



Agilent ChemStation

了解您的化学工作站



Agilent Technologies

安捷伦科技公司版权所有
© 2000

版权所有，未经书面许可，不得擅自复制、修改和翻译。符合著作权法者除外。

部件号：G2070-97114

出版日期：08/01

中国印刷

本手册用于 Agilent 化学工作站软件 A. 09. xx 版本，这里 xx 是指从 00 至 99，软件的较低版本并不影响本书的计数精确度。

Adobe™ 是 Adobe Systems 公司在相应地区的注册商标

Microsoft®, MS-DOS®, MS Windows®, Windows® 与 Windows NT® 是微软公司的美国注册商标。

Pentium® 是 Intel 公司的美国注册商标。

PostScript™ 是 Adobe Systems 公司在相应地区的注册商标。

声明

本书内容如有变动，恕不另行通知。

安捷伦科技公司不对本材料及由此引出的任何商务和特殊用途承担责任。

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。



了解您的化学工作站

本书说明

本手册介绍 Agilent ChemStation (Agilent 化学工作站) 的各种概念, 以使用户能了解 Agilent ChemStation 如何运作。

关于 Agilent ChemStation 的使用, 请参阅软件中的帮助系统, 尤其是怎样使用仪器部分 (How To) 及综合指导部分。

目录

1 ChemStation 概述

概述	13
ChemStation 硬件	16
关于 ChemStation 软件	17
仪器控制	31
说明材料	32
Agilent ChemStation 软件结构目录	34

2 方法

什么是方法？	41
方法的构成部分	42
方法的状态	44
方法的建立	45
方法的编辑	46
方法目录结构	48
运行一个方法会执行什么？	49
方法执行表	53

3 数据采集

什么是数据采集？	57
数据文件	58
在线监视	59
记录本	60
状态信息	61

4 积分

什么是积分？	65
积分的功能？	66
ChemStation 的积分器算法	67

5 标准积分器算法

标准积分器算法	73
如何进行积分	74
峰的识别	75
基线的建立	79
峰的分离符号	80
峰面积测量	84
积分事件	87
积分事件表	93
积分方法	94
自动积分	95
积分	97
手动积分	98

6 增强型积分器算法

增强型积分器算法	103
增强型积分器怎样根据仪器配置用户化的？	104
增强型积分器是怎样工作的？	105
峰的积分	109
有关增强型积分器更多的信息	110
峰的识别	111
基线定位	117
峰的分离符号	119

目录

峰面积测量	124
积分事件	127
积分事件表	131
使用增强型积分器	132
积分	133
自动积分	134
手动积分	136

7 峰的鉴别

什么是峰的鉴别？	141
峰的匹配原则	142
峰鉴别的类型	143
绝对保留 / 迁移时间	144
修正的保留 / 迁移时间	146
确定特征峰	148
鉴别过程	150

8 定量

什么是定量？	155
定量计算方法	156
校正因子	157
不校正的计算过程	158
校正的计算过程	159
ESTD 方法	160
归一化方法 (Norm%)	162
ISTD 方法	163

9 校正

术语概念	169
校正表	170
校正曲线	171
未知样品	173
校正类型	174
分组校正	180
峰加和	181
再校正	182

10 自动分析

什么是自动分析？	187
什么是序列？	188
序列参数	189
序列表	190
序列的建立	191
利用序列进行分析	192
序列记录文件	195
序列进行时将发生什么？	196
序列分析中数据文件的命名	197
后序列操作	199
自动再校正	200
再校正详述	201
序列类型	203
简明校正序列	204
循环单级校正序列	205
循环多级校正序列	206
简明及循环混合校正	210
带括号校正的循环校正序列	212

使用含相同浓度的多个标样的循环再校正序列	216
----------------------	-----

11 批处理

什么是批处理？	223
批处理配置	224
浏览功能	226
批处理报告	227

12 ChemStation 报告的使用

什么是报告？	231
报告结果	232
定量分析结果	234
报告类型	235
报告类型其他参数	238
报告的输出	239
序列摘要报告	241

13 评价系统适应性

噪声检测	249
峰对称性的计算	251
系统适应性公式及计算	253
常用定义	254
性能测试定义	255
性能测试定义	260
内部存储双精度数的存取	264

14 系统验证

系统验证	268
GLPsave 记录	271
DAD 测试功能	273

Agilent 化学工作站特性

Agilent 化学工作站特性

本章介绍 ChemStation (化学工作站) 的主要组成部分及特点。关于 ChemStation 的详细使用方法, 参见在线帮助或 ChemStation 软件中教学软件。

概述

用于 GC, LC, LC/MSD, CE 及 A/D 系统的化学工作站是集仪器控制, 数据采集及数据评价于一体的化学工作站系统, 适用于:

- HP 5890 II 型和 Agilent 6890 气相色谱仪,
- Agilent 1100 液相色谱仪和 HPLC 系统,
- Agilent 1100 系列液质联用 LC/MSD,
- HP 1090 液相色谱仪,
- HP 1050 液相色谱仪,
- Agilent 毛细管电泳系统, 及
- Agilent 35900C/D/E 双通道数模转换接口等。

该软件适用于 IBM PC 及其兼容机, 并在 Microsoft Windows 操作系统下运行。

该软件为不同仪器类型设有五个版本, 所有模块都包括数据采集, 仪器控制, 数据分析 (积分, 定量及报告), 及对某一分析仪器自动分析和定制。用户化。仪器按时间表运行, 但同时可以多个不同检测器的数据采集。这五个版本包括:

- 用于气相色谱系统 (GC) 的单仪器化学工作站, 产品号为 G2070AA。
- 用于液相色谱系统 (LC) 的单仪器化学工作站, 产品号为 G2170AA。
- 用于液相色谱 / 质谱联用系统 (LC/MSD) 的单仪器化学工作站, 产品号为 G2710AA。
- 用于毛细管电泳系统 (CE) 的单仪器化学工作站, 产品号为 G1601A, 及
- 单仪器数模转换 (A/D) 化学工作站, 用于接收外部控制的模拟数据, 产品号为 G2072AA。

概述

当购买附加的仪器数据采集和控制单元时，工作站可允许配置多台仪器和多种设备。化学工作站的控制能力就得以扩大。

附加仪器模块

附加仪器模块有：

- 附加的 GC 仪器控制和数据采集模块，产品号为 G2071AA。
- 附加的 LC 仪器控制和数据采集模块，产品号为 G2171AA。
- 附加的 LC/MSD 仪器控制，数据采集和数据评价模块，产品号为 G2715AA。
- 附加的 CE 仪器控制，数据采集和数据处理模块，产品号为 G2172AA，及
- 附加的模拟数据采集模块，产品号为 G2073AA。

附加数据处理模块

如果购买一些专用数据处理模块，Agilent 化学工作站的数据处理能力还可以进一步扩展：

- 二极管阵列检测器 (DAD) 光谱处理模块，产品号为 G2180AA。
- ChemStore 样品结构及结果数据模块，产品号为 G2181AA，
- LC/MSD 数据分析（拆解和生物分析）模块，产品号为 G2720AA。

每一 ChemStation 可设置最多四种色谱类仪器。如果与带光谱检测器的仪器相连（液相色谱或毛细管电泳仪中的二极管阵列检测器），则一台 ChemStation 不能接多于两个二极管阵列的检测器，而且所接仪器的数量限制为三个。如果此 Chemstation 用于控制 Agilent 1100 系列 LC/MS（也可选 Agilent 1100 系列 LC 和 1090 系列 II LC），则不能再接其它仪器。

