后肩峰。如果确实存在肩峰，则肩峰的开始点设定在从开始点到弯曲处的目标点上。

保留时间是通过最大负曲率的肩峰点来确定的。使用编程积分事件，积分器也可以像计算正常峰的面积那样通过在肩峰拐点处画垂线来计算肩峰的面积。

肩峰面积会从主峰面积中扣除。

肩峰可通过积分器定时事件，象正常峰一样进行处理。

基线定位

在一组峰结束且找到基线之后，积分器将要求基线定位算法使用 pegs-and-thread 技术来定位基线。它使用梯形面积和成比例的高度修正来校正并保持最低的可能基线。用于确定检测器的方法和数据文件的参数，以及积分器用于优化计算的应用，都会对基线定位算法有影响。

缺省基线的建立

在最简单的情况下，积分器用以下元素之间的连线来建立基线：

- 基线起始点，
- 峰起止符，
- 峰的终点

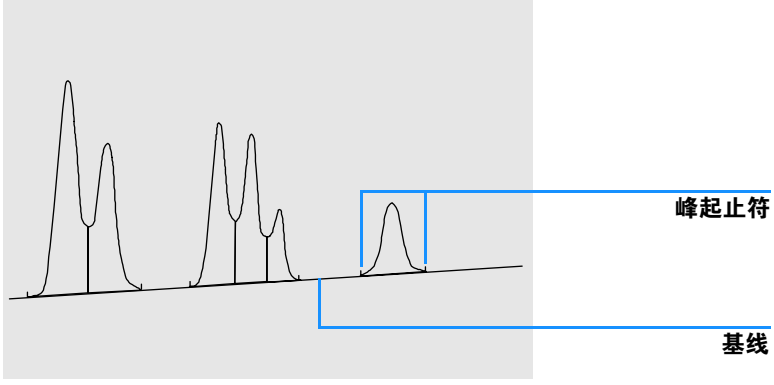


图 11 缺省基线的建立

基线的开始

如果在运行开始时未找到基线，将用以下方式之一来建立基线的开始：

- 如果运行的开始点低于第一个基线点，则从运行开始点到第一个基线点来建立。
- 如果运行开始点低于第一个峰谷点，则从运行开始点到第一个峰谷点来建立。
- 如果第一个峰谷点穿透了从运行开始点到第一个基线点之间的假想线，则从运行开始点到第一个峰谷点来建立。
- 从运行的开始点到延伸至第一个基线点的水平基线来建立。

峰起止符

峰起止符用于识别峰的开始和结束。其位置由保存在峰表格中的峰起止时间确定。

基线的结束

最后一个有效基线点被用来指示基线的结束。对于不在基线上结束的运行情况，基线结束是通过最后一个有效基线点到建立的基线漂移来计算。

如果一个峰在明显的峰谷处结束，但下一个峰低于所设置的最小峰面积，则基线从该峰的开始处延伸到下一个真实基线点。如果一个峰以相似的方式开始，则同样如此。

基线渗透

当信号跌落至已建立的基线 （图 12 中的点 **a**）以下时，将发生渗透。如果发生基线渗透，通常会重新建立该部分基线，如图 12 中的点 b 所示。

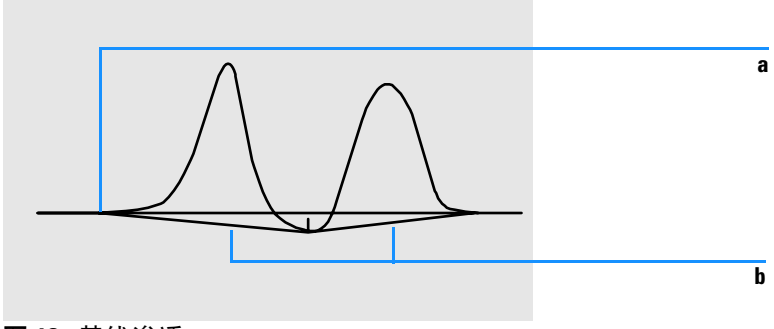


图 12 基线渗透

您可以使用以下跟踪选项删除所有的基线渗透：

经典基线跟踪（无渗透）

选择此选项后，系统将在每个峰束中搜索基线渗透。如果找到渗透，峰的开始和/或结束点将会发生漂移直到消除渗透 （比较图 13 和图 12 中的基线）。

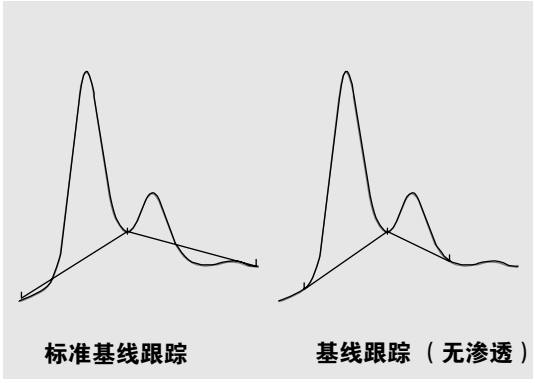


图 13 标准基线跟踪和基线跟踪 （无渗透）

注意 具有子峰和肩峰的溶剂峰不能使用基线跟踪 （无渗透）。

高级基线跟踪

在高级基线跟踪模式下，积分器将尝试优化峰的开始和结束位置、重新建立峰束的基线并删除基线渗透 （请参见第 86 页的 “基线渗透”）。在许多情况下，高级基线跟踪模式可以提供更加稳定的基线 （对斜率灵敏度的依赖较小）。

峰谷比

这一用户指定的参数为高级基线跟踪模式的要素。它将被用于决定是否使用画垂线或峰谷基线分离两个未显示基线分离的峰。积分器计算较小峰的基线修正高度与峰谷的基线修正高度之间的比率。如果峰谷比小于用户指定的值，则使用画垂线方式；否则，将从第一个峰的开始处的基线到峰谷并从峰谷到第二个峰的结束处的基线画一条基线 （比较图 13 和图 14）。

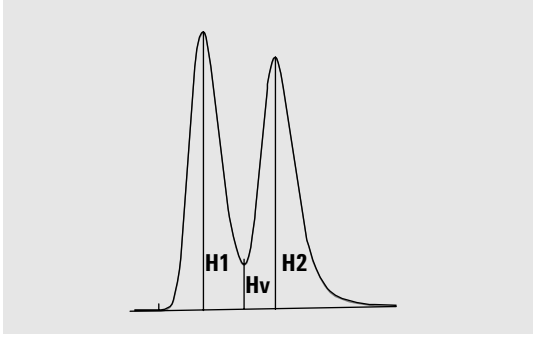


图 14 峰谷比

使用以下公式计算峰谷比：

H1 ⩾ H2, 峰谷比 =H2/Hv

和

H1<H2, 峰谷比 =H1/Hv

图 15 显示了用户指定的峰谷比值如何影响基线。

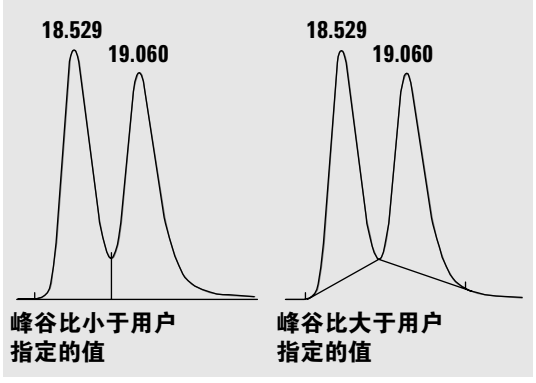


图 15 峰谷比对基线的影响

切线撇去

切线撇去是针对峰的上升区或下降区上的峰的一种基线建立形式。启用切线撇去之后，可使用四种模型计算适当的峰面积：

- 新的指数曲线拟合
- 指数曲线拟合，
- 直线撇去，
- 结合指数计算和直线计算以获得最佳拟合 （标准撇去）。

新的指数曲线拟合

此撇去模型通过使用指数公式来画一条曲线，以近似模拟父峰的上升沿或下降沿。此曲线从一个或多个跟随父峰的峰 （子峰）的下面穿过。撇去曲线以下的面积将从子峰中减去并添加到主峰。使用同一指数模型可以撇去多个子峰；通过画垂线从第一子峰的结束点开始分离第一个子峰以后的所有峰，垂线只画至撇去处（请参见图 16）。将为通过此方式撇去的峰分配峰类型代码 *E*。

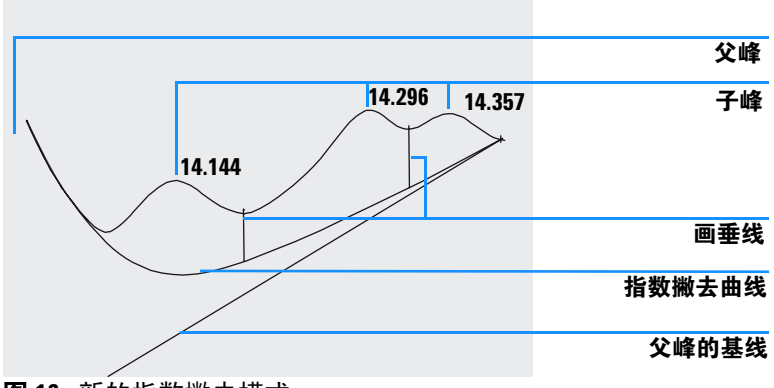


图 16 新的指数撇去模式

指数曲线拟合

此撇去模型使用指数公式通过子峰的开始点和结束点画曲线 （已用父峰斜率修正子峰开始点的峰高）。此曲线从每个跟随父峰的子峰下面穿过；撇去曲线以下的面积将从子峰中减去并添加到父峰 （请参见图 17）。

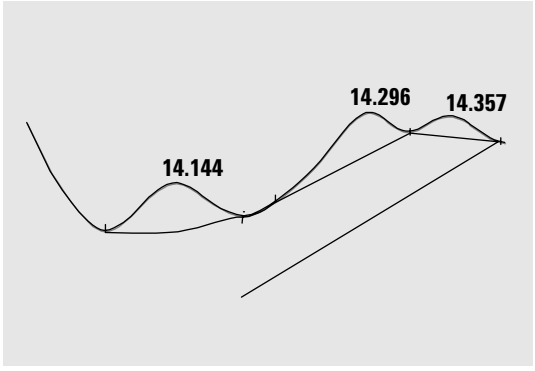


图 17 指数撇去 （旧模式）

直线撇去

撇去模型通过子峰的开始和结束点画直线。用父峰斜率修正子峰开始点的峰高。直线以下的面积将从子峰中减去并添加到父峰 （请参见图 18）。

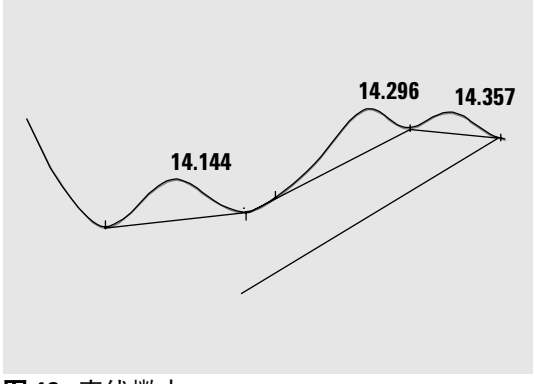


图 18 直线撇去

标准撇去

对于特定的应用程序选择适当的计算方法；缺省情况下，应选择把指数计算和直线计算结合起来的方法以获得最佳拟合。

通过消除峰高或面积的突然的不连续，从指数计算切换到线性计算。

- 当信号高出基线很多时，尾部拟合计算为指数计算。
- 当信号在基线范围内时，尾部拟合计算为直线计算。

两种计算的结合称为指数撇去或切线撇去。

撇去标准

以下两种标准用于确定是否使用撇去线来计算在父峰的下降沿上进行洗脱的子峰的面积：

- 尾部撇去峰高比
- 峰谷峰高比

如果指数的定时事件有效，或者如果父峰本身是子峰，则不使用这些标准。父峰和子峰之间的分离代码必须为 “峰谷” 类型。

尾部撇去峰高比 该比值为父峰的基线修正峰高 （图 19 中的 Hp）与子峰的基线修正峰高 （图 19 中的 Hc）之间的比值。它必须大于要进行撇去的子峰的指定值。

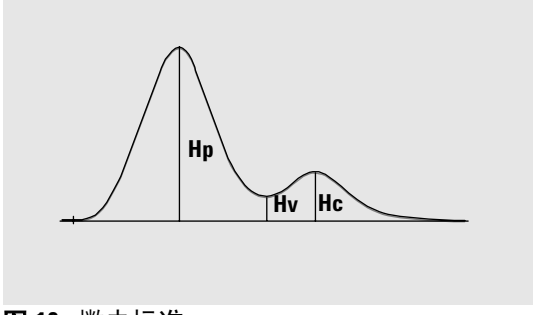


图 19 撇去标准

通过将尾部撇去峰高比值设置为较高的值或零，可以在整个运行中禁用指数撇去。

峰谷峰高比 该比值为基线以上的子峰的峰高（图 19 中的 Hc）与基线以上的峰谷的高度（图 19 中的 Hv）之间的比值。它必须小于要进行撇去的子峰的指定值。

计算用于撇去的指数曲线拟合

使用以下公式计算指数撇去（请参见图 20）：

$$Hb = Ho \times \exp(-B \times (Tr - To)) + A \times Tr + C$$

其中

Hb = *Tr* 时的指数撇去的峰高

Ho = 指数撇去开始点的峰高（基线以上）

B = 指数函数的衰变因子

To = 对应于指数撇去开始点的时间

A = 父峰的基线的斜率

C = 父峰的基线的斜率补偿值

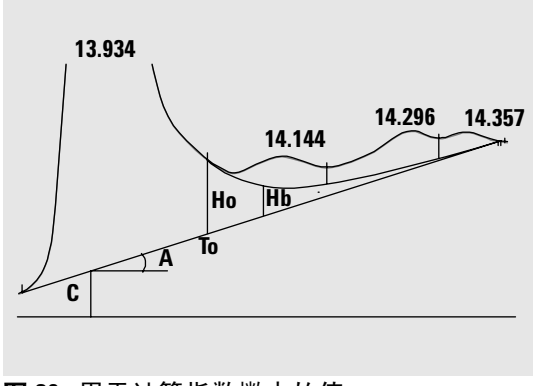


图 20 用于计算指数撇去的值

指数模型适合紧挨在第一个子峰之前的那个父峰的尾峰部分。图 21 显示了经过切线撇去之后的子峰的修正曲线。

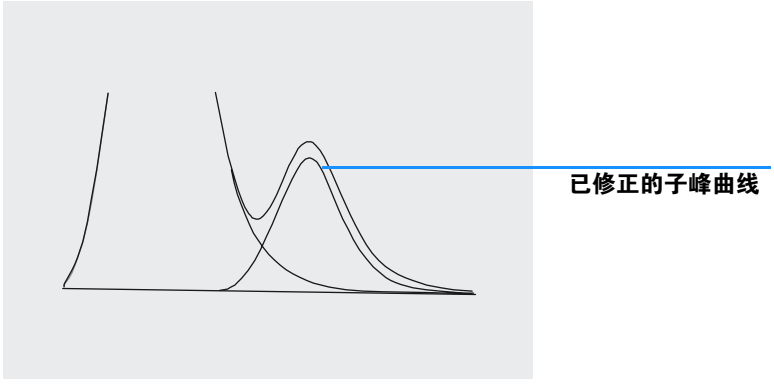


图 21 已进行尾部修正的子峰

前峰撇去

如同对待父峰尾部的子峰那样，峰的前部/上升区上的某些峰也需要进行特殊积分，请参见图 22。



图 22 前峰撇去

前峰撇去的方式与尾峰撇去的方式相同，都使用相同的撇去模型。

撇去标准为：

- 前部撇去峰高比
- 峰谷峰高比

用于前峰撇去和尾峰撇去的峰谷峰高比值相同 （请参见第 92 页的 “峰谷峰高比”）；计算前部撇去峰高比的方法与计算尾部撇去峰高比的方法相同 （请参见第 91 页的 “尾部撇去峰高比”），但两者的值可能不同。

不确定峰

在某些基线建立中，存在着某些高于基线但低于信号的小区域，不过这些区域不属于任何已识别的峰。通常，不会对这些区域进行检测，也不报告。如果不确定峰功能处于开启状态，则这些区域将作为不确定峰进行检测和报告。这样一个区域的保留时间取区域开始与结束之间的中点值，如第 94 页的图 23 所示。

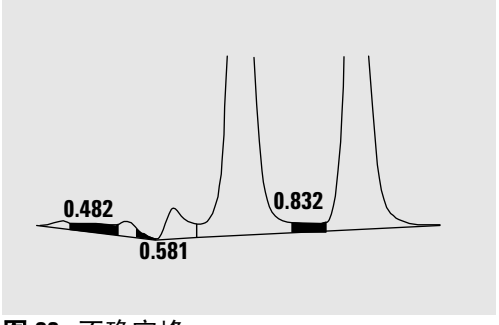


图 23 不确定峰

峰分离代码

在报告中，将为每个峰分配一个包含两个字符、三个字符或四个字符的代码，用于描述信号基线的绘制方法。

字符 1 和 2

第一个字符表示峰的开始点的基线，第二个字符表示峰的结束点的基线。

B 峰在基线上开始或结束。

V 峰在峰谷垂线处开始或结束。

P 基线被渗透时峰开始或结束。

H 峰在强制水平基线上开始或结束。

F 峰在强制点上开始或结束。

M 峰被手动积分。

U 峰未被确定。

也可能附加其他标志 （按照优先级顺序）：

字符 3

D 峰被扭曲。

A 积分被中断。

U 出现低于范围的情况。

O 出现高于范围的情况。

字符 4

第四个字符表示峰类型：

S 峰为溶剂峰。

N 峰为负峰。

+ 峰为面积加和峰。

T 切线撇去峰 （标准撇去）。

X 切线撇去峰 （旧的指数撇去模式）。

E 切线撇去峰 （新的指数撇去模式）。

m 由手动基线定义的峰。

n 由手动基线定义的负峰。

t 由手动基线定义的切线撇去峰。

R 峰为重新计算的溶剂峰。

f 由前肩峰切线定义的峰。

b 由尾肩峰切线定义的峰。

F 由前肩峰垂线定义的峰。

B 由尾肩峰垂线定义的峰。

U 未指定峰。

峰面积测量

峰积分的最后一步是确定峰的最终面积。

峰面积根据特征点文件中的内容来计算。特征点是积分器用来定义和定量峰的点（请参见第 71 页的 “识别峰的特征点”）。这些点包括基线点、峰谷点、峰顶点和半峰高点。特征点具有表示运行时间的水平坐标、表示距离基线的高度的垂直坐标、面积以及积分器用来计算峰面积的其他参数。

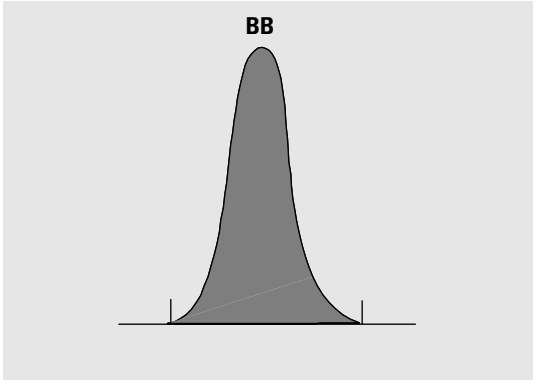


图 24 基线到基线峰的面积测量

对于简单的孤立峰，峰面积由峰的开始点与结束点 （由峰起止符标识）之间的基线以上的累加峰面积确定。

面积的确定

在积分过程中，积分器计算面积的方法如下：

- 对基线到基线 (BB) 的峰，面积为两个峰起止符之间的基线以上的面积，如第 97 页的图 24 所示。
- 对峰谷到峰谷 (VV) 的峰，面积为基线以上的用峰起止符处的垂线分成片段的面积，如图 25 所示。

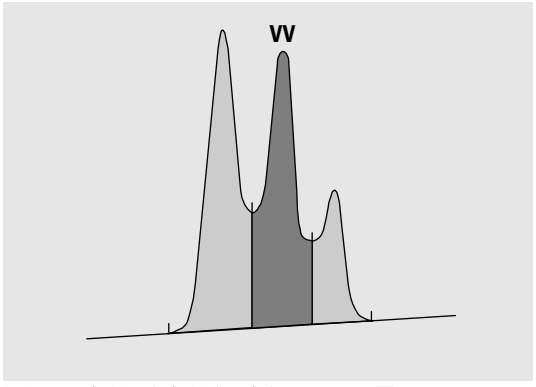


图 25 峰谷到峰谷的峰的面积测量

- 对切线 (T) 峰，其面积为重新设置的基线以上的面积。
- 对溶剂 (S) 峰，其面积为最后确立的基线点处的水平延伸线以上的部分，及切线 (T) 峰的重新设置的基线以下部分的面积。溶剂峰可能上升得太慢而难以识别，或者在运行中有一组较好的峰，您认为应当作为带一组附加峰的溶剂峰来处理。这通常包括一组合并峰，其中的第一个峰要比其他峰大得多。因为其他峰通常位于第一个峰的尾部，所以简单的垂线处理可能会夸大这些峰。通过强制将第一个峰识别为溶剂峰，该组中其他的峰将从尾部被撇去。
- 基线以下的负峰具有正面积，如第 99 页的图 26 所示。

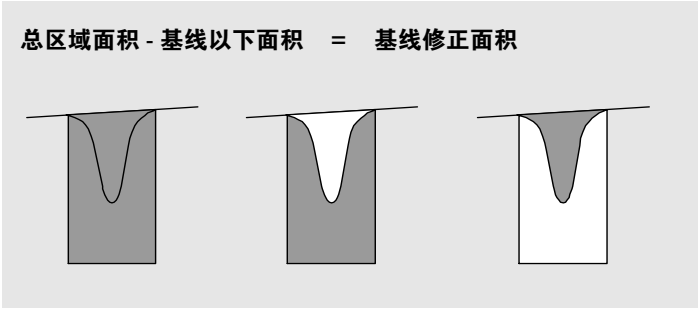


图 26 负峰的面积测量

单位和转换因子

表面上看，数据包含一组数据点；它们可以是取样数据，也可以是积分数据。如果是积分数据，则每个数据点对应一个面积，表示为 高度 × 时间值 。如果为取样数据，则每个数据点对应一个峰高。

因而，如果为积分数据，峰高为已计算出的实体 （用面积除以开始处理数据点后经历的时间）。如果为取样数据，则通过用开始处理数据点后经历的时间乘以数据来计算面积。

积分计算使用这两种实体。积分器内部的携带单位为：计数 × 毫秒（用于面积）和计数（用于高度）。必要时，这样做可以为整数截尾提供公共基数。时间、峰面积和峰高的值无论在软件中如何测量、计算和保存，在报告中均以实际物理单位表示。

积分事件

积分器提供了许多初始和定时积分事件。许多事件均为开/关或开始/停止对。

初始事件

初始峰宽 初始峰宽将积分器的内部峰宽设置为此值来作为运行的开始。初始峰宽用于标度检测峰的上升区、下降区和拖尾的累加器。在运行过程中，积分器将在必要时更新峰宽以优化积分。根据第一个预期峰 （溶剂峰除外）的半高处的峰宽来指定以时间为单位的峰宽。

斜率灵敏度 斜率灵敏度为峰灵敏度的设置。此设置按照线性刻度改变。

最小峰高 最小峰高按最终的峰高设置最小峰高。任何小于最小峰高的峰都不会被报告。

最小峰面积 最小峰面积按最终面积设置最小峰面积。任何面积小于最小面积的峰都不会被报告。

肩峰检测 当肩峰检测处于打开状态时，积分器将使用二阶导数给出的峰的曲率来检测肩峰。曲率变为零时，积分器将此拐点识别为可能的肩峰。如果积分器在峰顶点出现之前识别到另一个拐点，则表示已经检测到一个肩峰。

峰宽

峰宽的设置控制了积分器如何区分峰与基线噪音。为了获得良好的性能，必须将峰宽设置为与实际色谱峰的半高峰宽相近。在运行过程中，积分器将在必要时更新峰宽以优化积分。

选择峰宽

选择刚好能将噪音过滤掉 （以避免将噪音解释为峰），而又不会破坏信号中的信息的设置。

- 要为单个目标峰选择合适的初始峰宽，请使用峰的时间宽作为峰的基本参数。
- 要为多个目标峰选择合适的初始峰宽，请将初始峰宽设置为等于或小于最窄峰宽的值，以获得最佳的峰选择性。

如果选择的初始峰宽太小，则可能会将噪音当作峰。如果宽峰和窄峰混在一起，则可以选用运行时间编程事件为特定的峰调整峰宽。有时候，峰将随着分析的进行而明显变宽，例如在恒温 GC 分析和等度 LC 分析中。为补偿这一点，积分器将在分析过程中峰变宽时自动更新峰宽，除非禁用更新或使用定时事件进行设置。

更新峰宽时按照以下方式进行加权计算：

$$0.75 \times \text{原来的峰宽} + 0.25 \times \text{当前的峰宽}$$

如果定时积分事件不能使用峰宽或将其设置为特定值，将不能使用自动峰宽调节。

最小峰高和峰宽

峰宽和最小峰高在积分过程中非常重要。可以通过改变这些值来获得不同的结果。

- 在高噪音环境下，需要对相对含量大的组分进行检测和定量时，可增加最小峰高和峰宽。增加峰宽可提高噪音过滤，增加最小峰高可保证忽略随机噪音。
- 在检测和定量高度接近噪声的痕量组分时，要降低最小峰高和峰宽。减少峰宽将降低信号的过滤，而降低最小峰高可保证高度不够的小峰不会被排除。

当分析中含有各种峰宽的峰时，应将峰宽设置为较窄峰的峰宽并降低最小峰高，以确保宽峰不会因为高度降低而被忽略。

调整积分

通常，改变斜率灵敏度值，峰宽，最小峰高和最小峰面积来自定义积分是很有用的。

图 27 显示了这些参数对一个信号中的五个峰的积分的影响。

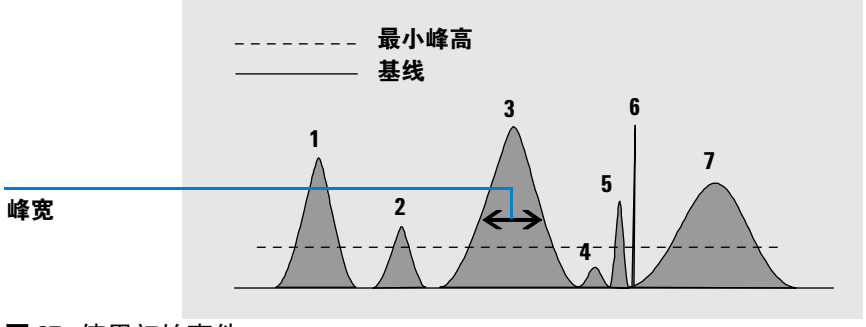


图 27 使用初始事件

只有当满足所有四个积分参数时，才会对峰进行积分。如果使用峰 3 的峰宽以及图 27 中所示的最小峰面积和斜率灵敏度，则仅对峰 1、峰 3 和峰 7 进行积分。

峰 1 由于满足所有四个积分参数，因此将对其进行积分。

峰 2 由于其面积小于设置的最小峰面积，因此被排除。

峰 3 由于满足所有四个积分参数，因此将对其进行积分。

峰 4 由于峰高低于最小峰高，因此不对其进行积分。

峰 5 由于其面积小于设置的最小峰面积，因此被排除。

峰 6 不对其进行积分；过滤和集束使此峰不可见。

峰 7 对其积分。

表 10 最小峰高值和最小峰面积值

积分参数	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 7
最小峰高	高于	高于	高于	低于	高于	高于
最小峰面积	高于	低于	高于	低于	低于	高于
积分峰	是	否	是	否	否	是

定时事件

当缺省信号基线建立得不合适时，您可以使用定时事件来自定义信号基线的建立。在计算最终峰面积的总和以及修正短期和长期的基线偏差时，这些事件可能会有用。有关积分事件的详细信息，请参见第 100 页的 “积分事件”。

自动积分

概述

自动积分功能为设置初始事件提供了开始点。这在建立新方法时尤其有用。以不包含定时事件的缺省积分事件表开始；然后可以优化自动积分功能所提供的常规参数。

操作原理

自动积分功能将读取色谱图数据，并计算出色谱图对象中的每个信号的初始积分参数的最优值。

此算法将在色谱图的开始和结束部分检查 1% 的基线长度，并确定该部分的噪音和斜率。噪音是通过以下方法来确定的：线性回归的标准偏差除以回归中使用的点的百分数的平方根，然后再乘以 3。这些值用于为积分的最小峰高和斜率灵敏度设定适当的值。然后此算法根据色谱图的长度分配临时峰宽值（LC 为 0.5%，GC 为 0.3% 到 0.2%）。将初始最小峰面积设置为零，并进行一次尝试性积分。如有必要，可多次重复此尝试，每次尝试后均调整参数，直到至少检测到 5 个峰或以 0 为初始最小峰高进行积分。如果尝试 10 次后仍未满足上述条件，则尝试积分将被终止。

系统将检查积分结果，并根据检测到的峰的峰宽调整峰宽，以使计算偏向初始峰。已检测到的峰的峰对称因子仅包含对称因子在 0.8 和 1.3 之间的峰，以用于峰宽计算。如果未找到足够的对称峰，则可以将此限制条件放宽到以下范围：最小对称因子的 3 分之 2 到最大对称因子的 1.5 倍之间。然后检查峰之间的基线，以更新最小峰高和斜率灵敏度的初期值。将最小峰面积设置为在尝试积分过程中检测到的最对称的峰的最小面积的 90%。

使用积分参数的这些最终值重新积分色谱图，并保存积分结果。

自动积分参数

自动积分功能设置以下参数：

- 初始斜率灵敏度
- 初始峰高
- 初始峰宽
- 初始最小峰面积

手动积分

概述

此类型的积分允许对选定的峰或峰组进行积分。在指定的手动积分范围内，将忽略此软件的事件积分 （初始最小峰面积除外）。如果手动积分出来的一个或多个峰低于最小峰面积阈值，则此积分将被废弃。手动积分事件使用绝对时间值。它们不会为信号漂移作调整。

手动积分允许您定义峰的开始点和结束点，并在定量和报告中包括重新计算的面积。在报告中，手动积分峰以峰分离代码 M 标示。

手动积分提供以下功能：

划基线 “划基线”指定要为一个峰或一组峰划基线的位置。您也可以指定是否将给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动分开。

负峰 “负峰”指定何时将基线以下的面积当作负峰处理。您也可以指定是否将给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动分开。

切线撇去 “切线撇去”计算从主峰切线撇去的峰面积。切线撇去的峰面积将从主峰的面积中减去。

分裂峰 “分裂峰”指定用垂线分裂峰的点。

删除峰 根据积分结果删除一个或多个峰。

用于手动积分峰的峰分离代码

在积分报告中，手动积分峰以峰代码 MM 标示。

如果在手动积分峰之前另有一个峰存在，并且该峰的结束部分由于手动积分而有所改变，则将用代码 F （强制）标示此峰。

受手动积分影响 （例如切线撇去）的溶剂峰将用 R （重新计算的溶剂峰）标示。

记录手动积分事件

将保存应用手动积分事件后生成的结果，并将创建一份有关手动积分运行的审查日志。系统为手动积分事件指定绝对的保留时间和峰高值，因而手动积分事件为色谱图特定的积分事件。因此，系统不会自动将手动积分事件应用到其他色谱图。



5 定量

什么是定量？ 110
定量计算 111
校正因子 112
绝对响应因子 112
乘积因子 112
稀释因子 112
样品量 113
未校正的计算过程 114
面积百分比法和峰高百分比法 114
校正的计算过程 115
外标法计算 116
归一化法计算 118
内标法计算 119
第一次运行：校正 120
第二次运行：未知样品 121
内标法计算校正峰 121
内标法计算未校正峰 122

什么是定量？

在分析过程中，峰被积分和识别之后，下一步就是定量。定量使用峰面积或峰高来确定样品中化合物的浓度。

定量分析包括许多步骤，简单归纳如下：

- 了解您所分析的化合物。
- 建立分析含有这种化合物的样品的方法。
- 分析含有已知浓度的化合物的样品，以获得该浓度下的响应值。

  如果您的检测器具有非线性响应，您还可以选择对多个含有不同浓度的目标化合物的样品进行分析。这一过程被称作*多级校正*。
- 分析含有未知浓度的化合物的样品，以获得未知浓度情况下的响应。
- 将未知浓度的响应与已知浓度的响应相比较，以确定化合物的含量。

要获得未知样品响应与已知样品响应之间的有效比较，必须在相同的条件下采集和处理数据。

定量计算

化学工作站提供了以下几种计算过程以确定混合物中每种组分的浓度：

- 百分比法
- 归一化法
- 外标法 (ESTD)
- 外标百分比法 (ESTD%)
- 内标法 (ISTD)
- 内标百分比法 (ISTD%)

用于确定未知样品中化合物浓度的计算方法取决于定量的类型。每一种计算过程都使用峰面积或峰高来进行计算，并生成不同类型的报告。

校正因子

定量计算使用四个校正因子：*绝对响应因子*、*乘积因子*、*稀释因子*和*样品量*。在校正过程中，这些因子用来补偿检测器对不同样品组分、浓度、样品稀释、样品量响应的变化，还补偿单位转换。

绝对响应因子

在一个校正混合物分析中，样品组分的绝对响应因子由该组分含量除以峰的面积或峰高来表示。绝对响应因子用于在每次校正计算过程中修正各样品组分的检测器响应。

乘积因子

在每个计算公式中，乘积因子用来乘以每一组分的结果。也可将乘积因子用来转换单位以表示含量。

稀释因子

稀释因子是在报告打印之前，所有的计算结果都将乘以的一个数字。在分析前的工作中，您可以使用稀释因子来改变结果范围或修正样品组分的变化。您也可以将稀释因子用于需要使用常量因子的任何其他用途。

样品量

如果选择了外标百分比法或内标百分比法计算，则外标和内标报告给出的都是相对值而不是绝对值，也就是说，每一组分的含量用样品量的百分比来表示。在外标百分比和内标百分比报告中使用样品量，将分析组分的绝对含量除以指定值来将其转换为相对值。

未校正的计算过程

未校正计算过程不需要校正表。

面积百分比法和峰高百分比法

面积百分比法计算过程将运行中每个峰的面积报告为占运行中所有峰的总面积的百分比。面积百分比法不需要预校正，也不依赖于在检测器极限范围内的样品进样量。不使用任何响应因子。如果检测器中所有组分的响应相等，并且都被洗脱出来，那么面积百分比法得出各组分相对含量的近似值。

面积百分比法通常用于目标定性结果中，并且生成信息以创建其他校正过程所需的校正表。

峰高百分比法计算过程将运行中每个峰的高度报告为占运行中所有峰的总高度的百分比。

校正的计算过程

外标法 (ESTD)、归一化法和内标法 (ISTD) 计算过程需要响应因子，因此要使用校正表。根据您所选定的过程，校正表将响应值转换为您所选择的单位。

外标法计算

外标过程是基本的定量过程，在该过程中，校正样品和未知样品均在相同的条件下进行分析。然后，将未知样品的结果与校正样品的结果相比较，来计算出未知样品的含量。

外标过程使用绝对响应因子，这一点与内标过程不同。通过校正获得响应因子并将其保存起来。在接下来的样品运行中，通过将这些响应因子应用到实测样品量中来计算组分含量。在此类计算中，有一点需要注意：几次运行的样品进样量应该可以重复，因为在样品中没有用来修正进样量或样品制备差异的标准。

在准备外标报告时，未知样品中特定化合物的含量的计算分为两个步骤：

1 使用 “校正设置”或 “校正曲线”对话框中指定的拟合类型来计算通过这种化合物校正点的曲线公式。

2 未知样品中化合物的含量通过下述公式来计算。这个含量可能会出现在报告中，或在报告之前，用于由乘积因子、稀释因子或样品量值所调用的其他计算。

如果选用了外标报告，用于计算组分 X 的绝对含量的公式为：

$$\text{组分 x 的绝对含量} = \text{Response}_x \cdot RF_x \cdot M \cdot D$$

其中：

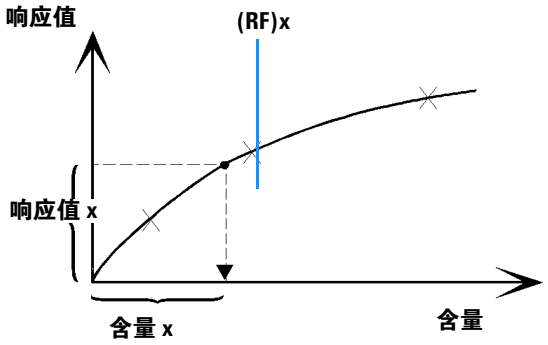
$Response_x$ 是峰 x 的响应值；

RF_x 是组分 x 的响应因子，计算公式为：

$$\text{RF}_x = \frac{\text{含量}_x}{\text{Response}_x}$$

M 是乘积因子。

D 是稀释因子。



乘积因子和稀释因子可以从 “**校正设置**”或 “**样品信息**”对话框中得到。

如果选择外标百分比报告，并且样品量不为零，则组分 x 的相对含量百分比按以下公式进行计算：

$$\text{组分 x 的相对含量} = \frac{(\text{组分 x 的绝对含量}) \cdot 100}{\text{样本量}}$$

其中：

*x 的绝对含量*按上述外标法计算中所示的方法进行计算；

*样品量*可以从 “样品信息”框中获得，或者对于运行单个样品，可以从 “校正设置”对话框中获得。如果样品量为零，则只按上述外标法计算。

归一化法计算

在归一化法中，将响应因子应用到峰面积或峰高，以补偿检测器灵敏度针对不同样品组分所发生的变化。

归一化法报告的计算方法与外标报告相似，只是它采用另外一个步骤来计算化合物的相对含量而不是绝对含量。

归一化法报告与面积百分比报告和峰高百分比报告具有相同的缺点。任何影响总的峰面积的变化都将影响每个单峰的浓度计算。只有当所有目标组分都被洗脱和积分时才应使用归一化报告。从归一化报告中去掉选定的峰将改变样品报告结果。

用于计算组分 x 的归一化法的公式为：

$$\text{组分 x 的百分含量} = \frac{\text{Response}_x \cdot \text{RF}_x \cdot 100 \cdot M \cdot D}{\sum(\text{Response} \cdot RF)}$$

其中：

$Response_x$ 是峰 x 的峰面积 （或峰高）；

RF_x 是响应因子；

$\sum(\text{Response} \cdot RF)$ 是包括峰 x 在内的所有峰的所有 *(RESPONSE)(RF)* 乘积的总和；

M 是乘积因子

D 是稀释因子。

乘积和稀释因子可以从 “**校正设置**”或 “**样品信息**”对话框中获得。

内标法计算

内标过程通过加入某个组分的已知含量并将其用作归一化因子，从而消除了外标方法的缺点。将该组分 *（内标）*添加到校正样品和未知样品中。

软件通过贮存在方法中的由先前校正获得的响应因子，并使用运行中的内标物浓度和峰面积或高度，来计算组分的浓度。

用作内标的化合物应与被校正化合物在化学性质和保留时间方面相似，但在色谱图上必须可以分离开。

表 11 内标过程

优点	缺点
样品量变化不重要。	必须在每个样品中加入内标。
内标可以补偿仪器漂移。	
如果内标与未知样品的化学特性相似，则样品制备的影响会非常小。	

将内标过程用于非线性特性时必须小心，不要由于计算原理错误而导致系统性错误。在多级校正中，内标化合物的含量必须为常数，即，如果化合物的校正曲线为非线性曲线，那么内标化合物含量在各级别校正中都应相同。

在内标分析中，目标组分的含量与内标组分的含量有关，这种关系由这两个峰的响应值之比决定。

在两次运行内标校正中，未知样品中特定化合物的修正含量比的计算分为以下两个阶段：

第一次运行：校正

1 校正点由校正表中特定峰的各级别的含量比和响应比的计算值构成。

含量比是指该级别化合物的含量除以该级别内标的含量。

响应比是指该级别化合物的面积除以该级别内标的面积或高度。

2 使用 “校正设置”对话框或 “校正曲线”对话框中所指定的曲线拟合类型，来计算通过校正点的曲线的公式。

$$RF_x = \frac{\text{含量比}}{\text{响应比}}$$

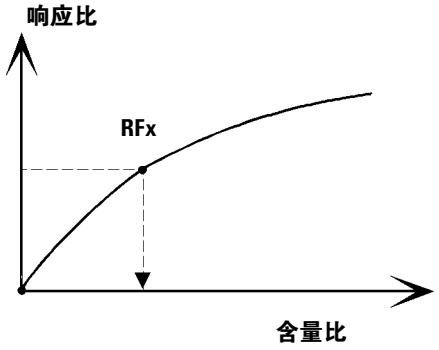


图 28 含量比

第二次运行：未知样品

1 未知样品中化合物的响应值除以未知样品中内标的响应值得到未知样品的响应比。

2 未知样品的含量比通过上面步骤 2 中确定的曲线拟合公式及样品中内标的实际含量来计算。

内标法计算校正峰

单级校正中，用于计算校正组分 x 的实际含量的公式为：

$$\text{响应比} = \frac{\text{响应}_x}{\text{响应}_{\text{ISTD}}}$$

$$\text{组分 x 的实际含量} = (\text{响应值} \cdot \text{RF}_x) \cdot (\text{内标的实际含量}) \cdot M \cdot D$$

其中：

RF_x 是化合物 x 的响应因子；

内标的实际含量 *(Actual Amt)* 是指添加到未知样品中的内标的含量，该值在“校正设置”对话框或“样品信息”对话框中输入；

M 是乘积因子。

D 是稀释因子。

如果选择了内标百分比报告类型，将使用以下公式来计算组分 x 的相对百分比含量：

$$\text{组分 x 的相对含量} = \frac{(\text{组分 x 的实际含量}) \cdot 100}{\text{样本量}}$$

内标法计算未校正峰

可以通过两种方法来定义用于计算未鉴别出的峰含量的响应因子。

1 使用在 “校正设置”对话框的 “用响应因子”框中所设定的固定响应因子。您可以通过指定一个内标修正来修正固定响应因子。

$$\text{组分 x 的实际含量} = \mathrm{RF}_x \cdot (\text{响应比})_x \cdot \text{内标的实际含量} \cdot M \cdot D$$

$$\text{响应比} = \frac{\text{响应}_x}{\text{响应}_{\mathrm{ISTD}}}$$

$\mathrm{RF_x}$ 是在 “**校正设置**”对话框中所设置的响应因子。

从这些公式中可知，内标响应值中的变化被用来修正未知组分的定量。

2 使用一个校正峰。这样可保证使用相同的响应因子进行所有峰的定量。在所有重新校正过程中，所选化合物和未校正峰的响应因子被修正。如果校正峰的响应因子发生变化，未鉴别出的峰的响应因子也会发生相同程度的改变。如果已设置 “校正表”，则可以从 “校正设置”对话框中的 “使用化合物”组合框中选择一个化合物。

用于计算未校正峰 x 的实际含量的公式如上所示。



6
峰的识别

什么是峰的识别？ 124
峰的匹配原则 125
峰识别的类型 126
绝对保留时间 126
校正保留时间 126
特征峰 126
含量限制 126
绝对保留时间 127
校正保留时间 129
单个参考峰 129
多个参考峰 129
特征峰 131
信号关联 132
特征峰确认 132
特征峰比率计算 132
识别过程 134
找出参考峰 134
找出内标峰 134
找出其余的校正峰 135
未识别出的峰的分类 135

什么是峰的识别?