概述

单纯数据处理软件

还有三种仅具有数据处理功能而不与仪器连接的产品。它们可用来在办公室环境下进行数据处理。

- 色谱数据处理化学工作站，产品号为 G2090AA，与基本的化学工作站有相同的数据处理能力。
- LC 色谱和 3D 光谱数据处理工作站，产品号为 G2190AA，包括二极管阵列光谱数据处理软件，它与基本的化学工作站有相同的数据处理能力。
- 用于 LC/MSD 数据处理化学工作站，产品号为 G2730AA，包括二极管阵列光谱数据处理，质谱数据处理及基本化学工作站的数据处理功能。

ChemStation 硬件

如果需要 ChemStation 硬件的详细内容，参见 “安装安捷伦化学工作站”。

关于 ChemStation 软件

操作系统

ChemStation 软件要求使用 Microsoft windows 95 或 Windows NT4.0 操作系统。

ChemStation 控制图制作需要 Microsoft Excel 97。

分析方法及序列

分析方法 (Method) 详尽介绍了如何进行分离, 其中包括控制仪器参数, 数据采集及处理 (包括积分, 定量及结果)。系统可以用不同方法分析样品, 从而采集所需数据。这一系列操作的控制文件, 称为序列 (Sequence), 包含有各样品的信息, 所用方法的信息及所用自动校正参数的方法。有关“方法和序列”的详情, 请参见第 10 章“自动分析”及在线帮助部分 (Online Help)。

系统的配置

仪器系统的配置可以通过配置编制程序进行调整, 该程序允许用户设置仪器的运行, 定义 GPIB 地址, 数据存放目录, 分析序列, 分析方法, 并可选择 ChemStation 软件中各项指标颜色。详细内容参阅 ChemStation 附件手册。

数据模块

ChemStation 的软件是在一个叫做存储器的数据模块上设计的, 此存储器有多种功能, 可以贮存分析数据及二维 (如, 时间 / 强度) 和三维 (如, 时间 / 强度 / 波长) 等信息。

ChemStation 软件可以提供数据库的改建, 扩大, 缩小等命令和功能 (并不影响以前的数据库), 也可对存储器的内容进行修改。详细内容参阅在线帮助上的宏编程指南。

软件的用户界面

ChemStation 的软件用户界面根据分析任务的不同内容，将软件设计成不同界面，所有软件均有三种标准的界面：

- 控制和采集数据的 Method and Run Control 界面，
- 数据分析的 Data Analysis 界面，
- 设计报告格式的 Report Designer 界面。

如果附加一些其他数据处理模块，或用于仪器诊断和检验的软件功能，则需要另外一些界面。要想使仪器操作人员分析样品的操作更容易，可以在化学工作站上安装 Companion（简化）界面。

每一界面由一套标准用户单元构成，这些单元包括菜单 Menu 和工具栏 Toolbar（简化）。标准工具栏可以很快地获得某些常用的信息，如方法和序列。Method and Run Control 界面另有一个系统状态栏、样品信息（可用于单样品分析或多样品自动分析），及图解式的 GC，LC 及 CE 仪器监控窗口。仪器窗口用跳跃式的点快速获得仪器参数及动画显示分析过程中的运行状态，若不用时，关闭图解示意窗口，以节省内存空间。

Data Analysis 窗口将标准工具栏扩展为特定的数据分析功能，包括积分，校正，报告结果，注释，信号比较及其他专用功能，每种功能都有一系列专用“子功能”来支持。

Report Designer 窗口使用户能将报告形式以图形方式出现，这项工作同样需用一套“子功能”来实现。

数据采集

当软件是视窗式和小图标时，随着分析时间的流逝，仪器的状态可在显示器上连续监测并不断更新。分析过程中的各种不同处理形式，包括分析开始及结束时的各种错误和仪器运行条件均记录在系统的记录本（Logbook）中，可用数据文件进行贮存。

仪器条件，如液相色谱的流速，温度，压力和溶剂成份等均记录并保存在数据文件中。这些仪器的参数可显示并输出，以检测各项分析的质量。所记录的参数性质依赖于技术和所连仪器的能力。

实际上需一个或多个显示窗口来监视所采集的数据，数据以实际测量单位如毫吸收单位 (mAU)，伏特 (Volts)，温度 (degrees) 或巴 (bar) 来显示。各个窗口均可显示多个色谱信号或仪器参数，如压力等。显示设置可以根据系统要求调整，以使用户能够根据仪器要求自行进行设置。窗口可放大缩小，鼠标箭头可用来及时地显示任一点的信号响应值。

化学工作站的所有功能均可在离线操作的分析过程中使用。

用户若想在一次分析运行完成之前就开始处理数据，可使用“瞬间曝光”指令 (snapshot command)。

信号及状态信息窗的排列（包括图解式的仪器部件图）均会自动贮存。

有关数据采集的详细内容，可参阅第 3 章“数据采集”及在线帮助。

数据分析—显示

Data Analysis 界面里将许多数据分析功能扩展到标准工具栏 Toolbar 内，包括积分、校正、报告结果、加注释和信号比较。可以进行下列图形操作：

- 当调用色谱图时，可选择显示单信号或同时显示多信号，
- 不同样品的谱图重叠调用，
- 从一色谱图中减去另一色谱图，
- 信号图形垂直及水平排列，有助于直观比较，
- 信号倒置或镜像处理，有助于直观比较，
- 图形缩放和滚动功能，
- 显示方法的调整，显示方法包括选择标记符号，基线，轴线，保留时间及化合物名称（用户也可选择保留时间和化合物标记的型，调节显示大小及方向，选择重叠或独立显示，以及坐标刻度），
- 色谱图显示可包括基于仪器容量设置的仪器参数的图形，
- 用户定义的注释也可加到显示中，注释可选择格式，大小，旋转角度及颜

色（确定下来的注释也可以象图形一样被移动、编辑或删除），

- 用 metafile 和 bitmap 格式将显示拷贝到 Windows 的剪贴板上，
- 用 *pick mode* 功能显示检测器各数据点的值，
- 将时间 / 强度数字化的点输出到 Microsoft Windows 剪贴板上。

数据分析—积分

ChemStation 软件包括两种积分算法。传统的积分算法在早期的工作站软件中都有，在许多其他安捷伦科技的分析数据软件中也有，新的积分算法是第一个修订本，目的在于提高耐用性，可靠性及使用更方便。在此软件版本中，我们建议对已有的经认证方法采用传统算法，对新方法可以采用新的算法。

普通积分功能

两种积分算法均具有下列主要功能：

- 用于设置初始化积分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图相对应的积分事件表功能，
- 积分事件相互作用的确定，以使用户图形化地选择事件发生的时间，
- 色谱或电泳谱的人工图形积分或棒式积分，均需人工操作（这些事件也可编在方法中，成为自动操作的一部分），
- 显示并打印积分结果，
- 可对至少含 1000 个峰的色谱图进行积分。

两种积分算法均包括下列命令：

- 确定积分器参数，以建立或修改基本积分器的设置，如最小峰面积，峰宽及阈值（去除噪音峰的参数），
- 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，峰尾处拟合基线，
- 面积总量控制，
- 负峰识别，
- 切线斜滑过程，包括确认溶剂峰的命令，
- 积分器控制命令，确定积分操作的保留时间范围。

增强型积分算法

增强型积分增加了下列功能：

- 峰基线位于色谱图或电泳谱图的噪声基线上，
- 用修正基线对切线斜滑时的“负面积”进行检测以消除可能产生的问题，
- 对位于基线和信号之间的不属于任何峰的面积进行选择检测和报告，
- 增加了初始化参数，可通过初始化峰高参数，来除去噪音所产生的峰，
- 在噪音信号更好的峰处理，
- 通过二阶导数或曲率计算确定肩峰，
- 使用简便—新积分算法具有新的用户图形界面，针对重要的信息设有工具栏。

数据分析一定量

ChemStation 的数据分析界面中的校正功能可同时显示：

- 用现有化合物的保留时间窗口显示校正信号，
- 内含各种校正信息的校正表，
- 校正化合物的校正曲线。

所有校正模式窗口均相连，这样一个窗口的变化将会在其他窗口上自动反映出来这种模式可进行图形选择及校正数据的修正。

定量计算用峰面积或峰高进行，定量方法包括百分比法%，归一法%，外标法，外标百分比法%，内标法及内标百分比法%。可做多级校正，也可确定多个内标物。校正过程会自动贮存并可用于再校正计算。

有关校正及定量计算的详细报告，参见第 1 章“Agilent 化学工作站特性”和第 9 章“校正”。

数据分析一标准报告

可通过报告设定窗口选择用户定义的报告类型。每个标准报告类型均含有各种标准信息及各种非标准信息。

有关报告形式的详细内容，参见第 12 章“ChemStation 报告的使用”。

数据分析一特定报告

化学工作站应用软件也包含有高级报告的能力，可对报告进行专门设置，这些设置包括分离的质量统计，可供用户定义报告使用的模板等。

系统适应性报告

系统适应性报告可使用户报告各个分析的系统性能参数，共有三种报告形式。

标准性能报告可打印非校正方法的各种参数，这些参数包括：

- 保留时间，
- k' ，
- 峰面积
- 峰高，
- 峰的对称性，
- 半峰高的峰宽，
- 以塔板数表示的效率，
- 峰的分离度，
- 峰的选择性。

对校正方法而言，用化合物名称和数量代替峰面积，峰高及选择性等栏目。

报告的题头部分包括标正的题头及题脚部分，样品信息部分，分析栏参数及色谱图部分。

Performance and Noise style 将信号噪声处理后（共有七种用户确定的处理范围），加到 Performance 报告类型中的数据上。噪声参数以信号和噪声之比形式及信号的噪声表形式报告。噪声表包括根据六倍标准偏差，峰—峰值及 ASTM 方式来计算的噪声和漂移。

Extended Performance style 增加了每个独立峰的图形，该图形生动地显示了峰的起始及终止时间，半峰宽和基线。除用标准 Performance 报告参数外，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，
- 两个数据点间的时间间隔，及峰上的数值点数，
- 统计类型 (M0 到 M4)，
- 通过实际值， 5σ ，正切和拖尾等方法计算半峰宽，
- 用半峰高处的峰宽， 5σ ，正切及统计等方法来计算每柱塔板数和每米塔

板数。

用户可根据这些曲线标准来确定噪声处理范围及可行的限制范围，超出限制范围的数值也可在报告上显现出来。

有关系统适应性计算的详细信息，请参阅第 13 章“评价系统适应性”。

序列 (Sequence) 摘要报告

连续自动分析后生成序列摘要报告。其应用范围可从样品分析的简单摘要到详细的可重复图表，对用同样分析方法获得的样品参数进行趋势分析。这种报告通过九种可选的信息种类来建立：

- 用户定义的题头部分，
- 仪器状态，包括仪器版本号及 LC 和 CE 系统的分析柱和毛细管柱特性，
- 样品分析的顺序表，即序列，
- 记录本可显示出分析内容及数据，分析步骤和意外之事，
- 分析方法的显示，
- 各样品的报告，
- 校正样品的统计结果，
- 未知样品的统计结果，
- 摘要页可以是一个样品的内容摘要，或每次分析的一系列信息，也可以是化合物的情况摘要（除样品摘要外，还需一篇短的化合物摘要表）。

有关序列摘要报告的详细内容，参见第 241 页上的“序列摘要报告”。

定制报告

ChemStation 软件中有用户化报告设计界面，这样用户可以确定报告的详细内容。用户以图形方式设计报告，报告可包括样品的一般信息，信号，积分及定量分析结果的信息。用户可自行确定各种要素，如文本，图表，也可将这些内容安排在信息部分并在图形上调整这些信息的相对位置，相对大小及方位等。这些相互独立的各部分可以相加在一起，也可删减，甚至重新安排顺序并定位。

用户可以在每页的上面和下面的空白处，标注报告时间及页号，如共 Y 页的第 X 页所标注的内容可以是任何 ChemStation 定义的参数或用户自行定义的参数。

一旦报告设计完毕，该报告即将存入特定方法，并成为用于特定分析类型的缺省 (Default) 报告格式。

自制报告可以输出到显示屏或打印机上，输出到显示屏上的报告也包括图形在内。

有关报告的编排，详见在线帮助系统。

控制图报告

ChemStation 软件包括控制图功能，一旦安装和选定这种功能，用户可以跟踪每次运行方法时选定的化合物的参数，包括含量、响应因子、保留时间、峰面积。

有关定制和控制图报告详细的信息，参阅在线帮助。

工具及兼容性

概述

Agilent ChemStation 软件可按分析仪器协会 (AIA) 1.0 版 (1992) 中 ANDI (分析数据交换) 的色谱格式进行数据文件的输入 / 输出，相关层 (一) 支持数据输入 (样品信息和信号数据)，相关层 (二) 支持数据输出 (样品信息，信号数据及积分结果)。

关于 ChemStation 软件

ChemStation 软件包括各种命令及功能，这些命令及功能支持 Microsoft Windows 操作平台下的动态数据交换 (DDE) 标准，同 DDE 客户机和 DDE 服务器一样。命令设置包括建立及终止连接命令，双向传输信息命令和执行遥控功能命令。

ChemStation 软件还包括如下命令及功能，即支持 Microsoft 公司提出的开放数据库连接 (ODBC) 标准的命令及功能，扩展层一支持 ODBC 标准。详细信息可在 ChemStore 产品说明中找到。

用于 LC 和 CE 的 ChemStation 软件

用于 LC 的化学工作站 ChemStation 旧版本 (A. 01.00-A. 04.02) 中的方法，数据文件，光谱数据库及程序均可与新化学工作站软件相匹配。

ChemStation 软件含有文件转换功能，适用于 LC ChemStation (Pascal 系列) 液相色谱数据文件及光谱数据库，这些功能通过运行宏指令 Macro (见定制部分)，自动将色谱数据转换成新的 LC 格式输入新的 ChemStation。然而，应注意，只有 Windows 95 支持转换工具。

Pascal 及 DOS 间的数据转换可利用 3.5 英寸盘，串口连接或通过计算机网络完成。

HP 3365 化学工作站

HP 3365 ChemStation (DOS 系列) 中的方法，数据文件及序列必须用适当的输入功能转化并装入新的 ChemStation 中。转化后，方法及数据文件均与 ChemStation 软件兼容，输入的序列只可用于数据文件的重新处理。

ChemStation 软件的定制

通过强大的命令设置功能，用户可自行改变 ChemStation 软件。这些命令可以合并起来自动执行一个专门功能，这些合并命令称为宏指令。用户可根据自己的意愿，通过条件结构或循环结构来编写宏指令，进行 I/O 操作 (包括文件操作及用户影响)，指令及程式的定位，并可用 MS-DOS 或 Microsoft Windows 应用程序进行数据交换。

有关用户化的详细资料，可参见 *宏编程指南* 鉴定

ChemStation 还支持 Microsoft 的 ODBC 约定，包括建立和关闭数据库连接的命令，返回特定连接状态的命令，数据库表中增加一行及执行结构化查询语言 (SQL) 状态的命令等。

自动分析

ChemStation 可运行多方法的序列。

序列参数可由自动生成的文件来确定，或用顺序编号（最多 7 位数）的文件来确定。用户可选择运行完整分析的序列，也可选择只做数据分析的序列。可选择分析完毕或出现错误时的特定的关闭命令或用户制定的宏指令。