峰的识别是根据由已定义校正样品分析所确定的色谱特征，来识别未知样品中的组分。

如果分析方法要求定量，则这些组分的识别将是定量过程中的必要步骤。每个目标组分的信号特征都保存在方法的校正表中。

峰识别过程的作用是将信号中的每个峰与保存在校正表中的峰作比较。

校正表中包含目标组分的预期保留时间。与校正表中的峰的保留时间相匹配的峰将被赋予该组分的属性，例如名称和响应因子。与校正表中的任何峰都不匹配的峰被归为未知峰。该过程由以下因素控制：

- 校正表中用于时间参考峰的保留时间，
- 为参考峰指定的保留时间窗口，
- 校正表中用于非时间参考峰的校正峰的保留时间，
- 为这些非参考峰指定的保留时间窗口，以及
- 在修正比率中出现的任何其他特征峰。

峰的匹配原则

峰匹配过程的原则如下：

- 如果一个样品峰落在校正表中一个组分峰的峰匹配窗口内，则该峰将被赋予该组分的属性，
- 如果多个样品峰落在峰的匹配窗口内，那么最接近预期保留时间的那个峰将被识别为该组分，
- 如果是一个时间参考峰或内标峰，那么窗口中最大的峰将被识别为该组分，
- 如果还使用了特征峰，那么将结合使用峰的比率与峰匹配窗口来识别组分峰，
- 如果该峰是一个特征峰，则将识别距该化合物主峰最近的实测峰，
- 如果一个样品峰未落在任何峰的匹配窗口内，则该峰将被列为未知组分。

峰识别的类型

在化学工作站软件中，可以使用多种技术来将样品峰与校正表内的峰相匹配。

绝对保留时间

将样品峰的保留时间与校正表内为每一组分所指定的预期保留时间相比较。

校正保留时间

用一个或多个参考峰的实际保留时间来修正组分峰的预期保留时间，并且用这些修正（相对）的保留时间来执行匹配过程。参考峰必须在校正表中指定。

特征峰

除了用保留时间来识别峰以外，还可以使用特征峰来得到更精确的结果。如果在保留时间窗口内出现多个峰，则应该使用特征峰来识别修正化合物。

含量限制

“化合物细节表”对话框中所定义的含量限用于特征峰的识别。如果识别的化合物的含量在含量限制内，则报告中将表明峰的识别。

绝对保留时间

峰匹配过程中将使用保留时间窗口。保留时间窗口是以预期峰的保留时间为中心的窗口。落在这个窗口中的任何样品峰均可以被认为是候选的组分识别。

图 29 显示了一个峰 2 的保留时间窗口，其范围在 1.809 和 2.631 分钟之间，预期保留时间为 2.22 分钟。峰 2 有两种可能性，一个在 1.85 分钟，另一个在 2.33 分钟。如果预期的峰是一个非参考峰，将选择最接近预期保留时间 2.22 分钟的峰。

如果预期的峰是一个时间参考峰或内标峰，则选择该窗口中最大的峰。

在这两种情况下，化学工作站均选择在 2.33 分钟处的峰。如果两个峰大小一样，则选择最接近该窗口中心的峰。

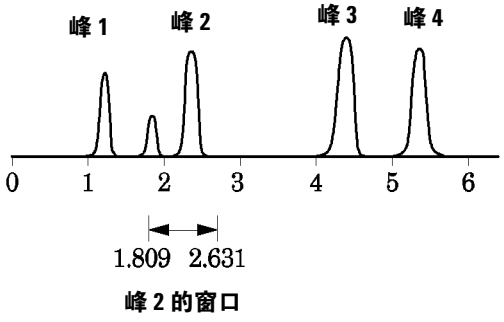


图 29 保留时间窗口

在尝试定位峰时，将使用三种类型的窗口。

- 仅适用于参考峰的参考峰窗口，
- 适用于所有其他校正峰的非参考峰窗口，以及
- 用于在 “**化合物细节表**”对话框中设置的各组分的特定窗口值。

在 “校正设置”对话框中输入这些窗口的缺省值。定义峰匹配窗口的保留时间两边的宽度是绝对窗口和百分比窗口的和。

一个 5 % 的窗口是指该峰的保留时间必须介于低于该峰的校正保留时间的 2.5 % 和高于 2.5 % 之间。例如，校正运行中保留时间为 2.00 分钟的峰，在随后的运行中必须介于 1.95 和 2.05 分钟之间。

例如，一个 0.20 分钟的绝对窗口和一个 10 % 的相对窗口可确定一个介于 1.80 和 2.20 分钟之间的保留时间窗口。

1.80 min = 2.00 min – 0.10 min (0.20 min / 2) – 0.10 min (10 % of 2.00 min)。

2.20 min = 2.00 min + 0.10 min (0.20 min / 2) + 0.10 min (10 % of 2.00 min)。

校正保留时间

用绝对保留时间来匹配峰可能比较简单，但并不总是可靠。由于条件或技术的细微变化，各个保留时间也可能会有所变化。结果可能导致峰出现在峰匹配窗口之外，因而无法识别这些峰。

对于这种在绝对保留时间中不可避免的波动问题，我们可以通过相对于一个或多个参考峰来表示组分保留时间的方法加以解决。

参考峰是在校正表中使用该峰的参考列中的条目来识别的。相关的峰匹配技术使用一个 （或多个）参考峰来修改峰匹配窗口的位置，以补偿样品峰的保留时间的漂移。

如果方法中没有定义参考峰或在运行中化学工作站不能识别至少一个参考峰，则软件将使用绝对保留时间来进行识别。

单个参考峰

参考峰的保留时间窗口是围绕它的保留时间而创建的。落在该窗口中的最大峰被识别为参考峰。以此参考峰预期保留时间对实际保留时间的比率来修正校正表中的所有其他峰的预期保留时间。

多个参考峰

使用单个参考峰来修正保留时间是基于以下假定：运行过程中，实际保留时间偏离预期保留时间的偏差呈一致的线性变化。在一个长的运行过程中，保留时间经常会发生不一致的变化。在这种情况下，使用运行中相间隔的多个参考峰，可以得到更好的结果。这一方法将信号分裂到独立的区域中。在每个区域中，保留时间之间的偏差被假定为呈线性变化，而每个区域的变化速率可以各自不同。

注意 如果多个参考峰的保留时间彼此离得太近，且不是分布在整个运行期间，则时间修正算法可能会失败。

特征峰

可以采用多种信号检测一个组分。尽管各种色谱方法均可使用多种检测器或使用可产生多个信号的检测器，但是多信号检测通常主要用于使用多波长检测器或二级管阵列检测器的液相色谱中。通常会对此类检测器进行设置，以使用最接近最大吸收 （或面积）的波长来定义校正表中的主峰。在图 30 中，该波长为 λ_1。

所得另两个信号的波长可用作特征峰。在图 30 中，它们为 λ_2 和 λ_3。

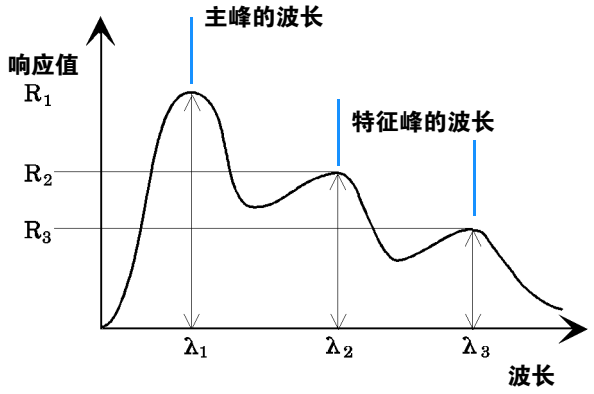


图 30 特征峰

化合物的峰在不同的波长上有固定的响应比率。

特征峰的响应值就是主峰响应值的一个百分比值。当选定了 “定性细节表” 选项后，即可在校正表中设置预期响应值的允许范围限制。如果主特征峰 λ_1 与特征峰的比率 （例如 λ_3）在允许限制内，则可以确定该化合物的特征。

信号关联

信号关联就是将某一定义时间窗内从不同检测器信号检测到的两个峰指定给同一化合物。信号关联窗口可以由 _DaMethod 寄存器的 QuantParm 表中的 SignalCorrWin 参数来控制。如果将信号关联窗口设置为 0.0 分钟，将禁用信号关联 （有关详细信息，请参见 *《宏编程指南》*）。当信号关联关闭时，从不同检测器信号中得到的相同保留时间洗脱的峰将被视为不同的化合物。

LC 数据的缺省信号关联窗口为 0.03 分钟， GC 数据为 0.0 分钟。

特征峰确认

如果启用了信号关联，则缺省情况下，对所有数据文件类型而言，特征峰确认都处于激活状态。可以在方法的 “定量参数” 表中设置 “使用特征峰” 标志来禁用信号关联 （有关详细信息，请参见 《宏编程指南》）。当信号关联关闭时，特征峰确认也将被禁用。

特征峰比率计算

当为某化合物启用特征峰确认时，特征峰大小与主峰大小的比率会对照校正限制进行验证。根据 “设定报告” 中计算基础设置，该大小可以是峰高也可以是峰面积。

可以使用与目标化合物相同的方式对特征峰进行校正。用户无需指定预期特征峰比率。系统将自动计算预期特征峰比率：

特征峰响应比 = 特征峰响应值 / 主峰响应值

特征峰和主峰的响应值均在化合物的保留时间处测定。

QualTolerance 参数定义了特征峰比率的允许范围，例如， ± 20%。

这个允许范围可以在校正表用户界面 （“定性细节表”）中设置，它是一个绝对百分数。例如，绝对百分数：

允许范围 = 50% ± 20% = 30% ... 70%

对于多级校正，化学工作站根据每个校正级别的实测特征峰比率来计算特征峰的最小允许范围。使用以下公式计算特征峰的最小允许范围：

$$\text{特征峰最小容差条件} = \frac{\sum_{n=1}^{i} (q_i - \bar{q})}{\bar{q} \times i} \times 100$$

其中， q_i 是级别 i 处的实测特征峰比率。

识别过程

尝试识别峰时，软件通过积分数据进行三次验证。

找出参考峰

第一次验证识别时间参考峰。软件在运行的峰保留时间中搜索与校正表中参考峰的保留窗口相匹配的值。如果运行峰的保留时间在为校正表峰所建立的窗口之内，则该运行峰被识别为校正表中的参考峰。

如果在窗口内找到多个峰，其中面积或高度值最大的峰 （其后带有一个正的信号特征峰匹配 [如果设置]）将被选作参考峰。

每次找到参考峰后，将根据参考峰保留时间与校正表中给出的保留时间之间的差异，来调整校正表中所有其他峰的预期保留时间。

找出内标峰

第二次验证是识别所有已定义的内标峰。如果峰尚未被识别为内标峰，则可能被识别为时间参考峰。内标峰由峰的保留时间窗口和特征峰识别。如果在同一个内标窗口内找到多个峰，将选择最大的峰。

找出其余的校正峰

第三次验证识别列在校正表中的其他所有峰。校正表中的非参考峰通过其保留时间窗口与其余运行峰相匹配。

校正表中每个非参考校正峰都有它自己的保留时间。在特定运行中将根据时间参考峰的预识别来加以调整。校正峰的保留时间窗口是根据校正峰的修正保留时间来调整的。

如果在同一窗口内找到多个峰，则选择保留时间与预期保留时间最接近、且满足可选特征峰性能指标的峰。

未识别出的峰的分类

如果仍有未被识别出的峰，则将其归为未知峰。化学工作站尝试将属于同一化合物的未知峰分组。如果在多个信号中都检测到了峰，则在每个信号中都具有相同保留时间的峰被归为一个化合物。

如果在 “校正设置”对话框中进行了相应的选择，则将报告未知峰。

6 峰的识别

识别过程



7 校正

术语定义 138
校正表 139
校正曲线 140
未知样品 142
校正类型 143
单级校正 143
多级校正 144
校正范围 146
校正曲线拟合 146
原点处理 146
分组校正 149
峰加和 150
重新校正 151
什么是重新校正？ 151
为什么要重新校正？ 151
手动重新校正 151
使用峰加和的重新校正 152
重新校正方式的选择 152
重新校正方式 153
未识别峰的重新校正 154

术语定义

校正 校正是通过分析专门配制的校正样品来确定用于计算绝对组分浓度的响应因子的过程。校正表也用于识别峰。请参见第 6 章的 “峰的识别”。

化合物 在多信号校正中，一个化合物可以由几个峰构成，通常每个信号一个峰。在单信号校正中，一个化合物对应一个峰。

校正级别 校正级别由一个校正样品浓度的校正点构成。在多信号校正中，校正点可以分布在几个信号上。

校正点 校正点是指校正曲线上峰的含量/响应值比率。

校正样品 校正样品 （也称为校正标准或标准混合物）是指含有要定量的已知含量的化合物的样品。在软件中，校正样品指来自校正样品瓶的进样。

校正样品可从化学供应商处购买，也可以通过精确检测的纯化合物的含量来制备。校正样品中化合物的含量通常用浓度表示，通常以 ng/µl 为单位。

校正表

依据您所选择的计算过程，校正表指定将峰面积或峰高转换为您所选择的单位。校正表包含从校正运行中得到的保留时间列表。这些保留时间与样品运行中峰的保留时间作比较。如果匹配，则认为样品峰与校正表中的峰代表相同的组分，请参见第 6 章的 “峰的识别”。在分析或产生报告的过程中，采用为每个峰输入的含量为所选计算过程计算含量。创建一个校正表所需信息的类型和多少随所需计算过程的不同而不同。

创建一个校正表需要以下信息：

- 每个校正混合组分峰的保留时间，以及
- 用于制作校正混合物的各组分的含量，用同一单位表示。

校正曲线

校正曲线是从一个或多个校正样品中获得的一个化合物的含量和响应数据的图形表示。

通常注射标准样品，获得一个信号，并通过计算峰面积或峰高来确定响应值，与图 31 类似。

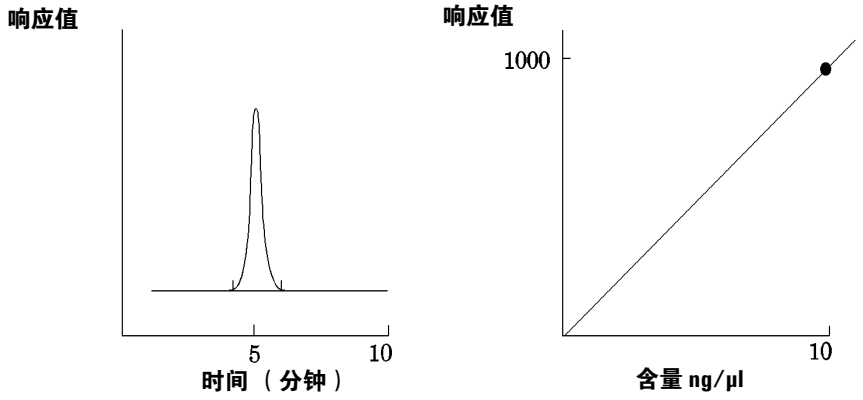


图 31 校正样品（10 ng/µl）信号和校正曲线

*相关系数*随校正曲线图一起显示。相关系数是回归系数的平方根，它给出了各数据点间校正曲线的拟合量度。系数的值可以精确到三个小数点，范围为：

0.000 到 1.000

其中：

0.000 = 不拟合
1.000 = 完全拟合

对每个校正级别，将显示*相对残留*。用以下公式计算：

$$relRES = \frac{Response_{calibrated} - Response_{calculated}}{Response_{calculated}} \cdot 100$$

其中：

relRES = 相对残留百分比

计算出的响应值表示校正曲线上的点。

在有些报告中，当选择打印校正表和校正曲线时，将会打印*残留标准偏差*，它由下列公式计算：

$$ResSTD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Resp_{calibratedi} - Resp_{calculatedi})^2}{n-2}}$$

其中：

ResSTD = 残留标准偏差

$Resp_{calibratedi}$ = i 点的校正响应值

$Resp_{calculatedi}$ = i 点的计算响应值

n = 校正点的数目

未知样品

未知样品是指含有未知含量的要定量的化合物的样品。

要查明未知样品中化合物的含量，您必须：

- 创建该化合物的校正曲线，
- 对一份未知样品进样分析，并用与校正样品完全相同的方法运行分析，
- 从信号中确定响应值，即由化合物的未知含量产生的峰面积或峰高，
- 用校正曲线计算未知样品中的化合物含量。

例如，如果未知样品中的某个峰面积为 500，则可以用图 32 中所示的校正曲线确定未知样品量为 5 ng/µl。

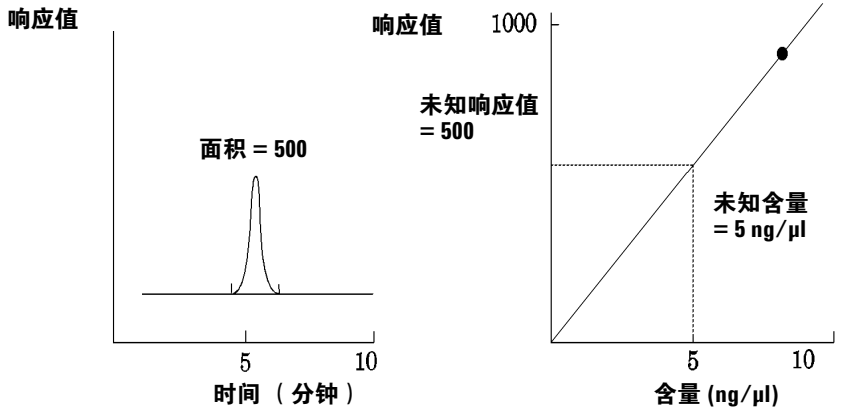


图 32 未知样品信号和校正曲线

校正类型

化学工作站提供了两种校正类型，即单级校正和多级校正。

单级校正

图 33 中所示的校正曲线含有一个点，即为一个级别。对于单级校正曲线，目标样品的工作浓度范围内的检测器响应值被假定为线性值。给定组分峰的响应因子为通过该点及原点的校正曲线斜率的倒数。单级校正的一个缺点是，检测器响应值与样品浓度关系假定为线性关系，并且通过浓度对响应值图的原点。这种校正并不总是正确而且可能导致不精确的结果。

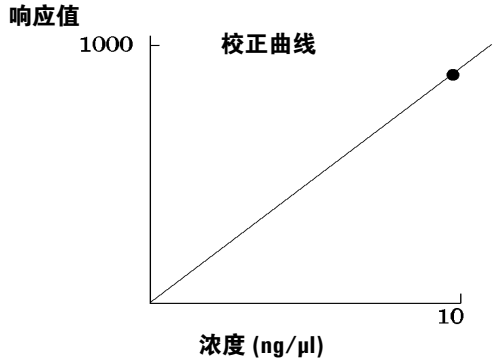


图 33 单级校正曲线

为了获得准确的定量结果，校正曲线应至少具有两种级别。这些级别应覆盖未知样品中预期含量的范围。

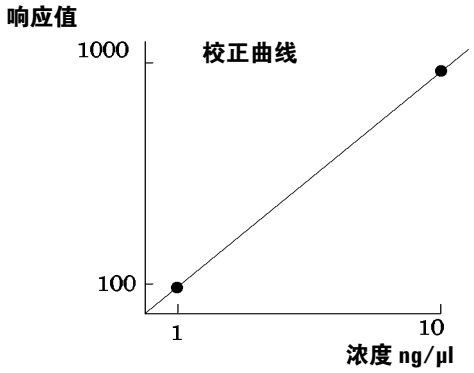


图 34 两级校正曲线

例如，如果要对某一化合物进行定量，并预期未知样品的范围在 1 到 10 ng/µl 之间，那么校正曲线应至少具有如图 34 中所示的两种级别。

含量限制

化学工作站允许您根据各化合物的绝对含量来定义有效定量范围。

多级校正

当假定某组分显示线性响应值或者确定线性校正范围不够准确时，可以使用多级校正。每个校正级别与具有特定组分浓度的校正样品相对应。校正样品的配制应当使其中各组分的浓度范围覆盖未知样品预期的浓度范围。这种方法允许检测器响应值随浓度而变化，并相应地计算出响应因子。

此多级校正曲线具有三个级别，并显示了通过原点的线性拟合。这种通过原点的线性拟合方法与单点校正方法相似，假定检测器对浓度的响应值为线性值。两种校正类型的区别在于，在线性拟合情况下，检测器响应斜率可由通过多个点的最佳拟合确定，一个点对应一个级别。

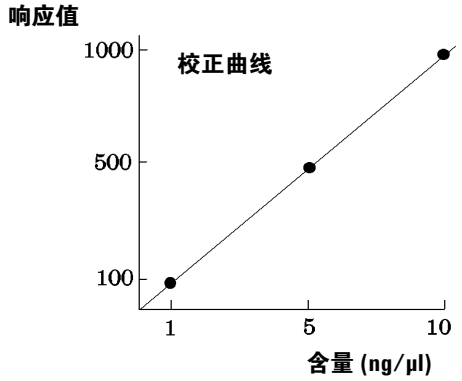


图 35 具有三种级别的多级校正曲线

对应的校正表是用于生成该曲线的信息表，它与下面所示的表 12 类似。

表 12 校正表

级别	含量 (ng/µl)	响应值（面积）
1	1	100
2	5	500
3	10	1000

在上例中，用于生成三种级别的校正样品分别被标识为 1、2 和 3。

校正范围

每个多级校正只在校正样品所使用的浓度范围内有效。尤其是当校正曲线为非线性值时，校正曲线的外插法最多只是一种近似。可以在 “化合物细节表”对话框中定义每个化合物的有效校正范围。化合物的每个条目可用下限和上限来表示。如果超出这些限制，将在报告中进行标注。

校正曲线拟合

可以将多种曲线拟合计算方式与多级校正配合使用。

- 分段线性
- 线性
- 对数
- 乘方
- 指数
- 平方
- 立方
- 平均 （响应值/含量）

非线性拟合

在某些情况下，检测器对样品浓度变化的响应值是非线性的。对于这些类型的分析，不适合使用线性回归校正方法，而应使用多级校正计算。

原点处理

在绘制响应曲线时，有四种方法来处理原点：

- 忽略原点，
- 包含原点，

- 强制过原点，
- 连接原点。

要在校正曲线中包含强制过原点，可以将校正点以原点为对称中心从第一象限映射到第三象限。使用所有点进行回归计算可确保得到的校正曲线经过原点。在图 36 中也对其进行了说明。

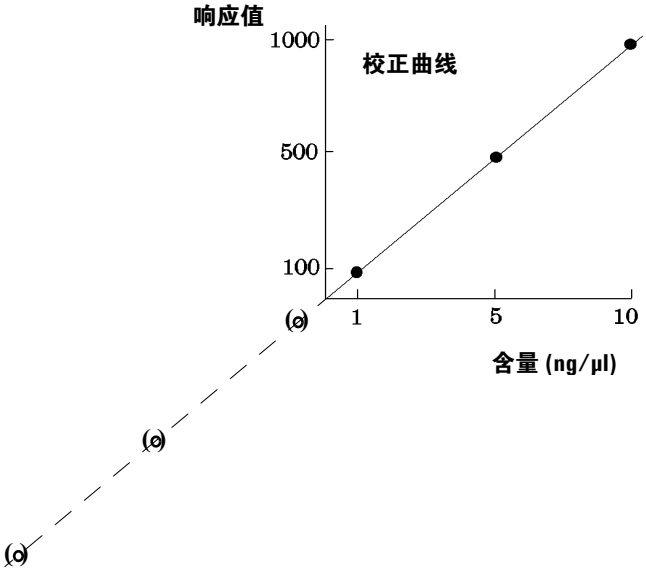


图 36 强制包括原点

有关校正曲线拟合和原点处理的详细信息，请参见*在线帮助*文件。

校正点加权

在设置缺省校正曲线时，您可以指定用于生成曲线的各校正点的相对加权值（或重要性）。

可以选择下列加权选项：

加权值	说明
均等	所有校正点在曲线中具有均等的加权值。
线性 （含量）	含量为 x 的校正点具有归一到最小含量的加权值 1/x，以使最大加权因子为 1。通过用最小含量乘以加权值来实现归一化。例如，含量为 x 的校正点的加权值为 $(1/x) \times a$ ，其中 a 是以校正标准配制的校正化合物的最小含量。 如果包括原点，其加权值为其他校正点的平均加权值。
线性 （响应值）	响应值为 y 的校正点具有归一到最小响应值的加权值 1/y，以使最大加权因子为 1。通过用最小响应值乘以加权值来实现归一化。例如，相应值为 y 的校正点加权值为 $(1/y) \times b$ ，其中 b 是与按校正标准制备的校正化合物的最小含量对应的响应值。 如果包括原点，其加权值为其他校正点的平均加权值。
平方 （含量）	含量为 x 的校正点具有归一到最小含量的加权值 $1/x^2$，以使最大加权因子为 1。通过用最小含量乘以加权值来实现归一化。例如，含量为 x 的校正点的加权值为 $(1/x^2) \times a^2$ ，其中 a 是以校正标准配制的校正化合物的最小含量。
平方 （响应值）	响应值为 y 的校正点具有归一到最小响应值的加权值 $1/y^2$，以使最大加权因子为 1。通过用最小响应值乘以加权值来实现归一化。例如，响应值为 y 的校正点的加权值为 $(1/y^2) \times b^2$ ，其中 b 是与以校正标准制备的校正化合物的最小含量对应的响应值。
校正数	根据点的重新校正次数来对校正点进行加权。不需要归一化。

例如，可以将平方校正点加权用来调整校正点中的扩展。它确保校正点更接近原点，这通常使检测更准确，获得比远离原点可能扩展的校正点更高的加权值。

您可以根据方法的需要，决定使用哪一种校正点加权。

分组校正

分组校正可应用于已知一组化合物总浓度，但单个化合物浓度未知的化合物中。比如异构体。将对整个化合物组进行校正。使用下列公式：

校正

$$Conc_{AB} = RF_A \cdot Response_A + RF_B \cdot Response_B$$

其中：

$Conc_{AB}$ 为化合物 A 和 B 构成的化合物组的浓度

$Response_A$ 为化合物 A 的峰面积 （或峰高）

RF_A 为响应因子

对于一个化合物组中的化合物，我们假定它们具有均等的响应因子：

$$RF_A = RF_B$$

因此，按以下公式计算化合物组中的化合物浓度：

$$Conc_A = \frac{Conc_{AB} \cdot Resp_A}{Resp_A + Resp_B}$$

峰加和

峰加和表是针对石化和制药行业的某些特定应用而提供的，使用它可以获得更高的效率，其特点如下：

- 对位于用户指定范围内的峰的面积进行加和
- 对某个范围内的峰的面积进行加和，并用单个乘积因子进行计算
- 对所有具有相同名称的峰的面积进行加和

峰加和表与标准校正表相似，但又有不同。与校正表一样，峰加和表也与当前方法相关联。

注意 创建峰加和表之前，必须创建用于分析的校正表。

重新校正

什么是重新校正？

重新校正是更新校正曲线的级别时所进行的过程。重新校正时，您所运行的其他样品应含有与原始样品相同的校正化合物，最重要的是，这些化合物的含量也必须相同。运行校正样品时，您将获得更新的响应因子及保留时间。您也可选择对多个校正运行后得出的响应因子进行平均，以使响应因子加权相同。

为什么要重新校正？

由于色谱的变化，大多数的校正都具有有限的寿命。重新校正对维持分析的精确度很有必要。例如，当需要对包含咖啡因的样品进行定量时，假定您已经为所使用的化合物咖啡因创建了校正表。有时，您需要更换色谱柱。尽管用完全相同的类型更换色谱柱，但并不能保证更换后的色谱柱与首次创建咖啡因的校正表时的原始色谱柱完全一致。因此，为保证一致性，在使用新的色谱柱分析含有未知含量的咖啡因的样品之前，您应当对校正表中的级别进行重新校正。这样做可以确保在相同的系统条件下对分析的样品进行定量。

手动重新校正

您可以在 “新校正表”对话框中使用 “手动设定”选项按钮来手动输入峰校正信息并且归一化校正表。通常，通过运行一个校正标准混合物，创建一个校正表并输入所有被校正峰的含量以获得响应因子来产生一个新的校正方法。这样做对某些应用来说可能效率会很低，在石化行业种的应用就是一个例子，在这些应用中，同样的化合物已被分析了许多年并且各种化合物和检测器的响应因子都是现成的。

您可以通过在校正表中输入峰和它们的响应因子，使用含有至少一个响应参考峰的标准对方法进行重新校正，并选择偏差百分比更新来手动创建校正表。

使用峰加和的重新校正

执行重新校正时，方法的 “峰加和表”中的保留时间范围将在进行实际重新校正之前更新。以这种方式执行峰加和重新校正可确保将偏差合并到时间计算中。

重新校正方式的选择

可以通过多种方式用新的校正数据来更新校正表中的响应值。

平均法

使用以下公式计算所有校正运行的平均值

$$\textit{平均响应值} = \frac{n \cdot \textit{响应值} + MeasResponse}{n + 1}$$

其中
n = 先前的校正次数
MeasResponse = 实测响应值

浮点平均法

计算所有校正运行的加权平均值。在 “重新校正设置”对话框中设置更新的加权值。

$$加权平均响应值 = \left(1 - \frac{Weight}{100}\right) \cdot 响应值 + \left(\frac{Weight}{100}\right) \cdot MeasResponse$$

其中

weight = 在 “重新校正设置”中设置的响应更新加权值

MeasResponse = 实测响应值

替换法

用新的响应值替换原来的响应值。

重新校正方式

在化学工作站软件中，有两种重新校正方式。您可以在自动分析序列中进行交互式重新校正或自动重新校正。交互式重新校正是在运行一个或多个校正样品后，用化学工作站软件直接进行重新校正过程。自动校正是使用一个序列，在序列中指定重新校正发生的时间，软件会自动进行重新校正。有关详细信息，请参见第 170 页的 “自动重新校正”。

有关如何使用软件进行重新校正的信息，请参见帮助系统的 “方法”部分或集成的教学软件。

未识别峰的重新校正

可以通过三种方式对未识别峰进行重新校正。

无需重新校正

如果校正表中有一个峰在积分结果中不能被识别，校正将被中断。如果这种情况发生在序列中，则序列也同样被中断。

部分重新校正

此方式仅适用于已识别峰的重新校正。如果峰丢失，校正不会中断，但报告中会标注峰丢失。

所有保留时间的重新校正

此功能允许对所有已识别和未识别出的峰的保留时间进行重新校正。通过使用已识别出的峰的保留时间来实现重新校正。对于未识别出的峰，没有更新的响应因子。



8 自动分析

什么是自动分析？ 157
什么是序列？ 158
序列参数 159
序列表 160
序列的建立 161
使用序列表编辑器 161
使用 “插入样品瓶范围”按钮 161
使用 “追加行”按钮 161
利用序列进行分析 162
优先样品 162
含对照样品的序列分析 162
序列停止 162
序列中断 163
序列暂停 163
部分序列运行 163
序列日志文件 165
序列运行时将发生什么？ 166
序列中数据文件的命名 167
序列运行中的数据文件自动命名 167
后序列操作 169
手动输入数据文件名 168
自动重新校正 170
未就绪超时 （仅适用于 LC） 169
静置时间 （仅限于 LC） 169
重新校正详述 171
序列表中的重新校正参数 171
序列类型 174
简明校正序列 175

循环单级校正序列 176
循环多级校正序列 177
方法 A 的分析次序 179
方法 B 的分析次序 180
简明及循环混合校正 181
示例 181
区间循环校正序列 183
SimpReg 分析次序 182
示例 183
区间循环校正序列操作 184
示例 185
使用含相同浓度的多个标样的循环重新校正序列 187
使用 “小循环”校正样品瓶的循环重新校正序列 187
每次校正使用不同样品瓶的循环重新校正 189
使用不同瓶来开始和结束区间循环校正的区间循环校正序列 189

什么是自动分析?

自动分析是对多次进样进行自动分析。

化学工作站软件的序列部分允许用户进行自动采样、数据处理和生成报告。

什么是序列?

序列是自动进行样品分析的一系列指令。

使用序列，可对每一样品自动进样，并可根据用于该样品的特定方法来采集和分析数据序列中的每个样品，序列中的每个样品瓶都可通过不同的分析方法来进行分析，而且，可使用色谱条件和处理参数的不同设置。

序列参数

“序列参数”对话框包含序列中所有样品瓶通用的信息。使用该对话框可以：

- 输入有关数据目录及操作者姓名的信息（将显示在访问级别对话框中输入的操作者姓名）；
- 选择特定的“运行部分方法”参数确定序列如何进行。

例如，您可以选择下列任何一项：

- 执行运行时选项表；
- 只做采集，或
- 仅进行离线处理。

如果选择了离线处理选项，用户可以选择样品开始分析时设定的样品数据，或通过激活“使用序列表”信息复选框，在序列表中输入新的数据来使用更新的样品数据：

- 使用关闭参数设定序列完成后会发生的情况；
- 设定序列中是否使用条形码，以假定系统已装有条形码读取器时，如何处理条形码不匹配的情况。

序列表

序列表决定使用何种方法分析样品瓶，并将要分析的样品瓶排序。该表也包含每种样品的信息，如样品名，定量参数及重新校正参数等。

进样器组框可用于支持双进样的仪器 (GC)，选择 “前” 或 “后” 将显示序列表中的行以及进样器目前的运行状态。

关于本表中各项的详细说明及保存在方法中的信息是如何相互影响的，请参阅在线帮助部分。

序列的建立

使用序列表确定样品，方法及样品瓶在序列中的运行。序列表列出序列中每一样品运行的次序，所用瓶号，方法及校正信息等。

使用序列表编辑器

如果要更改序列表的视图和内容，可以单击序列表右下角的列表符打开序列表编辑器。序列表编辑器将打开并允许您指定是否显示序列表中的某一列。此外，还可以定义每个序列表的列宽。

使用 “插入样品瓶范围”按钮

如果用同一方法分析许多样品，请用插入样品瓶范围功能将这些样品快速输入到序列表中，该功能可以复制方法名称、样品瓶范围和每个样品瓶进样次数，如果需要确定样品量、内标含量、乘积因子和稀释因子，也使用此功能。然后系统将该范围内的各样品瓶信息输入到序列表中。

使用 “追加行”按钮

要想在序列表末尾添加新的空白行，请选择 “追加行”按钮。

利用序列进行分析

通过 “序列”菜单进入和建立序列，可以使用与创建和保存方法相同的方式来创建和保存序列。保存序列时，将创建一个扩展名为 .S 的文件。如果要再次编辑或使用该序列，只需使用 “序列”菜单中的 “调用序列”项即可。

优先样品

在当前方法完成后，可将运行中的序列暂停，序列暂停后，可使用同样方法或其他方法来分析需优先分析的样品，需优先分析的样品分析完毕后，仍可从暂停处开始继续分析。

含对照样品的序列分析

可以在序列表的 “样品类型”字段中指定对照样品。用于分析对照样品的方法必须包含校正表，该表说明了化合物中某一对照样品的范围。如果对照样品超出指定范围，序列分析将停止，并将该信息记录在记录栏中。如果使用化学工作站的报告类型，对照样品极限值还将打印在分析报告上。有关如何确定包含对照样品的序列的信息，请参见在线帮助系统的 “方法”部分。

序列停止

在序列停止前将完成当前运行，序列停止后不能恢复。

序列中断

中断功能可立即停止当前分析。

序列暂停

序列分析暂停时，不可更改序列表文件名及数据文件名。在序列表中，您只能更改未执行的序列行，或当前序列行中的瓶号，您可以添加、删除和更改用于今后分析的序列行。

例如，为了增加一批新的样品，可能需要对运行中的序列进行编辑。您可将此样品编入序列中，当运行序列行中的样品处理完后，化学工作站会对此进行处理。

部分序列运行

通过从 “序列” 菜单中选择 “部分序列”，可部分执行已设置的序列表。系统将显示 “部分序列” 对话框，用户可从表中选择所需样品进行分析。

“部分序列” 对话框的一行代表一次运行。给出了每次运行的瓶号、方法、数据文件及样品名等。另外，有关序列表的编码信息及所有校正样品均显示在 Seq Tbl 及 Calib:RF:RT 列中。有关这些代码的说明，请参见在线帮助

选择 “打印” 按钮可打印部分序列。

当 “SimpReg 方法” 及 “序列表”（在后面的第 181 页的表 18 和第 182 页的表 19 中有说明）处于激活状态时，将出现以下 “部分序列” 对话框。样品 1、2、 4、 5 和 8 被标记为需要处理。

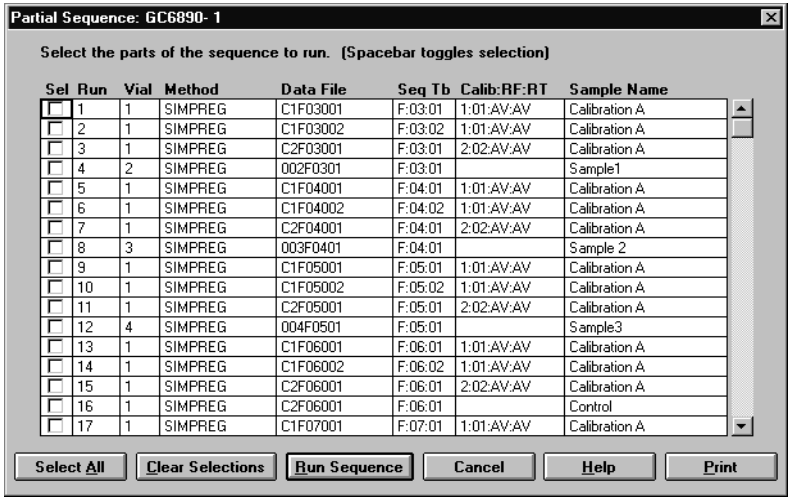


图 37 “部分序列” 对话框

序列日志文件

序列日志文件用于显示序列运行中所发生的各种情况。在夜间及无人操作运行时，对于发现所出现的问题是很有用的。工作日志文件名一律使用 .log 作为扩展名。工作日志文件位于保存序列数据的目录中。

序列运行时将发生什么?