序列表建立在特定界面下，来设定样品瓶号，样品名称，分析方法，定量分析参数包括样品量，乘数及稀释因子，校正设定，平行进样次数等。用户可以对表中的某格或一行或几行进行复制、剪贴从而能快速高效地建立序列。

在序列表中也对样品种类加以说明，如未知样，标样或对照样品等。不同的样品类型决定了不同的数据处理方式：

- 对未知样品，根据设好的方法进行数据处理并报告结果，
- 标样，按下设方法，就可用于再校准定量成份，
- 控制样品按方法的设定而控制某组份的量，当其结果超出这一控制限时，序列分析将终止。

标样可设为简单，循环及（括弧）式。简单再校正意为在序列中设定一个标样就进行一次校正；循环再校正为进行一系列未知样分析时，每隔一定间隔将重新校正一次；在插入一系列未知样时，将分析两次校正设置。未知样的定量分析报告用两次校正的平均校正值进行计算。

部分序列功能可使用户了解程序执行的顺序，还可选择某样品进行重运行或重处理。得到重新处理的数据后，用户可确定是用原有样品定量计算的数据，还是用序列样品表中的新数据。

序列分析可暂停下来，以使用其它方法运行某一样品，然后再重新开始，而不会影响自动分析。该样品也可加到序列表中。

序列表和部分序列表都可打印。

有关详细资料，可见第 10 章“自动分析”及在线帮助系统。

优良实验室规范

ChemStation 是为符合国际认证和通用标准而设计的软件，具有许多特为用户在常规环境下操作则设定的功能。这些功能涉及整个方法的说明及检验其是否合乎需求，检测系统操作，并保证数据的可查性，数据的原始性及数据的质量。

发展历程

- 软件包文件中包括认证书 (Certificate of Validation)，以确保软件的不断发展过程和测试步骤作为改进过程中的一部分来执行，并记录在 ISO 9001 质量标准中。它与现场再认证协议书一起包括在 *Validation Binder ChemStation for LC* (LC 化学工作站确认证书) 中。

方法详述及应用

- 综合方法 — 完整的仪器和数据分析设定置于一处，方法中包含对各化合物的范围，在检测时，超出校正范围的定量计算结果将不被采用。
- 方法变化记录本会自动记录方法是如何变化及何时变化的。用户可在此变化记录中加入必要的解释。变化记录本将作为方法的一部分而自动贮存起来。为确保记录的客观性，可通过用户介入系统进行保护。变化记录本可显示及打印。
- 与数据分析定量部分中描述的一样，许多色谱及系统运行参数可以根据各个化合物来设定范围。符合参数范围的结果用于控制自动序列的执行，并在相应的分析报告上显示出来，如自动分析一章中所述。这将在相应的分析报告中说明。
- 系统运行或匹配性报告（见上述报告部分），可提供详细的分离质量分析。

关于 ChemStation 软件

ChemStation 可设为两个使用级别：管理者级和操作员级。管理者级可设置密码，可运行所有 ChemStation 的功能。而操作员级则只允许用户使用主要功能，只可按制定好的方法进行分析。操作员级一般用于常规实验室，以防止方法被改变而产生一种新方法。

方法的耐用性

- 序列摘要报告（参见第 22 页上的“数据分析—标准报告”）提供了检测方法耐用性手段。用户所选择的标准扩展格式报告是一种趋势图报告，可用于确定实际操作范围。在方法中这些范围可相互结，通过分析控制样品来保证按规定的方法进行操作。

系统操作

- ChemStation 的确证工具（标准软件的一部分）可自动检查安装的正确性及软件数据处理的正确操作，这些检查工作只要用原有数据与检测所得新数据进行比较即可。确证工具可使用户确定自己的数据文件所用的检测方法。

数据的可追踪性，原始性及质量

Run-time 记录本可提供整个系统的运行情况记录，并可以记录各种不正常的事件（如错误或某次运行中发生的参数变化），以及每次分析前后的仪器状态。此记录会与相关数据文件一起保存。

数据可与色谱图一起显示，由此显示分析中仪器的实际运行条件，并在最终报告上显示出来。这些数据可与色谱图一起显示，由此显示分析中仪器的实际运行条件，并在最终报告上显示出来。

与数据文件一起贮存的方法，可记录实际分析时所用的方法并可重新建立所报告的数据，所有分析步骤完成后，方法被贮存。

所有报告均标有时间及页码（共 y 页中的第 x 页形式）。用户可选择从简单摘要报告到完整报告中的任何形式（见上述报告部分）。

GLP Save 记录文件（方法构成中的一部分），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，积分及定量计算结果，报告数据及运行记录等都存入核查总结保护的二进制件中，这种文件是不可编辑的二进制格式文件，因而可确保结果的原始性。这种文件还包括修正方案，用来说明数据是否需重新处理。

控制样品的类型在序列表中定义，并可用控制样品自动检测无人照管时的仪器运行性能。当结果超出用户许可范围时，仪器将停止自动运行。

仪器控制

另购一些仪器模块即可对不同技术参数的多种仪器进行控制，从而进一步扩展 ChemStations 的仪器控制能力。有关详细资料，请参见其它 ChemStation 附件手册。

网络化

ChemStation 软件经测试，可与 Agilent Lan Manager 软件、Novell 网络、Microsoft Windows 95 和 Microsoft Windows NT 兼容。ChemStation 软件将与其他网络及计算机软件一起运行，并可与常用的 Microsoft Windows 操作程序相连。

这些网络可使 ChemStation 软件与其他实验室的计算机共享绘图仪、打印机等设备，也可共享数据文件及方法等信息。

客户 / 服务器

ChemStation 软件可安装在适当的网络服务系统上，并可装到用户 PC 机上。将 ChemStation 网络化以后，每个用户设定配置，可保证不同用户、不同技术都具有一个适当的操作环境。

LAN 控制功能

ChemStation 提供了 LAN 通讯方式，可以对 Agilent 6890 GC，Agilent 35900E A/D 控制模板及 Agilent 1100 系列 LC。进行控制和采集数据。你可以通过 LAN 方式将这些仪器连接于 ChemStation 上，从而很容易地对仪器进行监控。这种通讯方式可以允许化学工作站计算机放置在远离它所控制仪器的地方。

说明材料

说明材料包括下列各部分：

- ChemStation 软件的安装及学习，
- ChemStation 软件的使用，
- 软件工作原理，
- ChemStation 的用户化。

安装及学习

每套 ChemStation 软件都含有一系列的安装手册，包括 PC 硬件及软件的要求、仪器接口的安装、ChemStation 的安装及安装质量等各关键步骤。安装手册是针对所购机器而言，也包括调试、系统记录及系统维修装置等。

ChemStation 都有一套建立在软件中的教学指南。这套指南非常方便学习，在线地指导用户该如何实现某一功能。在该教学软件中，将每一分析工作分成几步进行，软件每步都可自动进行，使用户可按照这些步骤来进行练习。

软件使用说明

另有两本为用户准备的软件资料。

ChemStation 软件包括综合、Windows 形式、文本及分类帮助四部分。该系统对屏幕上显示的每一部分及其各种参数均有详细说明。这些说明可与相应的图形结合，也可复制到 Windows 的剪贴板上，这样就可与用户自己的说明材料结合起来。这些说明也可以直接打印出来。

在线帮助中的“How To”部分也包括各较复杂的特殊技术及普通色谱工作的检查项目，这样非经常使用的用户也能正确地设置所需系统。这些检查项目与详细的在线帮助信息直接相连。