- 如果装有自动进样器，化学工作站软件首先根据序列表瓶号栏中输入的数字确定样品在自动进样器上的位置中。
- 将使用方法参数调用仪器。
- 执行预运行宏。
- 进样 （自动或手动）。
- 运行方法数据处理，积分、定量及报告结果，以及所有用户指定的宏。
- 执行后运行宏。
- 在整个过程中，化学工作站实时跟踪序列运行过程，并生成序列日志文件。

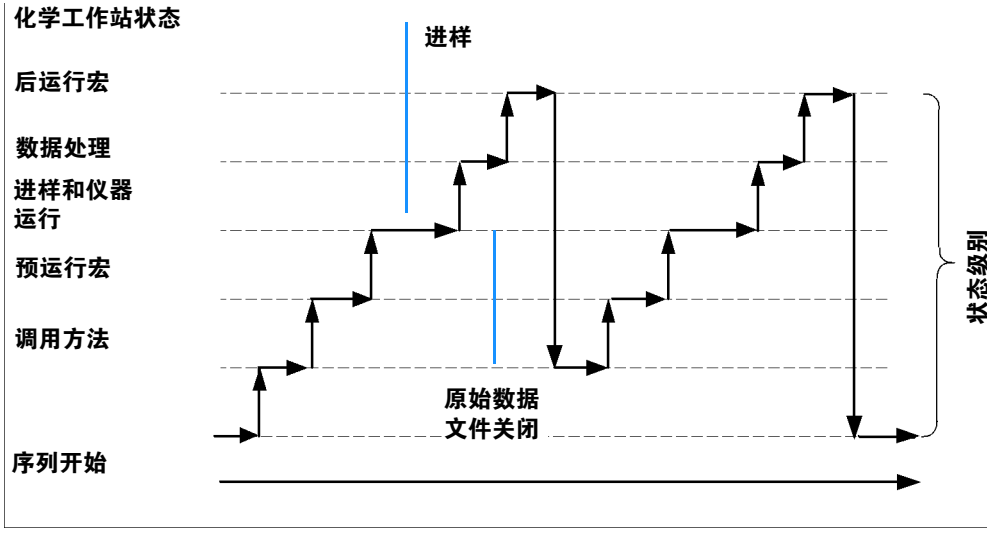


图 38 序列状态

序列中数据文件的命名

下列方法可用于序列中数据文件的命名：

- 自动，
- 手动，或
- 前缀/计数器。

对于每种情形，都应当指定用于保存数据文件的子目录，请参见第 159 页的“序列参数”。

序列运行中的数据文件自动命名

样品瓶

例如， 017-0103.D

其中：

- 前三个数字为瓶号，如， 017。
- 在液相色谱中，第四个数字是一个分隔连字符 (-)；在气相色谱中，第四个数字为 F (前面) 或 B (后面)。
- 第五和第六个数字表示序列行，用于定义所使用的方法，例如， 01 表示第一个序列行。
- 第七和第八个数字表示由方法确定的该瓶的进样号，例如， 03 表示第三次进样。

空白运行

例如， NV--0499.D

其中：

- NV 表示无瓶。
- – 为分隔连字符。
- 0499 为序列行 4 的第 99 次空运行。

手动输入数据文件名

序列表中有一列名为 “数据文件”。当其中无内容时，使用规定方法 （自动或前缀/计数器）来建立数据文件名。如果 “数据文件”列中输入了任何文本，化学工作站会将此文本作为运行的数据文件名。

如果在具有手动数据文件名的行中为每个样品瓶指定了多次进样，化学工作站将自动截断用户输入的文件名后面的字符，然后附加进样号。这样可防止多次进样中反复使用同一个文件名。

使用前缀/计数器命名数据文件

若使用前缀/计数器来命名数据文件，化学工作站将对每次分析给出一个名字。对于支持双信号分析的仪器 （例如 GC），化学工作站将为每个信号生成一个名称。

序列设置程序允许对前缀/计数器使用长文件名。以前缀/计数器方式定义的数据文件名最多可以包含十五个字符加上 .d 扩展名，因此，总共可包含十七个字符。

以下规则适用于前缀/计数器字段：

- 计数器本身最多可包含 6 个字符
- 如果前缀提供的字符少于九个，计数器将自动扩展到 6 位数
- 计数器中给定的数值是计数增加的初始数

表 13

前缀	计数器	文件名中的结果
long	000001	long000001
longname	000001	longname000001
testwithalongna	1	testwithalongna1

后序列操作

用户可以规定，在序列正确完成或者化学工作站在序列运行中遇到错误等情况时，将做些什么。对液相色谱而言，激活“序列参数”对话框中的“序列运行后命令/宏”复选框，您就可以作出如下之一的选择：

- 当要关闭泵和灯时，将系统设置为 STANDBY 状态。
- 当要关闭所有的泵时，将系统设置为 LAMPOFF 状态（仅适用于 LC），
- 当所有的泵都关闭时，将系统设置为 PUMPOFF 状态（仅适用于 LC），或者
- 使用缺省的 SHUTDOWN 宏或修改 SHUTDOWN.MAC 以确定具体操作。

  例如，您可能需要在序列完成后关闭系统。使用其他关闭宏，可将流量设置为零或者慢慢减少流量。

在“序列参数”中，您可以通过将自定义宏名称添加到“序列运行后命令/宏”字段并复选该框，来指定要运行的自定义宏。

未就绪超时（仅适用于 LC）

“序列参数”中的“未就绪超时”是指系统等待仪器就绪的时间长度，超过该时间后，系统将关闭。

静置时间（仅限于 LC）

“序列参数”允许用户指定调用方法后到使用该方法进样前的静置时间。在使用新的分析条件时，该时间对于色谱柱的重新平衡非常有用。

自动重新校正

当运行条件发生变化时，通常需要进行校正，例如，在更改色谱柱或毛细管后。自动重新校正通常在一系列分析工作开始时进行，或者在序列分析过程中的某一时刻进行，以补偿影响分析性能的因素。

有两种自动序列重新校正：

- 简明校正序列，或
- 循环校正序列。

重新校正详述

序列的重新校正参数将直接输入到序列表中。这些参数确定方法是怎样被重新校正的。

序列表中的重新校正参数

可以通过多种方法来更新响应因子和保留时间。校正级别、更新响应因子及更新保留时间是数据分析过程中用于对校正表进行重新校正的指令。

当在样品表的 “样品类型” 列中输入 “校正” 时，下列各栏也就可以编辑了：

- 校正级别
- 更新保留时间
- 更新响应因子
- 间隔

表 14 显示了可输入到各列中的值。

表 14 序列表中的重新校正参数

校正级别	更新保留时间	更新响应因子	间隔
校正表级数 (1-999)	不更新	不更新	循环重新校正间隔数 (1-999)
	平均法	平均法	空白
	替换法	替换法	
		区间循环校正	
		偏差 %	

表 14 显示了序列表中含重新校正参数及可输入值。

不更新

不改变响应因子或保留时间。

替换

仅使用当前运行值替换原来的保留时间或响应因子 （面积或峰高）。对于重新校正中未发现的峰，响应因子不变。

平均

将基于原有的校正运行以及之后的所有重新校正平均值对每个峰的保留时间和响应因子 （峰面积或峰高）进行平均。如果在其中一次重新校正中有峰丢失，该峰的平均响应因子也不会受到影响。

区间循环校正

样品通过进样前校正和进样后校正来进行区间循环校正。当结束区间循环校正的最后一个校正样品运行之后，将进行处理。即进行数据处理，所得校正数据将取代原有数据。后区间循环校正的校正数据被平均后填入校正表。

间隔

间隔决定序列的校正频率。校正频率决定下一个标样进样前的进样次数。分析开始时，将进行一次校正并将结果 （响应因子）输入到校正表中。这些结果将用于后续的定量计算。在完成规定进样次数后，将再做校正，并将结果输入校正表，以取代原有结果。

偏差 %

偏差 % 计算方法使您可以将分析时得到的响应因子与手动输入到校正表的响应因子进行对比。然后对表中的所有校正峰应用偏差 % 方法。您可以确定数个内标，它们的实测响应因子将用于计算其他峰的新响应因子。您可以确定用来对校正表中每个峰进行偏差 % 计算的内标。

序列类型

以下是序列类型：

- 简明校正序列，
- 简明单级校正序列，
- 循环多级校正序列，
- 在序列中简明及循环混合校正，以及
- 区间循环校正序列。

简明校正序列

该类校正按用户在序列表中设定的间隔数来进行重新校正。

在简明校正序列中，标准样品输入到序列时，并不将间隔数输入到校正表中。系统将对序列表中的每个校正样品条目进行一次重新校正。

循环单级校正序列

该序列类型在序列中，以固定间隔使用同瓶标准样品。

序列表中输入的间隔数决定了怎样做重新校正，例如，间隔值为 2 表示在序列中每隔两个样品瓶进行一次重新校正。

循环多级校正序列

这种类型用不同标准样品来对多级校正方法进行重新校正。

下面这个例子介绍了采用由方法 A 和方法 B 构成的双方法序列来分析两组样品。两种方法均为多级校正方法，它们将根据规定的间隔自动进行重新校正。

针对每种方法，序列表均包含三个条目：

- 两个校正级别：
  - 序列行 1 和 2 使用方法 A。
  - 序列行 8 和 9 使用方法 B。
- 样品的五个条目：
  - 序列行 3 至 7 使用方法 A。
  - 序列行 10 至 14 使用方法 B。

校正由序列重新校正表中的重新校正间隔条目以固定间隔指定。

- 每隔两个样品后以方法 A 做一次重新校正。
- 每隔三个样品后以方法 B 做一次重新校正。

下面是一个删减过的序列表，简单作一说明。

表 15 方法 A 及方法 B 的序列表

行	样品瓶	样品名称	方法名称	每瓶进样数	样品类型	校正级别	更新响应因子	更新保留时间	间隔	...
1	1		方法 A	1	校正	1	平均	不更新	2	...
2	2		方法 A	1	校正	2	平均	不更新	2	...
3	10		方法 A	1						...
4	11		方法 A	1						...
5	12		方法 A	1						...

表 15 方法 A 及方法 B 的序列表 （续）

行	样品瓶	样品名称	方法名称	每瓶进样数	样品类型	校正级别	更新响应因子	更新保留时间	间隔	...
6	13		方法 A	1						...
7	14		方法 A	1						...
8	3		方法 B	1	校正	1	平均	不更新	3	...
9	5		方法 B	2	校正	2	平均	不更新	3	...
10	20		方法 B	1						...
11	21		方法 B	1						...
12	22		方法 B	1						...
13	23		方法 B	1						...
14	24		方法 B	1						...

方法 A 的分析次序

本部分说明方法 A 的分析次序，方法 A 是双方法序列的第一部分。

表 16 方法 A 的分析次序

进样号	方法	样品瓶	执行
1	方法 A	1	校正级别 1 和报告
2	方法 A	2	校正级别 2 和报告
3	方法 A	10	样品分析和报告
4	方法 A	11	样品分析和报告
5	方法 A	1	校正级别 1 和报告
6	方法 A	2	校正级别 2 和报告
7	方法 A	12	样品分析和报告
8	方法 A	13	样品分析和报告
9	方法 A	1	校正级别 1 和报告
10	方法 A	2	校正级别 2 和报告
11	方法 A	14	样品分析和报告

方法 B 的分析次序

本部分说明方法 B 的分析次序，方法 B 是双方法序列的第二部分。

与方法 A 相比，方法 B 有以下不同：

- 当校正级别为 2 时，每个样品瓶将进样两次。间隔值设置为 3。

表 17 方法 B 的分析次序

进样号	方法	样品瓶	执行
12	方法 B	3	校正级别 1 和报告
13	方法 B	5	校正级别 2 和报告
14	方法 B	5	校正级别 2 和报告
15	方法 B	20	样品分析和报告
16	方法 B	21	样品分析和报告
17	方法 B	22	样品分析和报告
18	方法 B	3	校正级别 1 和报告
19	方法 B	5	校正级别 2 和报告
20	方法 B	5	校正级别 2 和报告
21	方法 B	23	样品分析和报告
22	方法 B	24	样品分析和报告

注意，可以在设置序列表后使用 “部分序列” 查看运行次序预览，来获得第 179 页的表 16 和表 17 中显示的结果。

简明及循环混合校正

该序列类型可以在同一序列中包括简明校正和循环校正。

这一特性允许用户在序列开始时对方法全面进行重新校正 （简明重新校正），然后在序列中更新校正 （循环重新校正）。

- *必须为序列表中每一校正级别指定两个校正行。*一行用于简明重新校正条目，另一行用于循环重新校正条目。
- 序列表中的每一校正行都*必须*有输入，所有循环再校正瓶*必须*在简明再校正及样品输入前出现。

示例

下面的序列表说明了称为 SimpReg 的单级校正方法。为简便起见，已作删减。

表 18 用于 SIMPREG 的序列表

1	1	SimpReg	1	校正	1	平均	平均	3
2	1	SimpReg	1	校正	1	替换	替换	
3	2	SimpReg	1					
4	3	SimpReg	1					
5	4	SimpReg	1					
6	5	SimpReg	1					
7	6	SimpReg	1					

单级校正有两个条目：

- 第一行用于同一级中校正参数的平均值，间隔值规定每隔三个样品作一次再校正。
- 第二行输入值取代所有的重新校正参数，即做一次全面重新校正，*没有*重新校正间隔值。

序列表

序列表由 7 行组成。第一行是循环重新校正样品。第二行是简明重新校正，该校正仅在序列开始时运行一次。第 3 至第 7 行是分析样品。

条目输入序列表的次序很重要。所有指定循环校正的循环重新校正瓶条目*必须*出现在样品条目或方法的任何简明重新校正条目*之前*。

SimpReg 分析次序

本部分介绍 SimpReg 方法的分析次序。

表 19 SimpReg 分析次序

序列行	进样号	方法	样品瓶	执行
2	1	SimpReg	1	简单校正
1	2	SimpReg	1	常规校正
3	3	SimpReg	2	样品分析
3	4	SimpReg	3	样品分析
4	5	SimpReg	4	样品分析
5	6	SimpReg	1	常规校正
6	7	SimpReg	5	样品分析
7	8	SimpReg	6	样品分析

区间循环校正序列

该种序列将标样插入到一个或多个样品中，以便能更好地说明样品分析时的仪器响应。使用序列分类，可以将校正过程中仪器响应漂移产生的影响减至最低。

示例

考虑下列情况：

- 仪器响应漂移。
- 规定相同的两组分混合物进样三次，
- 三次进样中，两次规定为校正样品，一次规定为样品。
- 第一次和第三次进样为校正样品。
- 第二次进样为样品，请参见第 184 页的图 39。

为获得第二次进样 （样品）的精确定量结果，必须在两个校正样品间进行内插，请参见图 39。该过程即为区间循环校正。

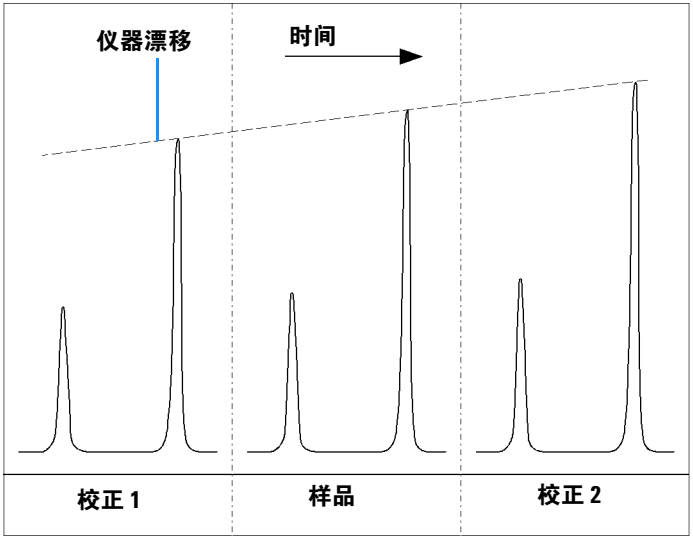


图 39 区间循环校正

在区间循环校正序列中，通过将当前的校正结果与以前的校正结果平均，生成用于计算未知定量结果的校正表。新建校正表能更准确地反映样品分析时的仪器响应情况。

区间循环校正序列操作

- 分析第一个校正瓶。
- 分析样品瓶。
- 分析下一个标准样品。
- 通过使用新的响应因子替换现有的响应因子并将后面的校正运行的平均值放入一个新的校正表中，以此生成校正表。

- 对样品数据文件进行处理，得到报告结果。
- 若分析样较多，序列返回到第二步。

示例

本部分介绍了一个区间循环校正序列示例，它由一个称为 Brack.M 的方法构成。Brack.M 方法是一种使用循环校正的两级内标方法。

序列表

为简要说明， Brack.M 序列表 （下页）已作删减。该表共有七行。前两行说明每级的重新校正条件，其余几行说明要分析的样品。

Brack.M 方法序列表的详细说明如下：

- “更新响应因子”列中的 “区间循环校正”条目，指定用校正样品对样品进行区间循环校正。
- “更新保留时间”列中的 “替换”条目，指定对保留时间的替换。
- “重新校正间隔”列中的条目 3，指定每隔三个样品后进行一次重新校正。

表 20 BRACK-M 序列表

1	1	BRACK-M	2	校正	1	区间循环校正	替换	3
2	2	BRACK-M	2	校正	2	区间循环校正	替换	3
3	10	BRACK-M	1					
4	11	BRACK-M	1					
5	12	BRACK-M	1					
6	13	BRACK-M	1					
7	14	BRACK-M	1					

区间循环校正序列分析次序

Run No.	Method Name	Vial No.	Inj No.	DataFile Name	Lvl No.	Upd RF	Upd Ret	Operation
1	Brack.M	1	1	c1-03001.d	1	R	R	Report for Calibration Run No.1
2	Brack.M	1	2	c1-03002.d	1	A	R	Report for Calibration Run No.2
3	Brack.M	2	1	c2-03001.d	2	R	R	Report for Calibration Run No.3
4	Brack.M	2	2	c2-03002.d	2	A	R	Report for Calibration Run No.4
								Print Calibration Table
5	Brack.M	10	1	010-0301.d				Sample Analysis, no report
6	Brack.M	11	1	011-0301.d				Sample Analysis, no report
7	Brack.M	12	1	012-0301.d				Sample Analysis, no report
8	Brack.M	1	1	c1-03003.d	1	A	R	Calibration Analysis, no report
9	Brack.M	1	2	c1-03004.d	1	A	R	Calibration Analysis, no report
10	Brack.M	2	1	c2-03003.d	2	A	R	Calibration Analysis, no report
11	Brack.M	2	2	c2-03004.d	2	A	R	Calibration Analysis, no report
								Print Calibration Table
				010-0301.d				Report for Sample Run No.5
				011-0301.d				Report for Sample Run No.6
				012-0301.d				Report for Sample Run No.7
				c1-03003.d	1	R		Report for Calibration Run No.8
				c1-03004.d	1	A		Report for Calibration Run No.9
				c2-03003.d	2	R		Report for Calibration Run No.10
				c2-03004.d	2	A		Report for Calibration Run No.11
12	Brack.M	13	1	013-0301.d				Sample Analysis, no report
13	Brack.M	14	1	014-0301.d				Sample Analysis, no report
14	Brack.M	1	1	c1-03005.d	1	A	R	Calibration Analysis, no report
15	Brack.M	1	2	c1-03006.d	1	A	R	Calibration Analysis, no report
16	Brack.M	2	1	c2-03005.d	2	A	R	Calibration Analysis, no report
17	Brack.M	2	2	c2-03006.d	2	A	R	Calibration Analysis, no report
								Print Calibration Table
				013-0301.d				Report for Sample Run No.12
				014-0301.d				Report for Sample Run No.13
				c1-03005.d	1	R		Report for Calibration Run No.14
				c1-03006.d	1	A		Report for Calibration Run No.15
				c2-03005.d	2	R		Report for Calibration Run No.16
				c2-03006.d	2	A		Report for Calibration Run No.17

Where A = average
R = replace

使用含相同浓度的多个标样的循环重新校正序列

使用 “小循环”校正样品瓶的循环重新校正序列

当运行一个很大的序列并进行循环重新校正时，由于一定样品进样后就会自动进行重新校正过程，因此有可能在序列进行中校准样品瓶被取空。化学工作站的序列表提供了一个方法，即运用一系列含相同浓度的标样的样品瓶，叫做一个小*循环*方式。

这样，一个大序列可以设为经过了一定间隔后，使用多个校准样作为同一级作自动重新校正，而每个校准样品瓶消耗同样的量。

通过定义适当数量的校正样品瓶，您甚至还可以确保每个校正样品瓶只使用一次。对于每次重新校正都需要使用新的校正样品瓶的情况，这是一个重要的要求，其原因包括：分析物在隔垫被刺破后蒸发或者在与钢针接触后开始降解。下面将进一步说明如何设定化学工作站序列表去满足这些要求。

确定每级的校准样品瓶的总数，可以先估计整个序列中标准的用量。

对每一校正级建一个独立的循环重新校正行。设定相同校正级的行必须相邻，且设定的瓶位置也须相邻，为所有校正行设相同的重新校正间隔，例如，如果您的序列每隔 6 次进样后需要进行一次重新校正，请将重新校正间隔设为 6。

表 21 为每一级定义 3 个样品瓶的循环重新校正序列

瓶号	样品名称	样品类型	方法名	进样次数	级别	更新保留时间	更新响应因子	间隔
1	Cal1a	Calib	MethodA	1	1	平均	平均	6
2	Cal1b	Calib	MethodA	1	1	平均	平均	6
3	Cal1c	Calib	MethodA	1	1	平均	平均	6
5	Cal2a	Calib	MethodA	1	2	平均	平均	6
6	Cal2b	Calib	MethodA	1	2	平均	平均	6
7	Cal2c	Calib	MethodA	1	2	平均	平均	6
10	Sample10	样品	MethodA	6				
11	Sample11	样品	MethodA	6				
12	Sample12	样品	MethodA	6				
13	Sample13	样品	MethodA	6				
14	Sample14	样品	MethodA	6				

执行次序为：

- 瓶 1 (Cal1a)
- 瓶 5 (Cal2a)
- 瓶 10 进样 6 次 (Sample10)
- 瓶 2 (Cal1b)
- 瓶 6 (Cal2b)
- 瓶 11 进样 6 次 (Sample11)
- 瓶 3 (Cal1c)
- 瓶 7 (Cal2c)
- 瓶 12 进样 6 次 (Sample12)
- 瓶 1 (Cal1a)
- 瓶 5 (Cal2a)
- 瓶 13 进样 6 次 (Sample13)

- 瓶 2 (Cal1b)
- 瓶 6 (Cal2b)
- 以此类推

每次校正使用不同样品瓶的循环重新校正

为保证每个标样瓶仅使用一次，序列必须设有足够的不同标样瓶，这样才能不应用前面例子中小*循环*次序。如，序列将运行 80 个样品瓶，每隔 10 个样品做一次重新校正，那么序列表中每一级必须会有 80/10 + 1= 9 标样行。

如同前面例子一样，标样行必须相邻，瓶的位置也须相邻。

使用不同瓶来开始和结束区间循环校正的区间循环校正序列

区间循环校正序列同样具有该功能。通过定义适当的校正样品瓶瓶数范围，可以定义一个区间循环校正序列，从而可以使用不同的校正样品瓶来开始和结束区间循环校正。这种情况，一样须标样行相邻且标样瓶位置也相邻。

是否以小循环模式使用区间循环校正样品瓶，以及是否仅将区间循环校正样品瓶用于单个进样，完全取决于每一级的校正样品瓶的总数以及序列所要求的重新校正次数。

下面示例定义了 3 个被区间循环校正的样品进样。开始区间循环校正与结束区间循环校正使用不同的校正样品瓶。每次进样后都要求进行重新校正，因此重新校正间隔必须为 1。每一级的校正行数为样品数加 1。

表 22 用于开始和结束区间循环校正的不同样品瓶

瓶号	样品名称	样品类型	方法名	进样次数	级别	更新保留时间	更新响应因子	间隔
1	Cal1a	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
2	Cal1b	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
3	Cal1c	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
4	Cal1d	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
10	Sample10	Sample	MethodA	1				
11	Sample11	Sample	MethodA	1				
12	Sample12	Sample	MethodA	1				

序列运行次序为：

- 瓶 1 (Cal1a)，开始区间循环校正 1
- 瓶 10 (Sample10)
- 瓶 2 (Cal1b)，结束区间循环校正 1 和开始区间循环校正 2
- 瓶 11 (Sample11)
- 瓶 3 (Cal1c)，结束区间循环校正 2 和开始区间循环校正 3
- 瓶 12 (Sample12)
- 瓶 4 (Cal1d)，结束区间循环校正 3

9 批处理浏览

什么是批处理浏览？ 192
批处理配置 193
批处理表 193
化合物表 194
批处理报告 194
用户界面 195
浏览功能 196
在批处理浏览中校正 196
批处理报告 197
批处理历史 197

什么是批处理浏览?

批处理浏览是数据分析中的一种功能，用来帮助分析人员快速方便地对序列运行结果或选定的运行结果进行 “第一遍” 浏览。特别当处理大量样品时可以节省时间。运行某一序列时，一个批处理文件 （使用 .b 作为扩展名）就自动产生，且与数据文件一起被保存在数据子目录中。批处理浏览文件中包含数据文件的索引，调用一批处理时，我们只需选择批处理中使用的方法，然后分别去选择想批处理的数据文件即可。认可结果前可以检查校正精度、仪器性能和各个积分。任何针对色谱图修改过的积分参数均可与数据文件一起保存。以实现数据的可追溯性。

批处理浏览使用与标准数据分析相同的数据分析存储器 （ChromReg 和 ChromRes），因而不应在正在进行分析时使用。

批处理配置

一个批处理是由用户选择的使用用户自定的方法分析的一系列数据文件。批处理中的所有数据文件都用同一方法分析，每调一个新样品来浏览时，可以选择批处理步骤 （积分，鉴定/定量，报告）。

使用批处理中的所有校正运行生成一个校正表，该表使用平均响应因子，以用于定量。

批处理表

所有运行显示于一个用户配置的批处理表：

- 可以指定表中列的数目和内容；
- 可以按以下方式对运行排序
  - 运行索引 （获得运行的次序），与其他任何标准无关，
  - 样品类型 （先对照样品，然后校正样品，然后是标准样品）每一样品类型中再依据运行方法 (如运行中使用各种方法)，每种方法中再用运行索引，
  - 方法 （如果为获得运行使用了多种方法），然后按每种方法中的运行索引，
- 可以在表中显示或隐藏样品、校正样品和对照样品。

每个选定的运行占据批处理表中的一行。通过将样品类型更改为 “已删除”，您可以在批处理表中禁用某一运行的显示。

化合物表

化合物结果显示在一个用户可配置的化合物表中，但化合物表的内容决定于批处理表中的样品类型：

- 化合物表包括所有被批处理浏览调用的方法找到的所有化合物。
- 如果只有标准样品在批处理表中显示 （样品和对照样品被隐去），化合物表中将显示其他与校正相关的信息列 （预计含量，相对误差和绝对误差）。
- 如果只有控制运行在批处理表中显示 （样品和标准样品被隐去），化合物表中将显示有关设定的控制限的列。

对于包含化合物特定信息的列，可以通过在表栏说明中添加 **%s** 以在表标题中包含化合物的名称。

批处理报告

批处理报告包括两个表，一般是批处理表和化合物表，也由用户自设定。

对于包含化合物特定信息的列，可以通过在表栏说明中添加 **%s** 以在表标题中包含化合物的名称。允许多行题头，您在想分割行处插入字符 “|” 即可。

用户界面

批处理浏览提供两个用户界面的选择：

- 包括一个按钮栏的标准界面，与批处理和化合物表一起出现的按钮，与大多数的批处理菜单选项相应。
- 一个简化界面提供一个类似标准界面的按钮栏，但没有批处理表和化合物表，而是一个综合栏，只含有批处理的相关信息，简化界面按钮栏不包含批处理表连接或化合物表连接按钮。

浏览功能

数据文件有两种显示方法：

- 手动，从表中选择要显示的运行，
- 自动，每个数据文件间是预先设好的间隔。自动显示中，只有在表中显示的样品类型才被显示，运行显示的次序与表中所处次序相同。自动浏览可以暂停、稍后恢复或停止。

化学工作站提供的各种标准功能在批处理浏览中也起作用。其中包括校正、手动处理色谱图，如使之光滑或手动积分，任何对数据文件的改变会标识出并与批处理文件一起保存，被浏览过的色谱图会在批处理表中用星号做标记，您还可以仅放弃对当前色谱图所作的更改，也可以放弃对批处理中所有色谱图所作的所有更改。

当调用一个运行时，会按选好的过程去处理它，如果这个运行已被处理后且保存了这些改变，调出的是处理过的运行，这个处理过程会比调用未处理运行快，因为不需要再做处理了。

在批处理浏览中校正

批处理浏览中的校正与序列表中的重新校正设置无关。批处理校正的第一步始终是替换校正表中的响应值和保留时间条目。对于接下来的校正标样，响应值和保留时间值都取平均值。

批处理报告

可以直接在打印机上打印用户可配置的第 193 页的 “批处理表”，可以将其显示在屏幕上或使用以下格式之一打印到带有用户指定前缀的文件中：

- ASCII 文本文件，使用 .TXT 扩展名
- 数据交换格式，使用 .DIF 扩展名
- 逗号分隔值格式，使用 .CSV 扩展名
- Microsoft Excel 格式，使用 .XLS 扩展名。

也通过报告选项达到独立进行样品分类的目的 （如按运行索引、样品类型或方法），而与批处理表中的方法分类无关，排序优选级与第 193 页的 “批处理表”一致。

批处理历史

批处理浏览会形成一个与当前批处理相关的所有操作的记录，所有改变批处理的操作 （如改变显示色谱图，改变样品类型，调用和存贮批处理）都会在批处理记录中加出一行，并同时存上日期和时间标记，当前操作员姓名和一个事件的说明。

您也可以在批处理历史中加入自己的注释。您无法编辑已存在的批处理历史，并且只能通过 “批处理历史”菜单项访问批处理历史。



10
使用化学工作站报告

什么是报告？ 200
报告结果 201
未校正报告 201
校正报告 201
外标法报告 201
内标法报告 202
定量结果 203
报告类型 204
向报告类型添加自定义的报告 206
其他报告类型参数 207
峰加和表 207
未校正峰的报告格式 207
报告输出方式 208
报告文件格式 208
序列总结报告 210
概述 210
建立序列总结报告 210

什么是报告?

报告包括所分析样品的定量和定性的信息。报告可以直接打印，或在屏幕上显示，也可作为文件储存起来。报告可包括运行中所测峰的详细信息及所得的信号图。

报告结果

可有两种类型的报告：

- 未校正检测器响应情况的未校正报告，
- 样品各组成部分的不同响应已校正的校正报告。

未校正报告

未校正报告包括面积百分比及峰高百分比报告，一般情况下这些报告为校正报告作准备。当产生单位面积或峰高所需化合物的量相近时，该报告为最终报告。

校正报告

校正报告校正了检测器针对不同的化合物响应的差异，未知样必须与校正样的运行条件相同。用标准样品的积分数据可建立校正表。这是一份用于生成报告的保留时间、含量和响应值的列表。校正报告以内标和外标这两种校正方法为基础。

外标法报告

外标法报告以用户所选单位列出结果，或以各化合物占全部化合物中的百分比来列出结果。外标法要求对标准样与未知样的相对进样体积有精确了解。外标法的可靠性受不同样品的各种可变因素及进样重复性的限制。

内标法报告

外标法的局限性可用内标法来克服。将已知量的内标物 （不必是相同量）加入标准样及未知样中，各化合物的响应值除以内标物的响应值，得到响应率。以响应率与含量之比所作的校正曲线可用于报告结果的计算，用这种方法可消除进样体积的微小差别及色谱系统的变化所引起的误差。内标法报告所列结果的单位由用户所定。

定量结果

报告类型可通过所用计算方法的名称来标识，例如，内标法报告。各种形式简单说明如下。有关每种报告的计算，请参见第 5 章的 “定量”。

面积百分比是最简单的报告类型，它无需数据校正，因为不对样品组分的检测器响应差异进行修正。在创建其他报告选项的校正表时，面积百分比特别有用。这种类型适用于样品组分的检测器响应无明显不同的分析。

峰高百分比报告类似于面积百分比报告，只不过它计算的是峰高而不是峰面积。

归一化法报告中，以各组分占所有组分的百分比来报告组分。在计算百分比之前，用检测器响应因子对峰进行校正。

外标法以用户选择的单位生成每种物质的实际含量的报告。实际含量由预先建立的校正表来计算。使用外标法必须知道标准样的进样量。

外标百分比法生成的报告反映每种物质的相对含量占进样样品的百分比。实际含量由预先建立的校正表来计算。使用外标法必须知道标准样的进样量。

内标法产生各组分实际含量的报告，用已有校正曲线计算组分含量。在分析样和标准混合物中使用内标法时，不必考虑控制进样体积，而且可以对运行中的仪器变化进行修正。

内标百分比法生成的报告反映每种物质的相对含量占进样样品的百分比。在分析样和校正混合物中使用内标法时，不必考虑控制进样体积，而且可以对运行中的仪器变化进行修正。

报告类型

有下列各种报告类型：

通过复选 “指定报告”对话框中适当的框，可以向任何报告类型添加信号。

- **无** 无文本报告。只有选择了 “添加色谱图输出”选项，才会报告色谱图。
- **简短** 包括所有积分信号的定量文本结果，这些信号在 “信号细节”对话框（仅用于 LC）或在 “信号”对话框 （仅用于 GC）中设置。
- **详细** 包括表头、定量结果和校正曲线。表头保存在方法目录中称为 RPTHEAD.TXT 的文件中。可通过文字编辑器将其改为含有方法规定文字的标题。
- **表头 + 简短** 包括文件表头及定量文本结果。表头保存在方法目录中称为 RPTHEAD.TXT 的文件中。可通过文字编辑器将其改为含有方法规定文字的标题。
- **GLP + 简短** 包括表头、样品信息、仪器条件、工作日志、信号及定量结果。表头保存在方法目录中称为 RPTHEAD.TXT 的文件中。可通过文字编辑器将其改为含有方法规定文字的标题。
- **GLP + 详细** 包括表头、样品信息、仪器条件、工作日志、信号、定量结果及校正曲线。表头保存在方法目录中称为 RPTHEAD.TXT 的文件中。可通过文字编辑器将其改为含有方法规定文字的标题。
- **全部** 包括表头、样品信息、仪器条件、工作日志、信号及定量结果。表头保存在方法目录中称为 RPTHEAD.TXT 的文件中。可通过文字编辑器将其改为含有方法规定文字的标题。
- **性能** 根据 “系统适用性”菜单的 “编辑性能限量”对话框所指定的限量生成报告。

  对于未校正的方法，报告参数包括每个峰的峰号、保留时间、峰面积、峰高、信号说明、实际半峰高峰宽 （另请参见第 230 页的 “实际峰宽 W_x [min]”）、对称性、 k'、效率 （理论塔板数）和分离度。

对于校正方法，报告参数包括每个峰的峰号、保留时间、化合物名称、含量、信号说明、实际半峰高峰宽、对称性、 k'、效率 (理论塔板数) 和分离度。

峰宽在峰的拐点处计算，它不是积分器所使用的更复杂的峰宽公式。效率和分离度值基于这个峰宽值进行计算。报告表头包含所有与方法相关的信息，包括仪器、色谱柱、样品及采集参数。信号图也包含在内。

- **性能 + 噪音** 将 “性能” 报告类型与 “系统适用性” 菜单中的 “编辑噪音范围” 对话框所定义的噪音范围的噪音计算结合起来。此外，噪音以六倍于标准偏差、峰到峰以及 ASTM 噪音等形式给出。漂移和波动同样可以确定。
- **性能 + 扩展** 生成扩展报告，包括峰性能计算的所有参数以及每个峰的图。图包括基线、切线和指定峰高处的峰宽。这种报告类型仅包含校正峰。

  除了为 “性能” 报告类型打印的参数外，还可以确定更多的峰性能参数：峰开始时间和结束时间、斜峰、剩余峰、峰宽、 USP 拖尾因子、数据点间的时间间隔、数据点数、统计矩阵、塔板数、每米塔板数、峰的选择性及分离度都将打印出来。峰宽、理论塔板数、每米塔板数、选择性及分离度等均可通过实际半峰高、 5 σ 、切线和拖尾等方法来计算 （详细信息请参见第 228 页的 “性能测试定义”）。

  报告表头包含所有与方法相关的信息，如仪器、色谱柱、样品、采集参数及信号图。有关峰性能参数算法的完整列表，请参见第 228 页的 “性能测试定义”。

向报告类型添加自定义的报告

您可以将在化学工作站的 “报告格式”视图中创建的自定义报告模板添加到可用报告类型列表中。

注意

除了性能报告以外，所有报告都将列出积分器使用更复杂的公式计算出来的峰宽（有关峰宽计算的详细信息，请参见第 75 页的 “峰宽”）。

其他报告类型参数

峰加和表

峰加和表是专门提供给石化和制药工业应用的，可以获得更高的效率，其特点如下：

- 将落在一个用户设定范围内的峰的面积加和。
- 将某个范围内峰的面积加和，并用乘积因子来计算。
- 将所有具有相同名称的峰的面积加和。

产生报告时，工作站使用峰加和表建立一个峰加和报告，报告印在标准的报告之后，归一化除外，它的计算被峰加和报告取代。

未校正峰的报告格式

要更改未校正峰的报告格式，请在 “设定报告”对话框中选择以下内容之一。

- 选择以保留时间分类，将未校正峰单独列在一个表中或选择以信号分类，将未校正峰列在几个独立的表中。
- 选择 “与校正过的峰一起”，将未校正峰与校正峰一起报告。
- 选择 “不报告”，将禁止报告未校正峰。

报告输出方式

报告可输出到下列各处：

- 屏幕

  报告 （包括文本及图）通过报告预览窗口显示在屏幕上，并可打印。

- 打印机

  将含有文本及图的报告在当前所选的打印机上打印出来。

- 文件

  将报告存入文件中。数据存入文件后，可用其他程序对数据进行重新处理，例如，用 Microsoft Windows EXCEL 来对数据进行重新处理。

报告文件格式

可以将报告保存为四种不同的格式。每种格式均有特定的扩展名。一个报告可以选择多种格式。

.TXT 报告文本以 ASCII 文本文件打印。

.WMF 报告的图 （信号或校正曲线）用 Microsoft Windows 图元文件 (WMF) 格式保存，一个报告可以有多个 .WMF 文件。生成的文件格式符合 Windows 软件开发文档所定义的 Microsoft 标准图元文件格式。这些文件与众多专有软件包所使用的 Aldus Placeable Metafile (APM) 格式兼容。

.DIF 表格式报告数据以数据交换格式 (DIF) 保存。该格式可用于 Microsoft Windows EXCEL 等电子表格程序。只有 “简短” 报告类型中包含的信息才会被保存，与所选报告类型无关。

.CSV 报告格式为逗号分隔值 (CSV) 格式。这是一种非常简单的表格式数据格式，这种格式可用于通用程序和数据库。只有 “简短”报告类型中包含的信息才会被保存，与所选报告类型无关。

一个报告可以有多个 .DIF 和 .CSV 文件。对每个报告而言，第一个文件 （例如 REPORT00.CSV）均包含报告的表头信息。随后的文件包含有表格式结果。

如果结果按保留时间排序，则整个表只需要一个文件，例如 REPORT01.CSV。

如果结果按信号排序，则每个信号需要一个单独的表。在这种情况下，文件被命名为 Report01.CSV 到 ReportNN.CSV，其中 NN 为信号编号。

.XLS 报告以 (XLS) 格式输出到 Microsoft Excel 电子表格中。通常需要对数据进行另行处理。

序列总结报告

概述

化学工作站可以打印多种标准报告，以用于各种样品分析。序列摘要报告是报告的另外一种方式，这种报告可以计算并报告许多不同分析的参数。这一方法很有用，例如，可用于检测仪器的稳定性及新方法的适用性。

序列总结报告可以包括：

- 标题页，
- 仪器配置，包括仪器版本号及所用的分析色谱柱的详细情况。
- 序列表，说明如何进行序列自动分析，
- 工作日志，说明序列实际运行情况以及序列中发生的意外事件，
- 方法列表，
- 每个样品的独立报告，
- 基于选定标准对分析进行统计，*仅对校正化合物进行统计计算*，
- 目录，包含指向报告详细介绍部分的页码参考。

建立序列总结报告

建立序列总结报告时，您可以选择以下九种类别的任意组合，方法是：激活相应的复选框，从模板选项中选择报告类型 （如果适用）。每个模板均指定了整个序列总结报告中特定部分的内容和版面。

您可以选择下列序列总结报告类型之一：

每页的页眉

GLP 模板用大字母打印 GLP 作为报告的标题页。还包括日期及签名位置。

配置

如果要在报告中包含仪器配置及分析色谱柱的说明，请选择 “配置”。

序列表

若报告中要求有样品目录，样品定量参数及方法名称时，该列表显示系统应该运行的内容。

工作日志

若需要系统运行情况分析，包括仪器的操作条件及样品分析过程中所发生意外情况等，则选择 “工作日志”。

方法

如果要列出自动分析系列所使用的所有分析方法，请选择 “方法”。

分析报告

如果要获得根据为方法设置的报告类型的各个分析报告，请选择 “分析报告”。

在每次分析以后可以根据为当前方法指定的报告类型打印出各个分析报告，以及在 “序列总结报告”中指定的报告部分。请参见第 213 页的 **“序列输出”**。

校正和样品运行的统计

选择 “统计校正运行” 将为校正样品生成统计趋势分析。选择 “统计样品运行” 将生成 （未知）样品分析的统计趋势分析。这两个选项均包含 “标准统计法” 和 “扩展统计法” 两种模板类型。“扩展统计法” 以图形方式打印分析统计趋势，而 “标准统计法” 选项仅打印文本。仅当您在 “序列总结参数” 对话框选择了 “扩展统计法” 选项时，才可以使用 “扩展统计中的项目和限量” 对话框中的选项。

如果您在 “序列总结参数” 对话框中选择 “标准统计法” 选项，则报告的统计为：

- 保留时间，
- 峰面积，
- 峰高，
- 含量，
- 半峰高峰宽，以及
- 对称性。

当使用多级校正方法时，统计计算不区分序列中的不同校正级别。也就是说，与浓度有关的各项，如面积、峰高、含量 （请参见 “扩展统计中的项目和限量” 对话框）等都起同样作用，而不考虑校正级别。因此，“校正运行统计” 值对于序列中的多级校正方法是没有用的。

总结

选择 “总结” 将打印所分析样品系列及所用方法的概述。如果同时选择 “总结” 选项和其他序列总结选项，则还将包括指向序列总结报告的其他部分的页码。有两种总结类型：

“样品总结” 以表格方式列出序列中运行的样品分析的详细内容，以及样品名称、数据文件名、方法及瓶号等样品信息。

“化合物总结”以表格形式列出含有各校正化合物或各峰 （取决于在方法中指定的报告类型）的基本定量结果的样品分析情况。

序列输出

在 “序列输出”对话框中，您也可以设置序列总结报告应打印至何处。

选择 “报告输出到文件”并输入一个文件名可以将报告打印到指定文件。默认设置下，数据被保存到 GLPrprt.txt 文件。在双进样的 GC 系统中，数据被保存为 GLPrptF.txt 和 GLPrptB.txt 格式，以分别用于前进样器和后进样器。

选择 “报告输出到打印机”将在系统打印机上打印报告。
打印每次运行的各个报告还将激活每次分析后样品报告的打印。除了打印为序列总结报告 （在整个序列结束时生成）指定的报告外，还将打印这些报告。您可以在 “序列输出”对话框中为这些报告指定新的输出方式，或者使用在各个方法中指定的输出方式。