说明材料

ChemStation 的工作原理说明

*了解您的化学工作站*一书介绍了软件操作及数据处理中的各种运算原理。

定制

想将 ChemStation 软件操作改为自己熟悉的软件，或想在其中建立新功能的用户，通过用编写宏指令，即可实现这两个目的。

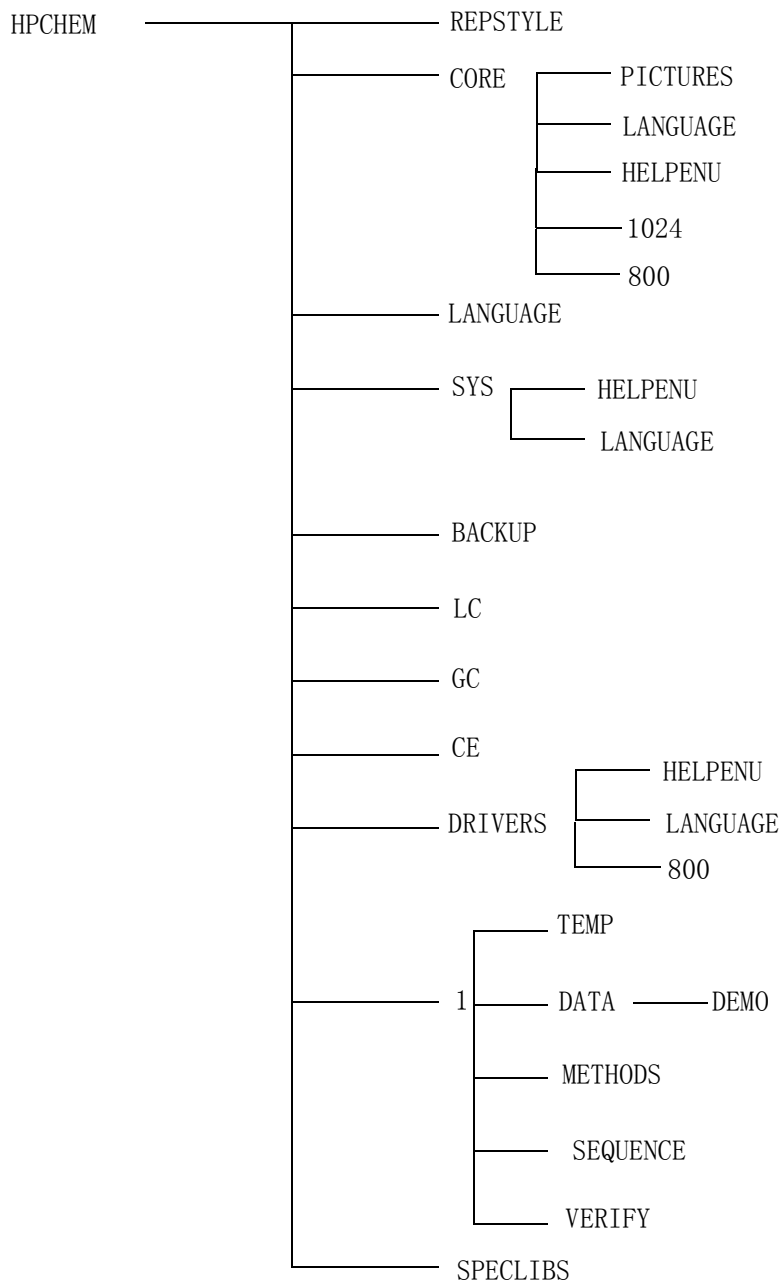
主要参考书为 *Macro Programming Guide* (宏编程序指南)，这本书中有各种功能举例，并有内部数据类型及结构说明。

直接从 ChemStation Help 菜单或 Show Command 对话框中得到的命令帮助文件，是程序的运行参数。它包括用指令解释句子或参数，这种指令可说明许多命令的使用方法。用户可将例子及命令句直接拷贝到用户的指令文件中。

ChemStation 软件目录结构

下面的例子可说明 ChemStation 软件目录结构，该结构包括所有仪器共用的一般目录及专用仪器所用的目录两部分。软件安装程序按仪器号码为各仪器在 ChemStation 目录下创建一个子目录（缺省子目录为 HPCHEM）。在这些子目录中，该仪器的数据，方法及程序都能自动贮存。

Agilent 化学工作站特性
ChemStation 软件目录结构



Agilent 化学工作站特性

ChemStation 软件目录结构

ChemStation 的子目录如下：

目录	内容
HPCHEM	此目录由配置及启动 Agilent ChemStation 软件的程序构成。必须是 PATH 的一种，此目录可用安装程序自动建立。
REPSTYLE	用于报告设计的报告模板。
CORE	所有色谱仪均可用的软件核心部分，即 ChemStation 的工作目录。
PICTURES	由 Agilent ChemStation 所需图形构成。
LANGUAGE	用于软件的专用语言代码。
1024 and 800	构成图形用户界面的初始化文件，不能修改。
SYS	由所有色谱仪共用的部分构成，\hpchem\sys 必须是用户 PATH 的一部分。安装程序会自动为用户设置。
HELPENU	相应软件部分的帮助文件（美国英语版）。
LANGUAGE	用于其他语言的专用软件。
BACKUP	安装过程中，原有文件的备份。
DRIVERS	由所连仪器的驱动器构成。
1	用于所装仪器（1-4），这一子目录由另 5 个子目录构成，即：DATA, METHODS, SEQUENCE, VERIFY, 及 TEMP.
DATA	由所有分析结果数据构成，若用户想用 Sample Information or Sequence Parameters 样品信息或序列参数对话框在磁盘上建立子目录时，数据库就可由多个子目录构成。结果目录用 .D 扩展名标记。有关数据文件结构的详细说明，参见第 58 页上的“数据文件”。
METHODS	由所有扩展名为 .M 的方法目录构成，有关详细说明，参见第 48 页上的“方法目录结构”。
SEQUENCE	由序列表构成，这些目录中的序列文件为 .S 扩展名。
VERIFY	由数据文件、方法及贮存于存储文件 (.REG) 中的数据处理结果等文件构成。这些文件执行 ChemStation 的校准程序（见帮助部分）。每次校准均使用一套数据、方法和存储文件。
TEMP	TEMP 子目录由临时工作文件及记录文件构成。如仪器 1 联机记录称为 INSTR1.LOG，非联机记录称为 INSTR1 — 2.LOG。

Agilent 化学工作站特性
ChemStation 软件目录结构

LC, GC, CE	仪器专用驱动代码，如 INI 文件，只有当装有这种类型的仪器时，才会出现该目录。
SPECLIBS	由光谱库构成（只用于 3D LC 系统、LC/MS 系统及 CE 系统的 Agilent ChemStations）。

Agilent 化学工作站特性
ChemStation 软件目录结构

方法

方法

本章内容如下：

- 什么是方法？
- 方法的构成部分
- 方法的状态
- 方法的建立
- 方法的编辑
- 方法目录结构
- 运行一个方法时会执行什么？

方法
什么是方法？

什么是方法？

方法中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前运行和后运行参数。

方法的构成部分

方法文件用字母及数字命名，文件名最多不超过 8 位，常用 .M 扩展名加以区别。与方法相关的内容以独立的方法文件形式，保存于方法（Methods）子目录中。

一个方法由四部分构成：

- 方法信息，
- 仪器控制，
- 数据分析，
- 运行时间表。

方法信息

这部分用于描述与方法相关的信息。

仪器控制

制定控制仪器或其各部件的参数。在液相色谱中，如流动相组成、流速、进样体积、检测器波长等参数，可控制泵、进样器及检测器。在气相色谱中，在气相色谱中，如进样口温度、进样口压力、填充柱的流量设定等各种参数，对仪器进行控制。