11
评价系统适用性

噪音测定 219
使用六倍于标准偏差的方式来计算噪音 219
使用峰到峰公式计算噪音 220
使用 ASTM 方法计算噪音 221
信噪比计算 223
峰对称因子计算 224
漂移与波动 223
系统适用性公式及计算 226
常用定义 227
性能测试定义 228
死体积 227
不保留化合物的保留时间 t (m) [min] 227
统计矩阵 228
实际峰宽 W_x [min] 230
统计矩阵、斜峰及剩余峰 229
容量因子 (USP)，容量比 (ASTM) k′ 230
USP 拖尾因子 (USP) t 230
每个色谱柱的理论塔板数 （USP、 ASTM） n 231
每米理论塔板数 N [1/m] 232
相对保留值 （USP、 ASTM），选择性 Alpha 232
重复性定义 234
分离度 （USP、 ASTM） R 233
样品标准偏差 S 235
样品平均值 M 234
相对标准偏差 RSD[%] (USP) 235
平均值的标准偏差 S_M 235
置信区间 CI 236
回归系数 238

回归分析 237
内部存储双精度数的存取 239
标准偏差 (S) 238

在仪器及分析方法使用前对其性能情况进行评估，是一种良好的分析步骤。在常规分析前及分析过程中，检查分析系统的运行情况也是个好办法。化学工作站软件提供了自动执行这三种测试的工具。仪器测试包括检测器灵敏度、峰保留时间的精度和峰面积的精度。方法检测包括保留时间及样品量的精确度、选择性、及方法在日常操作变化中的适用性。系统测试包括含量精度、两个特定峰之间的分离度和峰拖尾情况。

必须遵守以下实验室条例：

- 优良实验室规范条例 (GLP)，
- 优良的生产规范条例 (GMP) 和优良的现行生产规范条例 (cGMP)，以及
- 优良的自动化实验室规范 (GALP)。

实验室应完成这些测试并完整记录结果。作为质量控制体系的一部分的实验室（例如遵守 ISO 9000 认证条例），必须验证其仪器性能良好。

化学工作站比较数次运行的结果，并在序列总结报告中进行统计评价。

测试结果以管理部门和独立审核员认可的格式记录。统计包括：

- 峰保留时间，
- 峰面积，
- 含量，
- 峰高，
- 半峰高峰宽，

- 峰对称因子，
- 峰拖尾，
- 容量因子 (k´)，
- 塔板数，
- 峰之间的分离度，
- 与前一峰的相对选择性，
- 斜峰，以及
- 剩余峰。

将计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及置信区间。您可以针对每个参数设置标准偏差、相对标准偏差或置信区间的极限值。如果数值超过所设范围，报告中将作出标记以引起用户注意。

保存实际测试时的条件记录有助于说明分析数据的质量。化学工作站的工作日志将记录运行前后的仪器条件。这些信息与数据一起保存并与样品数据一起打印出来。整个分析过程中的仪器运行曲线作为信号记录下来，并保存在数据文件中。如果仪器支持，可以在需要时重新调用这些叠加在色谱图上的记录，例如在审核过程中。

基线噪声和漂移可自动测得。用这种方法，通过每个标准化合物的峰高数据可计算最小检测水平。

最后，打印报告还可包括：仪器配置、仪器型号、柱鉴定及用户自己的说明等。

扩展性能结果的计算只用于方法中的欲校正化合物，以获得保留时间特征和化合物名称。

标准的系统性能测试报告应包括下列性能结果：

- 仪器的详细信息，
- 色谱柱的详细信息，

- 分析方法，
- 样品信息，
- 采集信息，
- 信号描述及基线噪音测定，以及
- 标有保留时间或化合物名称的信号。

此外，针对色谱图中的每个校正化合物，还将生成以下信息：

- 保留时间，
- k´，
- 对称因子，
- 峰宽，
- 塔板数，
- 分离度，
- 信噪比，以及
- 化合物名称。

噪音测定

噪音可通过在选定时间范围内的信号的数据点值来测定。噪音有三种不同的处理方式：

- 作为漂移的线性回归标准偏差 (sd) 的六倍，
- 作为峰到峰 （已修正漂移）噪音，以及
- 用 ASTM (ASTM E 685-93) 方法测定的噪音。

可以为最多七种范围的信号计算噪音；在报告参数中范围被指定为系统适用性设置的一部分。

使用六倍于标准偏差的方式来计算噪音

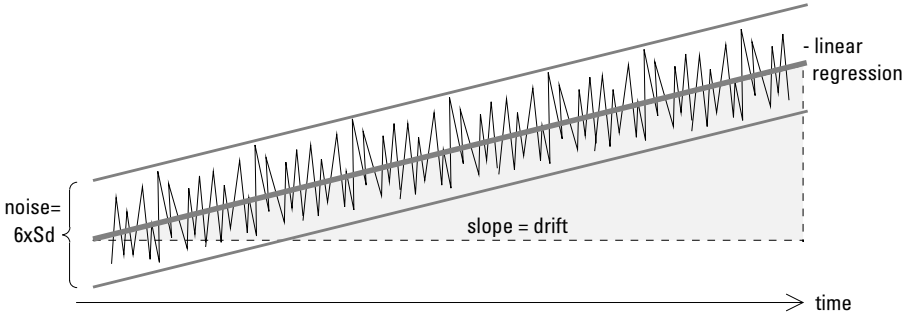


图 37 噪音六倍于标准偏差

使用给定时间范围内的所有数据点来计算线性回归 （请参见第 237 页的 “回归分析”）。按以下公式计算噪音：

$$N = 6 \times Std$$

其中 N 是基于六倍于标准偏差的方法计算的噪音，而 Std 是该时间范围内所有数据点的线性回归的标准偏差。

使用峰到峰公式计算噪音

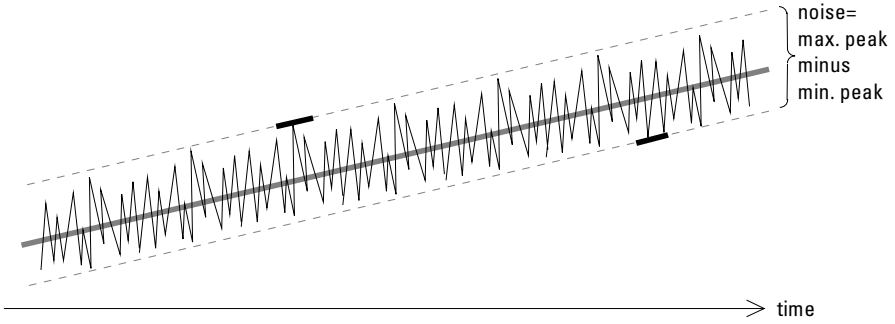


图 38 噪音为最大峰到最小峰的距离

首先通过使用该时间范围内的所有数据点确定线性回归来计算漂移 （请参见第 237 页的 “回归分析”）。从该时间范围内的所有数据点减去线性回归线，以获得漂移修正信号。然后使用以下公式计算峰到峰噪音：

$$N = \frac{I_{max}}{I_{min}}$$

其中 N 是峰到峰噪音，I_{max} 是该时间范围内最高 （最大）强度的峰，I_{min} 是该时间范围内最低 （最小）强度的峰。

使用 ASTM 方法计算噪音

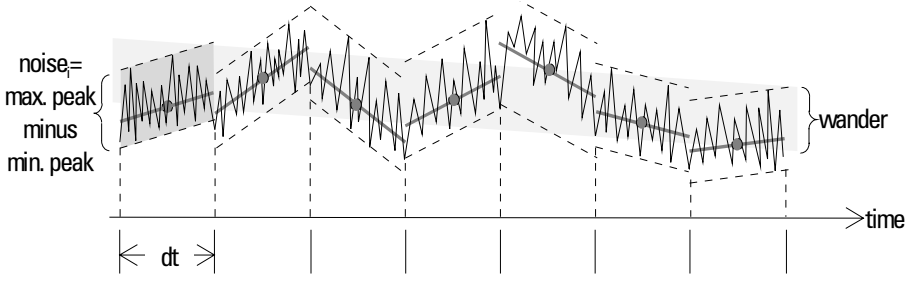


图 39 使用 ASTM 方法测定的噪音

ASTM 噪音测定 (ASTM E 685-93) 基于美国测试与材料协会所定义的液相色谱中可变波长光度检测器的标准测试规范。根据时间范围的长短可区分三种不同类型的噪音。噪音测定基于指定的时间范围内的峰到峰检测。

循环周期， t

长期噪音 频率在每小时 6 到 60 个周期的检测器信号随机波动的最大幅度。当选定时间范围超过 1 小时，则测定为长期噪音。每个周期 (dt) 的时间范围设置为 10 分钟，从而在选定时间范围内至少有 6 个周期。

短期噪音 频率大于每分钟一个周期的检测器信号随机波动的最大幅度。
当选定时间范围在 10 到 60 分钟之间时，可测定为短期噪音。每个周期的时间范围 (dt) 设置为一分钟，从而在选定时间范围内至少有 10 个周期。

超短期噪音 （ 不属于 ASTM E 685-93 的一部分 ） 该术语用于描述频率高于每 0.1 分钟一个周期的检测器信号随机波动的最大幅度。
当选定时间范围在 1 到 10 分钟之间时，可测定为超短期噪音。每个周期的时间范围 (dt) 设置为 0.1 分钟，从而在选定时间范围内至少有 10 个周期。

周期数的测定， n

$$n = \frac{t_{tot}}{t}$$

其中 t 是循环周期， t_{tot} 是计算噪音的总时间。

计算每个周期内的峰到峰噪音

首先通过使用该时间范围内的所有数据点确定线性回归来计算漂移 （请参见第 237 页的 “回归分析”）。从该时间范围内的所有数据点减去线性回归线，以获得漂移修正信号。然后使用以下公式计算峰到峰噪音：

$$N = \frac{I_{max}}{I_{min}}$$

其中 N 是峰到峰噪音， I_{max} 是该时间范围内最高 （最大）强度的峰， I_{min} 是该时间范围内最低 （最小）强度的峰。

ASTM 噪音计算

$$N_{ASTM} = \frac{\sum_{i=1}^{n} N}{n}$$

其中， N_{ASTM} 是根据 ASTM 方法计算出来的噪音。

如果选定的时间范围低于一分钟，则不进行 ASTM 噪音测定。如果选定时间范围大于或等于一分钟，则将根据时间范围使用上述 ASTM 方法之一来测定噪音。每个周期至少有七个数据点要用于计算。自动噪音测定中周期的重叠比例为 10 %。

信噪比计算

计算信噪比时，化学工作站使用漂移的线性回归标准偏差的六倍来计算噪音。在系统适应性设置指定的范围中，选择最接近峰的范围。使用以下公式计算信噪比：

$$\text{信噪比} = \frac{\text{峰高}}{\text{最近范围的噪音}}$$

系统将为信号中的每个峰计算信噪比。如果化学工作站未发现噪音值，则信噪比被报告为 “-”。

漂移与波动

漂移等于线性回归的斜率 （请参见图 37），波动是 ASTM 噪音周期中中间数据值的峰到峰噪音 （请参见第 221 页的图 39）。

峰对称因子计算

化学工作站不测定峰的不对称率，通常是通过比较 10% 峰高处的半峰宽或者采用 FDA 推荐的 5% 峰高处的半峰宽来确定。

积分器使用下列矩阵公式将峰对称因子作为伪矩阵计算：

$$m_1 = a_1\left(t_2 + \frac{a_1}{1.5H_f}\right)$$

$$m_2 = \frac{a_2^2}{0.5H_f + 1.5H}$$

$$m_3 = \frac{a_3^2}{0.5H_r + 1.5H}$$

$$m_4 = a_4\left(t_3 + \frac{a_4}{1.5H_r}\right)$$

$$\text{Peak symmetry} = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_3 + m_4}}$$

如果未发现或只发现一个拐点，则将采用以下公式来计算峰对称因子：

$$\text{Peak symmetry} = \frac{a_1 + a_2}{a_3 + a_4}$$

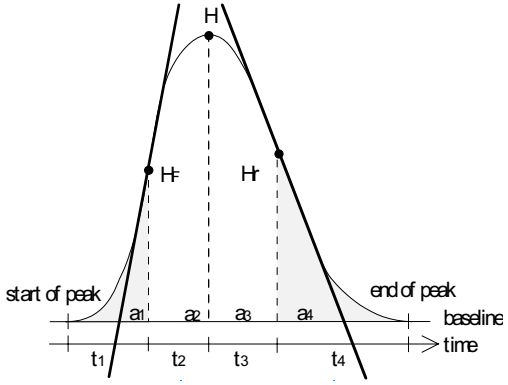


图 40 峰对称因子计算

其中：

a_i = 面积段

t_i = 时间段

H_f = 前拐点的峰高

H_r = 后拐点的峰高

H = 顶点处的峰高

系统适用性公式及计算

化学工作站使用以下公式获得不同系统适用性测试的结果。使用 “性能”、“性能 + 噪音”和 “性能 + 扩展”报告类型来报告结果。

在为某定义指定 ASTM 或 USP 时，该定义必须与相应的参考资料中的定义一致。但是这里所用符号与参考资料中所用的符号可能不太一样。

本文中所用的两种参考资料为：

- *ASTM:Section E 682 – 93, Annual Book of ASTM Standards, Vol.14.01*
- *USP:The United States Pharmacopeia, XX.Revision, pp. 943 - 946*

常用定义

死体积

$$V = d^2\pi l(f/4)$$

其中：

d = 色谱柱内径 [cm]

π = 常数，圆周率

l = 色谱柱的长度 [cm]

f = 色谱柱体积中除固定相外流动相所占的体积分数；缺省值为 f = 0.68（用于 Hypersil）

不保留化合物的保留时间 t (m) [min]

（也称为死时间或无效时间）

$$T_m = V/F$$

其中：

F = 液相色谱的流速 [ml/min]

性能测试定义

统计矩阵

$$M0 = d_t \cdot X$$

$$M1 = t_0 + d_t \cdot \frac{X}{Y}$$

$$M2 = \frac{d_t^2}{X} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\left(i - 1 - \frac{Y}{X} \right)^2 \cdot A_i \right)$$

$$M3 = \frac{d_t^3}{X} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\left(i - 1 - \frac{Y}{X} \right)^3 \cdot A_i \right)$$

$$M4 = \frac{d_t^4}{X} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\left(i - 1 - \frac{Y}{X} \right)^4 \cdot A_i \right)$$

其中：

N = 面积段数量

A_i = 按 i 进行索引的面积段值

d_t = 相邻面积段的间隔

t_0 = 第一个面积段的时间

$\sum_{i=1}^{N}$ = 不连续观察中从开始索引 1 到结束索引 N 的总和

$X = \sum_{i=1}^{N} (A_i)$

$$Y = \sum_{i=1}^{N} ((i-1)A_i)$$

统计矩阵、斜峰及剩余峰

统计矩阵可以作为说明不对称峰形的另一种方法来计算。有无数个峰矩阵，但只有前五个与色谱峰一起使用。
这些称为：**第零矩阵**、**第一矩阵** ... **第四矩阵**。

第零矩阵表示峰面积。

第一矩阵 为平均保留时间，或是峰的重心处测得的保留时间。这不同于峰最大值处测定的光谱保留时间，除非此峰为对称峰。

第二矩阵表示峰的变化，即峰展宽的大小。它是仪器系统各部分的贡献之和。

第三矩阵说明垂直对称性或斜度。它是根据高斯标准测得的峰形偏差。在性能和扩展报告中额外给出的斜度是无量纲的。
对称峰的斜度为零。拖尾峰的斜度为正值，其第一矩阵大于保留时间。前峰的斜度为负值，其第一矩阵小于保留时间。

第四矩阵或余值是峰在垂直方向压缩或拉伸的度量，以及与第四矩阵为零的高斯标准相比的情况。可以通过压缩或拉伸高斯峰的边缘来进行观察，同时保持面积不变。如果在比较中峰被压缩或挤压变形，则其余值为负。如果高出一些，则余值为正。同样，在性能和扩展报告中，余值也是无量纲的。

实际峰宽 W_x [min]

W_x = 在总峰高的 x% 处的峰宽

特殊情况下：

W_B	基线峰宽 4 σ 可由峰拐点到基线的切线得到 （*切线峰宽*，请参见第 231 页的图 41）
$W_{4.4}$	4.4% 峰高处的峰宽 （*宽度为 5 σ*）
$W_{5.0}$	5% 峰高处的峰宽 （*拖尾峰宽*），用于 USP 拖尾因子
$W_{50.0}$	50% 峰高处的峰宽 （*实际半峰高峰宽*或 *2.35 σ*）。有关相信信息，请参见图 41。

容量因子 (USP)，容量比 (ASTM) k′

$$k' = \frac{T_R - T_0}{T_0}$$

其中：

T_R = 峰保留时间 [min]

T_0 = 死时间 [min]

USP 拖尾因子 (USP) t

$$t = \frac{W_{5.0}}{t_w \cdot 2}$$

其中：

t_w = 峰前沿与保留时间 T_R 之间的距离，在 5% 峰高处测定，以分钟为单位（请参见第 231 页的图 41）

$W_{5.0}$ = 5% 峰高处的峰宽 [min]

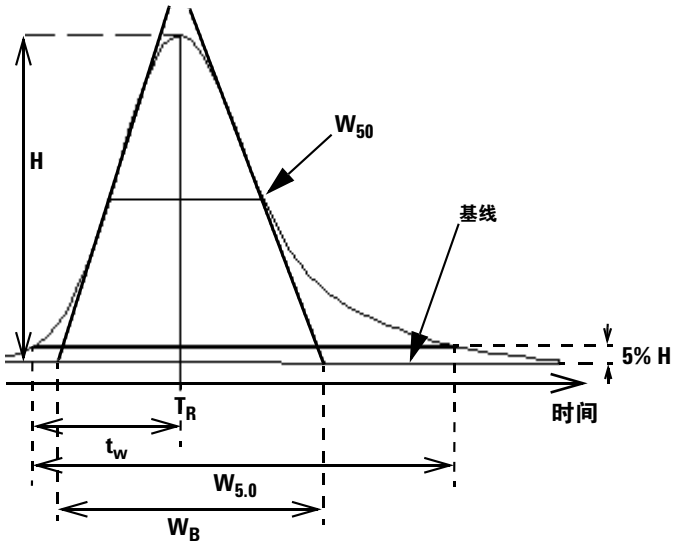


图 41 性能参数

每个色谱柱的理论塔板数（USP、ASTM）n

切线法（USP、ASTM）：

$$n = 16\left(\frac{T_R}{W_B}\right)^2$$

其中：

W_B = 基线峰宽 [min]（请参见图 41）

半峰宽法 (ASTM)：

$$n = 5.54\left(\frac{T_R}{W_{50}}\right)^2$$

其中：

W_{50} = 半峰高处的峰宽 [min]（请参见图 41）

5 σ 法：

$$n = 25\left(\frac{T_R}{W_{4.4}}\right)^2$$

其中：

$W_{4.4}$ = 4.4% 峰高处的峰宽 [min]

离散法：

$$n = \frac{M1^2}{M2}$$

其中：

Mx = 第 x 个统计矩阵 （另请参见第 228 页的 “统计矩阵”）

每米理论塔板数 N [1/m]

$$N = 100 \times \frac{n}{l}$$

其中：

n = 理论塔板数

l = 色谱柱的长度 [cm]

相对保留值 （USP、 ASTM），选择性 Alpha

（与 a 峰和 b 峰有关。 a 峰的 T_R < b 峰的 T_R）

$$\text{alpha} = \frac{k'_{(b)}}{k'_{(a)}}, \text{alpha} \geq 1$$

其中：

$k'_{(x)}$ = x 峰的容量因子

分离度 （USP、 ASTM ） R

（与 a 峰和 b 峰有关。 a 峰的 T_R < b 峰的 T_R， T_R 单位为 min）

切线法 （USP、 ASTM ）：

$$R = \frac{2(T_{R(b)} - T_{R(a)})}{W_{B(b)} + W_{B(a)}}$$

5 σ 法：

$$R = \frac{2.5(T_{R(b)} - T_{R(a)})}{W_{4.4(b)} + W_{4.4(a)}}$$

半峰宽法：

$$R = \frac{(2.35/2)(T_{R(b)} - T_{R(a)})}{W_{50(b)} + W_{50(a)}}$$

统计法：

$$R = \frac{M1_{(b)} - M1_{(a)}}{W_{S(b)} + W_{S(a)}}$$

其中：

$M1_{(x)}$ = x 峰的平均保留时间 （第一统计矩阵）[min]

$W_{B(x)}$ = x 峰的基线峰宽 [min]

$W_{4.4(x)}$ = x 峰在 4.4% 峰高处的峰宽 [min]

$W_{50(x)}$ = x 峰在 50% 峰高处的峰宽 [min]

$W_{S(x)}$ = 通过统计矩阵所得的 x 峰的峰宽 = $\sqrt{(M2)}$ （另请参见第 228 页的“统计矩阵”） [min]

重复性定义

要从重复性角度对分析数据进行统计检查，序列将被看作是从无限个可能的实验结果中随机抽取的小样品。要得到一组完整的结果，需要无限量的样品材料以及时间。严格的统计数据仅适用于完整的自包含集或数据分布。因此，该处理的一个先决条件是所选择的样品能够代表所有数据。