数据分析

确定数据分析过程的参数。

各种信号

确定信号及其用数据评价方面的性质。

方法

方法的构成部分

积分事件

定义色谱仪及电泳仪在某些指定保留 / 迁移时间内的积分事件，这些积分事件可改变积分方法。

峰的鉴别

定义色谱仪及电泳仪中与峰确认相关的数据分析参数。

峰的定量

定义影响定量计算的数据分析参数，该参数决定对应于每一个峰的样品组份的浓度和数量。

校正及再校正

定义影响校正及校正频率的数据分析参数。

报告

定义运行结束后打印的报告格式。

运行时间表

确定方法运行时应该执行方法中的哪些部分。

用户可用运行时间表进行如下工作：

- 采集、贮存、分析数据，并出报告，
- 仅执行方法中的部分内容，
- 采集、贮存数据，但不做该数据的分析，
- 对已获得的数据进行重新分析，
- 用自己的命令进行数据分析，进行前运行、后运行，
- 将分析结果贮存于 GLP 专用存储器中。

方法的状态

一个方法可有两种状态。

存贮的方法

这是一个贮存于计算机磁盘上的方法。存贮的方法名最多为 8 个字母，扩展名为 .M。

现行方法

当被保存的方法被从磁盘中调出时，即称为现行方法。内存中总会有一个现行方法。当 ChemStation 首次启动时，自动调出由 Agilent 提供的缺省方法。下列就是几个缺省方法：

- 液相色谱中是：DEF-LC.M
- 气相色谱中是：DEF-GC.M
- 毛细管电泳中是：DEF-CE.M

缺省方法被调至内存变为现行方法。同样可调用其它的方法以得到一个现行方法。上面所列的缺省方法使用增强型积分器算法。用户若想使用标准型积分器算法，需用下列文件建立方法：

- 液相色谱中是：DEFOLDLC.M
- 气相色谱中是：DEFOLDGC.M
- 毛细管电泳中是：DEFOLDCE.M

方法的建立

建立新方法，即是对现行方法进行修改然后以一个新名字贮存。请注意现行方法被修改时，只有将这些变化被存贮后，磁盘中的内容才会改变。

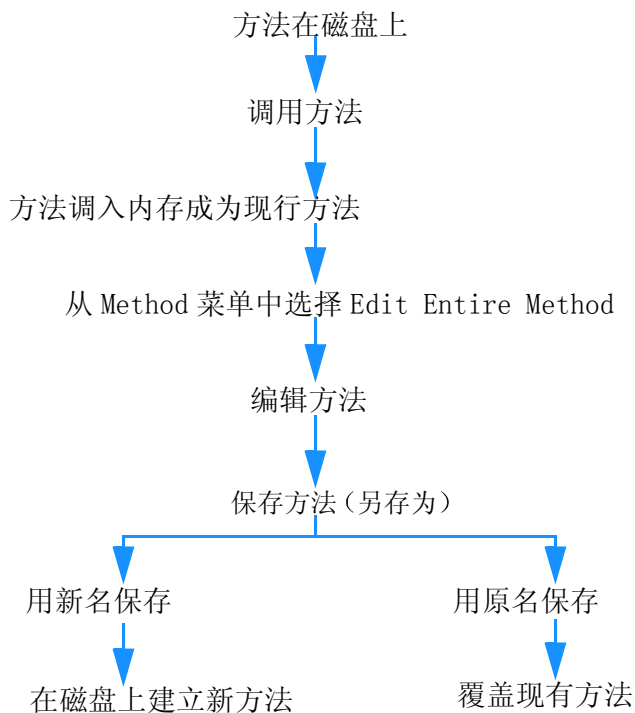
用户可选择如何建立方法。可建立一个方法来运进行分析的某一部分或全部分析工作。比如，用户可建立一个方法只做数据采集。当您想分析数据及生成报告时，可在此时再修改方法来进行这些数据分析工作。

注意

不可删除缺省方法 (DEF-LC.M, DEF-CE.M 或 DEF-GC.M)，这些方法文件是建立新方法时的模板。

方法的编辑

可用 Method 菜单中的 Edit Entire Method 项对已经存在的方法进行编辑。用户可在各方法对话框的提示下进行编辑并最终将编辑过的方法贮存起来。编辑过程如下：



方法中各部分的编辑

每个方法由五个部分组成，每部分均可分别进行编辑：
下列各项中有些涉及专用对话框，有些只作概括描述。

- *Method Information* 包括：
关于方法的文字性说明。

方法

方法的编辑

- *Instrument Control* 取决于仪器配置，可由几部分构成，如：
柱箱参数，
进样器参数，
检测器参数。
- *Data Analysis* 包括：
信号详情，
积分参数，
定量参数，
校正参数，
报告参数。
- *Run Time Checklist* 包括：
方法中要执行的部分。

方法目录结构

方法包括一系列贮存于方法目录中的文件。

METHOD 子目录包括所有扩展名为 .M 的方法子目录。

带 .MTH 扩展名的方法文件包括参数设置，它以 ASCII 码形式存在。INFO.MTH 文件包括方法控制参数。

含有仪器控制参数的方法文件的名字与分析装置相对应，如：

LC1090.MTH	包含 HP 1090 所需方法。
GC5890.MTH	包含 HP 5890 所需方法。
HPCE1.MTH	包含毛细管电泳仪所需方法。
DAD1.MTH	包含 HP 1090, HP 1050 或 HP 1040 二极管阵列检测器所需方法。
FLD1.MTH	包含 HP 1046 荧光检测器所需方法。
ECD1.MTH	包含 Agilent 1049 电化学检测器所需方法。
ADC1.MTH	包含 Agilent 35900 所需方法。若用两台相同的仪器，则方法文件可命名为 ADC1.MTH,
1050VWD	包含 HP 1050 各模块所需的方法，不同模块由最后三个字母来区分。如本例即是用于可变波长检测器的方法。
DAMETHOD.REG	用于数据评价。
LALS1.REG	包含 Agilent 1100 系列自动进样器参数。Agilent 1100 的其它模块所需方法文件用 lxxx1.reg 命名，xxx 为该模块名称缩写。

运行一个方法会执行什么？

当运行开始时，运行时间表对话框核对方法中的各个执行部分。

运行时间表有八个部分：

- 前运行命令或宏指令，
- 数据采集，
- 常规数据分析，
- 第二个信号的分析方法（仅对 GC 而言），
- 自定数据分析，
- 贮存 GLP 数据，
- 后运行命令或宏指令，
- 将方法拷贝与数据保存在一起。

运行某方法时，将执行 Run Time Checklist 对话框所规定的方法部分。

方法运行

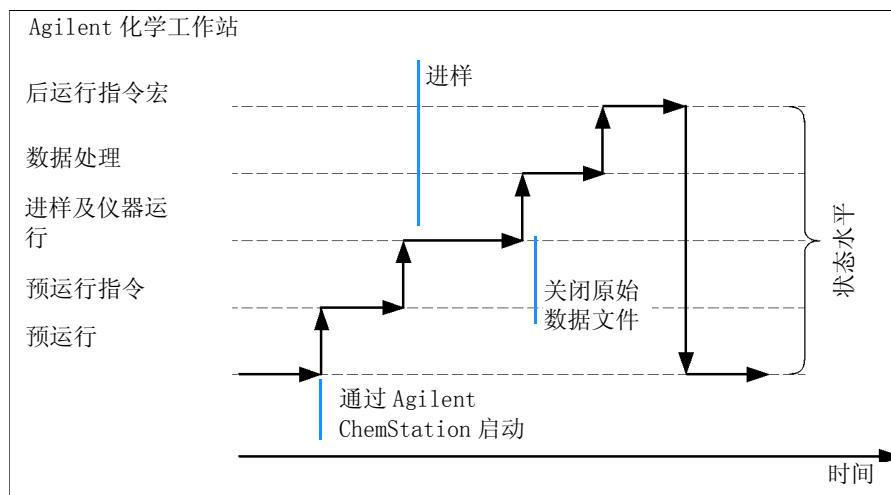
图 1 显示方法运行时，当我们选择了 Run Time Checklist 中的所有部分时 ChemStation 的状态。

方法

运行一个方法会执行什么？

图 1

方法运行



前运行命令或宏指令

若设定一个前运行命令或宏指令，则该指令会在分析开始前执行。这部分主要用于系统与其他软件相连时。

数据采集

- 所有参数设置成现行方法中的各初始条件。
- 若设定了进样程序，会从当前设定的样品瓶进样。
- 监测窗口显示分析的过程，包括色谱图或电泳图信息，或光谱数据。
- 采集数据并贮存于一数据文件中。

方法

运行一个方法会执行什么？

数据分析

停止时间一到，即结束分析，所有原始数据都贮存在计算机硬盘中。数据贮存后，软件的数据分析部分开始工作。

积分

- 信号中的色谱图 / 电泳图按 Integration Events 对话框中的设置积分。
- 确定峰的起点，峰顶，保留 / 迁移时间及峰的终点。
- 划出基线，以确定峰高及峰面积。
- 积分结果制成 Integration Results 表。

峰的确定及定量计算

- 利用保留 / 迁移时间，软件对照校正表中的已知组份来鉴别峰。
- 利用峰高，峰面积，通过校正表中的校正参数，软件计算每一检测组分的含量。

光谱库检索（仅用于 LC 3D 系统、LC/MS 系统及 CE 系统的 ChemStations）

光谱库可自动对所有可能具有紫外可见光谱的峰进行检索，并根据紫外可见光谱来鉴别样品组分。详细内容，请见 *Understanding Your Spectral Module*。

峰纯度的检测（仅用于 LC 3D 系统、LC/MS 系统及 CE 系统的 ChemStations）

对具有紫外可见光谱的峰，可以计算峰的纯度因子并将此因子贮存贮起来。若在设定自动谱库检索时选上了 Check Purity 框，或选择了某适当的报告形式，则峰纯度的自动检测就会作为方法的一部分而在分析结束前执行。详细内容，请见 *Understanding Your Spectral Module*。

打印报告

运行中对组分进行了定性及定量分析后就后产生报告。

自定数据分析

自定的数据分析可使用户用自己的指令来评价分析数据。

贮存 GLP 数据

将 GLPSave. Reg 与数据分析方法一起贮存在默认的数据文件子目录中。这一功能是为验证分析的质量而设计的。

方法

运行一个方法会执行什么？

GLPSave.Reg 二进制文件将下列信息存贮在不可编辑的、核查保护的记录文件中：

- 主要仪器设定值（可图视），
- 色谱或电泳谱信号，
- 积分结果，
- 定量结果，
- 数据分析方法，
- 记录本。

只有在运行时间表中选上了 Save GLP Data 项时，以上数据才会被保存。用户可在 ChemStation 软件数据分析菜单中查看 GLP 数据，但不可以更改。

后运行命令或宏指令

若设定了后运行命令或宏指令，则数据评价完成后将执行这些指令，例如，把数据拷贝到磁盘中作为备份。

将方法拷贝与数据保存在一起

当运行时间表中的 Data Acquisition 项被激活时，数据采集后，工作站会将拷贝现行方法，并将其与数据一起贮存到数据子目录下。

方法操作要点

当运行时间表 Run Time Checklist 中各项均被选择时，方法按下列流程执行：

- 1 前运行命令或宏指令
分析开始前完成某一任务。
- 2 数据采集
执行进样器程序
进样
采集原始数据
贮存数据
- 3 将方法拷贝与数据一起保存
- 4 数据分析（处理数据）
调出数据文件
对数据进行积分
确认峰并定量
如可能，检索光谱库
如可能，检查峰的纯度
打印报告
- 5 自定数据分析
执行自定义的宏命令。
- 6 贮存 GLP 数据
贮存二进制存储器数据于 GLPSave.Reg 中。
- 7 后运行命令或宏指令
分析完成后进行某项工作，例如，建立一个自定的报告。

方法
方法操作要点

数据采集

数据采集

本章内容如下：

- 什么是数据采集？
- 数据文件
- 目录结构
- 在线监视
- 记录栏
- 系统状态
- 系统图

什么是数据采集？

在采集数据的过程中，分析仪器采集的信号在检测器中由模拟信号转变为数字信号。数字信号被传送到化学工作站中，并保存到数据文件里。

数据文件

一个数据文件实际上是由一组文件组成的一个子目录，保存在 DATA 目录中，使用 “.D” 作为其扩展名，目录中的所有文件命名遵循一定规律。

文件名	说明
*.CH	色谱 / 电泳谱的信号数据文件。该文件名由部件或检测器的类型，部件号及信号或通道标识所组成。例如，ADC1A.CH 中，ADC 为部件类型，1 为部件号，A 为信号标识符，.CH 为色谱图的扩展名。
*.UV	紫外光谱的数据文件，文件名由检测器类型及设备号组成（仅用于二极管阵列检测器及荧光检测器）。
REPORT.TXT	相同信号数据文件的报告数据文件。文件名由检测器类型，设备号及信号或通道标识组成，如 ADC1A.TXT。
SAMPLE.MAC	样品信息指令。
RUN.LOG	运行过程中产生的原始记录。记录本保存分析的完整记录。所有发生的错误信息及 ChemStation 的重要状态的变化均记录在此。
LCDIAG.REG	仅用于液相色谱。包含仪器曲线（梯度，温度，压力等），进样体积及有关溶剂的说明。
ACQRES.REG	有关柱子的信息。对 GC 来说，还包括进样体积。
GLPSAVE.REG	当选定 “Save GLP Data” 时，为数据文件的一部分。

方法可以与结果文件一起贮存。这种情况下，方法目录以子目录的形式贮存在数据文件目录中。

在线监视

在线监视有两种类型，即在线信号监视和在线光谱监视。

在线信号监视

在线信号监测允许用户监测多种信号，若有相应的仪器支持，则该仪器的状态图也可在同一窗口中看到。用户可以很方便地选择所需信号来观察，并可调节时间轴和吸收轴。能使用这种功能的检测器还会有一个平衡键。

若用户想在消息行里读到绝对的信号响应值，可移动十字光标。

在线光谱监视

只有带谱图评价软件的化学工作站才会有在线光谱监视。它可显示吸光值与波长的函数关系，用户既可调节所显示的波长范围，又可调节吸收值轴的坐标。

记录本

记录本显示分析系统产生的信息，这些信息可以是来自部件的错误信息、系统信息或活动信息。不管信息是否显示，记录本均作记录。想得到记录本中某一事件的更多信息，只需在相应行上双击，即可显示相关内容的说明。

状态信息

ChemStation 的状态

ChemStation Status 窗显示 ChemStation 软件的即时状态。

在进行分析时：

- ChemStation Status 窗的第一行显示分析中的运行状况，
- Status 窗的第二行显示现行方法的状态，
- 原始数据文件名与实际运行时间（分）一起显示在第三行上（对 GC 而言，前后进样器文件也显示在第三行）。