样品平均值 M

包含 N 个检测值的随机样品平均值 M，是对以连续计数器 i 索引的 N 个单观察值的有限集合 X_i 根据下述公式计算得出的：

$$M = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N}$$

其中：

N = 非连续观察次数

X_i = 按 i 索引的非连续观察值

样品标准偏差 S

假设随机样品大小为 N。从大量数据分布中抽取的有限样品的样品标准偏差 S 由下列公式确定

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (X_i - M)^2}{N-1}}$$

样品标准偏差 S 与所有数据的标准偏差 s 有两点不同：

- 仅使用样品平均值 M 而不使用实际平均值；
- 用 N-1 作分母，而不是 N。

相对标准偏差 RSD[%] (USP)

相对标准偏差定义为

$$RSD = 100\frac{S}{M}$$

平均值的标准偏差 S_M

M 为样品平均值，S 为样品 [或 (N-1)] 标准偏差。样品平均值 M 的标准偏差 S_M 由以下公式计算

$$S_M = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

进一步举例说明：

在一个序列中，某化合物的保留时间与计算的平均值可能稍有偏差，而另一序列的数据由于环境温度变化、色谱柱材料随时间老化等因素可能产生更大的差异。要确定这种偏差，可以使用上述公式计算样品平均值的标准偏差 S_M。

置信区间 CI

计算置信区间的目的是：当应用于全部数据分布而不仅是一个样品时，提供有关估算的平均值的效果的信息。

整体平均值的 $100 \cdot (1 - \alpha)$ % 置信区间按以下公式计算

$$CI = t_{(\alpha/2);N-1} \cdot S_M$$

其中：

$t_{(\alpha/2);N-1}$

为 t 分布表在风险概率为 α 时的百分比点α

在序列总结报告的扩展统计分析中可能要使用 95% 的置信区间 ($\alpha = 0.05$)。

t 型分布 （或 “学生分布”）必须用于小样品量统计。对于大样品量， t 分布与正态 （高斯）分布的结果不再有区别。因此，当样品数为 30 或更多时，可以使用正态分布 （样品数量很大时，计算 t 分布很困难，正态分布是最好的近似替代方法）。

6 个样品 95% 的置信区间：

$1 - \alpha = 0.95$

N = 6

必须从 t 分布表获得 t 的准确值，其自由度为 5 (N-1)，值$\alpha/2$ 为 0.025。它将给出如下的 CI 计算公式：

$$CI = 2.571 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot S_M$$

回归分析

假设

N = 非连续观察次数

X_i = 独立变量 i^{th} 观察

Y_i = 因变量 i^{th} 观察

线性函数为： $y_{(X)} = a + bX$

系数：

$$a = \frac{1}{\Delta_X}\left(\sum_{i=1}^{N} X_i^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} Y_i - \left(\sum_{i=1}^{N} X_i \cdot \sum_{i=1}^{N} X_i Y_i\right)\right)$$

$$b = \frac{1}{\Delta_X}\left(N \cdot \sum_{i=1}^{N} X_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^{N} X_i \cdot \sum_{i=1}^{N} Y_i\right)\right)$$

其中：

$$\Delta_X = N \cdot \sum_{i=1}^{N} X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} X_i\right)^2$$

回归系数

$$r = \frac{\left(N \cdot \sum_{i=1}^{N} X_i Y_i - \sum_{i=1}^{N} X_i \cdot \sum_{i=1}^{N} Y_i \right)}{\sqrt{\Delta_x \cdot \Delta_y}}$$

其中：

$$\Delta_Y = N \cdot \sum_{i=1}^{N} Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} Y_i \right)^2$$

标准偏差 (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (Y_i - a - bX_i)^2}{N-2}}$$

内部存储双精度数的存取

为了认证目的，有可能需要手动再计算化学工作站结果，例如校正曲线、相关系数、理论塔板数等。计算时，必须考虑化学工作站中的数字格式。

对于保存在化学工作站内的所有数据，使用 “C” 数据类型 DOUBLE。也就是说，为每个数值保存 14 个有效位。该数据类型的实现符合 Microsoft 在 “C” 数据类型方面的 IEEE 标准实现及相关的取整规定 （请参见 Microsoft 文档 Q42980、 Q145889 和 Q125056）。

由于可能用于计算校正表的参数数量没有限制，因此不可能计算由于传播和取整错误积累所带来的精确误差。然而通过对不同校正曲线建立的完整测试表明，可以保证高达 10 位数的准确性。在色谱分析中，峰面积、峰高和保留时间重复性通常具有 3 个有效位数，因此在计算中， 10 个有效位数完全能满足需要。基于这个原因，校正表及其他表最多显示 10 个有效位数。

如果要求通过外部 （手工）计算进行验证，建议使用用于内部计算的所有位数。使用用于外部计算的显示和/或取整数据可能由于取整误差导致结果不同于化学工作站结果。

下一段落介绍了如何存取通常用于手动计算的数值的所有内部存储的位数。在任何情况下，执行所列的命令之前，都必须先调用数据文件并以相应的报告类型进行报告。所有命令都从安捷伦化学工作站命令行输入，可以从视图菜单启用命令行。可以使用记事本或适当的文本编辑器浏览 “C:\CHEM32\TEMP.TXT” 文件中的信息。

原始峰信息：

- 保留时间
- 面积
- 峰高
- 峰宽 （积分器）
- 对称因子
- 峰开始时间
- 峰结束时间

使用命令行输入：

```
DUMPTABLE CHROMREG, INTRESULTS,"C:\CHEM32\1\TEMP\
INTRES.TXT"
```

已处理的峰信息：

- 测定的保留时间
- 预计保留时间
- 峰面积
- 峰高
- 峰宽 （积分器）
- 对称性
- 半峰宽 — 半峰高 （性能和扩展性能）
- 拖尾因子 （性能和扩展性能）
- 选择性 （性能和扩展性能）
- K` （扩展性能）
- 切线峰宽 （扩展性能）
- 斜度 （扩展性能）
- 理论塔板数 — 半峰宽 （性能和扩展性能）
- 理论塔板数 — 切线 （扩展性能）
- 理论塔板数 — 5 σ （扩展性能）
- 理论塔板数 — 统计 （扩展性能）
- 分离度 — 半峰宽 （性能和扩展性能）
- 分离度 — 切线 （扩展性能）

- 分离度 — 5 σ （扩展性能）
- 分离度 — 统计 （扩展性能）

使用命令行输入：

```
DUMPTABLE CHROMRES, PEAK,"C:\CHEM32\1\TEMP\PEAK.TXT"
```

已处理的化合物信息：

- 已计算的含量

使用命令行输入：

```
DUMPTABLE CHROMRES, COMPOUND,"C:\CHEM32\1\TEMP\
COMPOUND.TXT"
```

校正表信息：

- 级数
- 含量
- 峰面积
- 峰高

使用命令行输入：

```
DUMPTABLE _DAMETHOD, CALPOINT,"C:\CHEM32\1\TEMP\CALIB.TXT"
```

线性回归信息：

- Y 截距 (CurveParm1)
- 斜率 (CurveParm2)
- 相关系数

使用命令行输入：

```
DUMPTABLE _DAMETHOD, PEAK,"C:\CHEM32\1\TEMP\REGRESS.TXT"
```



12
系统认证

系统认证 244
认证和诊断视图 246
GLPsave 注册数据 247

系统认证

系统认证是法规实验室中分析仪器日常使用的关键内容。化学工作站的优良实验室规范 (GLP) 认证功能可帮助用户保证软件及软件相关部分能正常运行，或在特定的分析时间内，已经正常运行。

化学工作站认证功能使您可以验证化学工作站软件是否运行正常。用户可用特定方法重新处理数据文件，并将结果与预定标准相比较。认证功能对于保证积分及定量结果的完整性至关重要。

用户可用标准验证功能进行测试，也可自己定义一套测试方法，使用自定的方法及数据文件来检查分析方法中使用的算法软件系统。认证测试是一个被保护文件，您无法更改或删除该文件。

“数据分析”视图中的 “认证”项允许您选择下列任一选项：

- 运行数据库中的认证测试，
- 定义一个新的测试并将其加入数据库中，以及
- 从数据库中删除认证测试。

在线帮助系统中的 “方法”部分说明了如何执行这些任务。当运行化学工作站认证测试时，您可以选择是运行全部测试还是运行部分测试的组合。

认证测试结果以二进制格式与方法和数据文件一起保存在缺省子目录 c:\CHEM32\1\Verify 中。 Verify 子目录与 Sequence、 Methods 和 Data 子目录处在同一级别，您可以将结果发送到打印机或文件。不管测试是否通过，所有的测试结果都将被储存。

可使用下列认证测试组件：

数字电子线路（仅限于安捷伦 1100 系列 DAD）

测试色谱图储存在二极管阵列检测器中，在完成与来自光电二极管的原始数据相同的预处理步骤后，色谱图被送入化学工作站。将得到的测试色谱图的结果数据与保存在化学工作站中的原始结果数据进行比较。若有不符合项，则表示测试失败。这种测试可保证对数据进行预处理的 DAD 功能正常。若使用储存的色谱图，则测灯及二极管阵列均不在测试之列。

峰积分

用原来的方法对数据文件再次积分，将结果与验证记录中的原积分结果进行比较，若有不符合项，则表示测试失败。

化合物定量

对数据文件中的化合物重新定量，所得结果与检验记录中的原定量结果进行比较，若有不符合项，则表示测试失败。

打印报告

重新打印原始报告。

下页显示的是一个已通过全部验证测试的报告。

认证和诊断视图

如果已配置仪器 （例如用于 LC 的安捷伦 1100 系列软件）支持，化学工作站还包括用于执行诊断任务的另外一个视图。

GLPsave 注册数据

如果在运行时间表中选择了 GLPsave 注册数据，则每次分析结束时都会保存 GLPsave 注册数据。记录中包含下列信息：

- 信号，
- 工作日志，
- 积分结果表，
- 定量结果表，
- 仪器性能数据，以及
- 数据分析方法。

该储存器是在分析时生成的、完全受保护的记录。任何时候均可打开这些记录以验证分析方法的正确性。

“数据分析”视图中的 “GLPsave 注册数据”选项使您可以随时检查 GLPsave 注册数据文件。此文件受校验和保护，并用二进制进行编码以确保不被更改。

在用于选择 GLPsave 注册数据以进行检查的对话框中，您可从下列各项中选择检查项：

- 调用原始方法，
- 调用原始信号，
- 调用仪器性能数据，
- 打印原始方法，
- 打印原始积分结果，
- 打印原始定量结果，以及
- 从原始方法及信号中生成原始报告。

用户可用 GLP 阅览功能来说明色谱数据是原始的，证明仪器性能数据分析结果的质量，并显示数据的可靠性。

例如，您可以：

- 重新安装和重新打印样品分析时所用方法的数据分析部分，以证明分析数据和结果未作任何修改。
- 无需重新计算就可阅览积分和定量分析结果，从而可证明报告的可靠性。

索引

英文

ASTM 噪音测定， 221
CI， 236
GLPSave.Reg， 52
  和方法一起保存， 52
t 分布， 236
USP 拖尾因子， 230

B

百分比计算， 114
保存 GLP 数据， 52
保留时间， 227
  重新校正， 154
  更新， 171
  校正， 126
  绝对， 126， 127
  校正， 129
保留时间窗口， 128
报告
  峰高百分比， 203
  归一化法， 203
  校正， 201
  类型， 204
  面积百分比， 203
  是什么？， 200
  输出方式， 208
  外标法， 201， 203
  未校正， 201
  文件格式， 208
  系统适用性， 26
  序列总结， 27
  自定义， 28
报告结果， 201
标准
  内部， 119
  外部， 116
  用多个样品瓶重新校正， 187
标准偏差
  定义， 238
  平均， 235
  相对， 235
  样品， 235
不更新， 171
不确定峰， 94
部分重新校正， 154

C

参考窗口， 128
参考峰
  单个， 129
  多个， 131
  使用， 129
  找出， 134
残留
  标准偏差， 141
  相对， 141
乘积因子， 112， 116
重复性定义， 234
重新校正， 153
重新校正
  保留时间， 154
  部分， 154
  间隔， 172
  平均， 172
  是什么？， 153
  完成， 154
  为什么？， 153
  未识别峰， 154
  自动， 170
初始峰宽， 100
初始基线， 68， 69
错误
  序列， 165
错误消息， 59

D

待机状态， 169
单个参考峰， 129
单级校正， 143
  循环序列， 176
导数， 69， 76
定量
  计算， 111
  内标过程， 119
  是什么？， 110
  外标过程， 116
定时事件， 103
多个
  参考峰， 131
多个标准， 187
多级
  校正， 144
  循环序列， 177

多级校正， 119， 144

F

范围
  校正， 146
方法
  GLPSave.Reg， 52
  编辑， 46
  部分， 41
  创建， 45
  积分， 51
  静置， 169
  目录， 48
  是什么？， 40
  信息， 41
  修改， 45
  运行， 50
  运行总结， 53
  状态， 61
方法文件
  仪器参数， 48
非线性
  曲线拟合， 146
分离度， 233
分析
  准确度， 153
峰
  保留时间， 129
  保留时间窗口， 128
  定量， 51， 110
  对称因子， 224
  峰高， 114
  鉴别， 51
  匹配原则， 125
  识别， 124
  识别过程， 134
  特征峰， 125， 126， 131
  响应， 131
峰的识别
  类型， 126
  是什么？， 124
峰顶点， 68， 71， 81
峰分离代码， 95
峰高百分比
  报告， 203
峰高百分比法
  计算， 114
峰谷比， 87
峰谷峰高比， 92
峰加和表， 207
峰结束， 71
峰开始， 71
峰宽， 70， 75， 101， 102
  切线， 230
  位于峰高 x% 处， 230
峰面积， 97
峰起止符， 65
峰识别， 78
  过滤器， 76
负峰， 70

G

更新
  保留时间， 171
  响应因子， 171
工作日志， 59
公式
  常用定义， 227
  性能测试定义， 228
关闭
  宏， 169
  系统， 169
  自动， 169
归一化法
  报告， 118， 203
  计算， 118
归一化因子， 119
过滤器
  峰识别， 76

H

含量限制， 126， 144
合并峰， 82
宏
  关闭， 169
后序列操作， 169
后运行
  宏， 52
  命令， 52
化合物， 138
化合物表， 194
化学工作站
  概述， 16
  自定义， 29
回归
  回归系数， 238
回归分析， 237

J

基线定位， 70， 84
基线跟踪， 69， 87
基线跟踪 （无渗透）， 86
基线建立， 84
基线渗透， 86
积分， 51
  峰起止符， 65
  结果表， 51
积分事件， 68， 100
集束， 77
计算
  定量， 111
  峰对称因子， 224
  归一化法， 118
  校正， 115
  内标， 119
  外标， 116
  未校正， 114

加权值
  校正点， 147
  平方， 147
  线性， 147
  相等， 147
监视器
  信号， 58
  仪器状态， 61
间隔
  重新校正， 172
肩峰， 73， 82
肩峰检测， 100
检测器响应， 143， 145， 201
简明校正序列， 175
校正， 138
校正
  “小循环”， 187
  点， 138
  多级， 144
  范围， 146
  化合物， 138
  级别， 138
  简明， 175
  频率， 172
  区间循环校正， 172
  区间循环校正操作， 184
  曲线， 140
  曲线拟合， 147
  设置， 122
  循环单级， 176
  循环多级， 177
  样品， 138， 145
校正保留时间， 126， 129
校正表， 124
  是什么？， 139
校正曲线
  单级， 143
  多级， 144
  类型， 143
  校正点加权， 147
  拟合， 147
  强制过零 （原）点， 147
  是什么？， 140
  说明， 140
校正因子， 112
结果
  定量， 203
结果 , 报告， 201
结束时间， 68
精度
  数字格式， 239
绝对
  保留时间， 126， 127
  响应因子， 112

K

开始时间， 68
空白
  运行， 167
控制限制， 194

L

类型
  报告， 204

M

面积百分比
  报告， 203
面积百分比法
  计算， 114
名称
  序列文件， 167
模拟信号， 56
目录
  方法， 48
  结构， 36

N

内标， 119
  过程， 119
  计算， 119
  找出峰， 134
内标法
  报告， 202
拟合
  非线性， 146
  曲线， 147

P

配置， 18
批处理
  报告， 194
  化合物表， 194
  配置， 193
批处理报告
  输出格式， 197
批处理表， 193
  报告， 197
  配置， 193
  已删除的样品类型， 193
批处理浏览， 192
  历史， 197
  手动， 196
  用户界面， 195
  自动， 196
偏差 %， 173
漂移
  响应， 183
撇去标准， 91

Q

前峰撇去， 93
切线撇去， 89
区间循环校正
  校正， 172
  序列， 183
曲线
  校正， 140
  拟合， 147

R

认证， 244
  子目录， 38
日志文件
  序列， 165
溶剂峰， 72， 98
容量比， 230
容量因子， 230
软件概述
  操作系统， 18
  方法和序列， 18
  数据模型， 18
  系统配置， 18

S

时间窗口
  保留 / 迁移， 127
事件消息， 59
手册， 34
手动积分， 106
输出方式
  报告， 208
数据采集， 22
  是什么？， 56
数据分析
  报告， 25
  定量， 25
  积分， 23
  特定报告， 26
  自定义， 52
数据文件， 193
数字信号， 56
说明材料， 34
死时间， 227
死体积， 227

T

塔板数， 231
特征点， 71， 72
特征峰， 131
替换， 172
停止
  序列， 162
统计矩阵， 229
拖尾因子， 230

W

外标， 116
  过程， 116
  计算， 116
外标法
  报告， 201， 203
外插法， 146， 184
尾部撇去峰高比， 91
未就绪超时， 169
未识别出的峰
  分类， 135
未识别峰
  重新校正， 154
未校正计算， 114
未知样品， 142
文件
  方法， 48
文件格式
  结果报告， 208
  批处理报告， 197
无效时间， 227

X

稀释因子， 112， 116
系统
  关闭， 169
  消息， 59
  状态， 60
系统认证， 244
系统适用性
  包含统计， 216
  极限值， 217
系统适用性报告， 26
  扩展性能， 27
  性能报告， 26
  性能和噪音类型， 26
系统适用性公式
  RSD， 235
  USP 拖尾因子， 230
  保留时间， 227
  标准偏差， 235， 238
  分离度， 233
  峰宽， 230
  回归分析， 237
  回归系数， 238
  平均， 234
  容量因子， 230
  死时间， 227
  死体积， 227
  塔板数， 231
  无效时间， 227
  相对保留值， 232
线性测试定义， 234
相对保留值， 232

响应， 110， 142
  比率， 131
  检测器， 143
  漂移， 183
响应因子
  更新， 171
  绝对， 112
斜峰， 229
斜率， 73
斜率灵敏度， 100
信号
  监视器， 58
  模拟， 56
  数字， 56
  细节， 42
信噪比计算， 223
性能
  测试定义， 228
序列
  保存， 162
  编辑， 162
  表， 160
  重新校正， 171
  重新校正参数， 171
  创建， 161， 162
  错误， 165
  简明校正， 175
  空白运行， 167
  区间循环校正， 183
  日志文件， 165
  是什么， 158
  停止， 162
  文件名， 167
  循环校正， 176， 177
  样品瓶， 167
  暂停， 163
  中断， 163
  子目录， 38
序列表
  重新校正， 171
序列总结报告， 27， 210
  表头， 211
  方法， 211
  分析报告， 211
  工作日志， 211
  配置， 211
  输出说明， 213
  统计， 212
  序列表， 211
  样品表， 211
  总结页， 212
循环重新校正， 187

Y

样品
  含量， 113
  校正， 138， 145
  未知， 142
  优先， 162
仪器
  响应漂移， 183
  状态， 61
仪器控制， 33
  联网， 33
用户说明材料， 34
优良实验室规范， 31
优先样品， 162
预运行
  宏， 50
  命令， 50
原点
  包含， 147
  处理， 147
  忽略， 147
  连接， 147
  强制， 147
运行时选项表， 43， 47， 49
  保存 GLP 数据， 52
  保存方法的副本， 52
  后运行宏， 52
  后运行命令， 52
  数据采集， 50
  数据分析， 51
  预运行宏， 50
  预运行命令， 50

Z

在线
  监视器， 58
在线帮助， 34
暂停
  序列， 163
噪音测定， 219， 221
置信区间， 236
中断
  序列， 163
状态
  窗口， 61
  仪器， 61
准确度
  分析， 153
自定义， 29
  报告， 28
  数据分析， 52
自动
  重新校正， 170
  关闭， 169
  批处理浏览， 196
自动分析， 29， 155
  是什么？， 157
自动积分， 104
最小峰高， 100， 102
最小峰面积， 100

索引

www.agilent.com

内容提要

本手册介绍了安捷伦化学工作站的各种概念。使用户能够更好地了解安捷伦化学工作站的工作原理。

有关如何使用化学工作站的信息，请参见软件的帮助系统，尤其是 “方法”部分，以及集成的教学软件。

© 安捷伦科技 2004

德国印刷
2005 年 1 月

G2070-97700

Agilent Technologies