Instrument Status 窗提供有关仪器部件及检测器的状态信息，这些信息表明相应的各组分及现行条件，如压力，梯度，流速等数据。

状态栏

ChemStation 中 Method and Run Control 画面中的用户图形界面部分由工具栏和状态栏组成。状态栏包括系统状态和目前调用的方法和序列等信息。如果被调出后又被修改，将会有红色三角标志。对 LC 中的 Agilent 1100 系列部件而言，有一个黄色的 EMF 符号提醒用户某些消耗品（如灯）的使用已超过设定的使用极限。

系统图

若控制的分析仪器（如 LC 中的 Agilent 1100 系列部件，或 Agilent 6890 系列 GC）已做好了配置，则可显示 ChemStation 系统图。这样可使用户很快地浏览系统状态。从 Method and Run Control 画面中的 View 菜单里选择 System Diagram 来显示系统图。这是 ChemStation 系统的图形化表示。每一部件均用图标来表示，并用下列各种颜色表示所显示的现行状态。

颜色	状态
灰	未被激活或关闭
黄	未准备好
绿	已准备好
蓝	运行中
红	出错

数据采集

状态信息

另外，还可显示实际参数设置表，除可浏览状态外，系统图还可使用户直接进入系统每一部件的设置参数的对话框。

有关系统图的详细信息，可参阅在线帮助中的有关仪器部分。

 积分

积分

本章内容如下：

- 什么是积分？
- 积分的功能
- ChemStation 的积分器算法

积分

什么是积分？

什么是积分？

积分即是在信号中确认峰并计算其大小。

积分对下列各步是必不可少的：

- 定量计算，
- 峰纯度计算（仅用于 LC 3D 及 CE 系统的 ChemStation），
- 光谱库检索（仅用于 LC 3D 及 CE 系统的 ChemStation）。

积分的功能

当对信号进行积分时，软件：

- 辨别每一峰的起始及终止时间，并用 “|” 符号标记这些点，
- 寻找每一峰的峰顶点，确定保留时间 / 迁移时间，
- 建立基线，
- 计算峰面积，峰高及峰宽。

这一过程由积分事件参数控制。

ChemStation 的积分器算法

ChemStation 软件包括两种积分器算法。早些版本的 ChemStation 软件中使用的是标准积分器算法，大多数其它安捷伦科技分析数据评价软件中也使用此算法。增强型积分器算法是一个最新版本，目的在于提高耐用性，可靠性且使用方便。在该版软件中，我们建议对已经认证的方法仍使用传统的算法，而对于新方法，可用新的算法。

标准积分器算法简史

80 年代，标准积分器算法在 HP 3350 实验室数据系统中推出，后又引入 HP 3365 ChemStation 系统，最终进到 ChemStation 中。

标准积分器算法是为处理各种分析应用工作而设计的，只需用户最少程度的优化操作。

随着分析应用工作的发展，人们认识到仅一个标准积分器不可能适用于优化 90 年代所有的工作，而发挥软件最好性能。

兼容性

对于那些已在标准积分器中制定了方法文件的用户，或目前不想改用增强积分器的用户，Agilent 仍会继续提供标准积分器。在标准积分器中采集的数据文件或其重新分析，现可在任一种积分器中使用。

增强型积分器算法介绍

安捷伦将增强型积分仪作为对大量使用标准积分仪的用户建议的反馈形式，他们知道这种积分仪对提高性能有用。我们同样知道具有不同功能的积分器算法，可有效地对现在和未来的分析技术进行处理。

普通积分器功能

两种积分器算法均具有下列主要功能：

- 用于设置初始化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图相对应的积分事件表功能，
- 积分事件相互作用的确定，以使用户图形化地选择事件发生的时间，
- 色谱或电泳谱的人工图形积分或棒式积分，均需人工操作（这些事件也可编在方法中，成为自动操作的一部分），
- 显示并打印积分结果，
- 可对至少含 1000 个峰的色谱图进行积分。

两种积分器算法均包括下列命令：

- 确定积分器参数，以建立或修改基本积分器的设置，如最小峰面积，峰宽及阈值（去除噪音峰的参数），
- 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，峰尾处拟合基线，
- 面积总量控制，
- 负峰识别，
- 切线斜滑过程，包括确认溶剂峰的命令，
- 积分器控制命令，确定积分操作的保留时间范围。

增强型积分器增加的功能

与标准积分器相比，增强型积分器增加了下列功能：

- 从方法及数据文件中确定最佳基线使用的参数，
- 增加了初始化参数，可通过初始化峰高参数，来除去噪音所产生的峰，
- 在噪音信号更好的峰处理，
- 利用曲率或曲度计算确定肩峰，
- 扩大切线斜滑计算的选择范围，包括直线，指数，及将指数转为直线的计算，
- 为了更好地执行由 DAD 光谱构成的 DAD LC 数据文件，增加了非等距离数值点取样，
- 使用简便—新积分器算法具有新的用户图形界面，针对重要的信息设有工具栏。

积分

ChemStation 的积分器算法

有关两种积分器算法的详细信息，可见第 5 章 “标准积分器算法” 和第 6 章 “增强型积分器算法”。

积分

ChemStation 的积分器算法

标准积分器算法

标准积分器算法

本章内容如下：

- 标准积分器算法
- 积分事件
- 积分方法
- 自动积分
- 积分
- 手动积分

标准积分器算法

早期的 ChemStation 软件中有 Agilent 标准积分器算法，在绝大多数其它安捷伦科技分析数据处理软件中，都有这种标准积分器算法。本章介绍 Agilent 标准积分器算法是如何运行的。

当信号被积分时，标准积分器算法如下：

- 辨别每一峰的起始及终止时间，并用 “|” 符号标记这些点，
- 寻找每一峰的峰顶点，确定保留时间 / 迁移时间，
- 建立基线，
- 计算峰面积，峰高及峰宽。

这一过程由积分事件参数控制，其中最重要的两个事件是阈值和峰宽。ChemStation 允许用户设置各种事件的初始值，这些值在信号开始时有效。一般情况下，我们只需用这些初始值就可得到好的积分结果，若想对这些事件进行时间编程，则需用 ChemStation 时间编程项。有关详细内容，参见第 87 页上的 “积分事件”。

如何进行积分？

积分过程如下：

- 峰的识别（确定特征点）
- 建立基线
- 计算峰面积

峰的识别

积分的第一步即为峰的识别，峰的识别过程如下：

- 寻找峰的起始点，
- 确定峰顶点，
- 寻找峰的结束点。

独立峰的积分

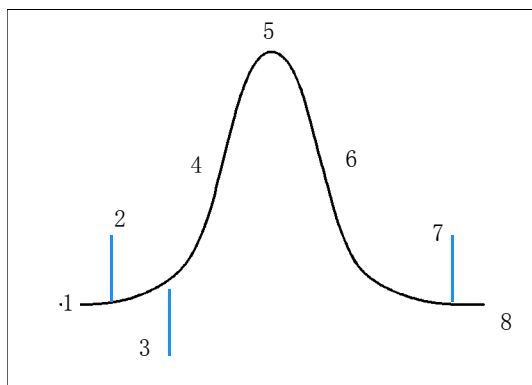
积分器测数字信号的数据时，假设信号第一点落在基线上。当积分器测数据时，积分器计算与初始峰宽相同时间内的移动平均值，并将该平均值称为基线，这一过程一直进行，直到曲率值低于通过阈值计算出的一个固定值为止。若曲率值大于该固定值，则峰可能刚开始，若一直如此，积分器将判断出此时正位于峰的上升坡面上。结束上述过程后，积分器回到基线跟踪方式。

正峰的寻找过程如下，见图 2。

- 1 斜率及曲率均在限定值内：基线跟踪。
- 2 斜率及曲率超出限定值：可能是峰。
- 3 斜率持续超出限定值：峰识别。
- 4 曲率变负：前拐点。
- 5 斜率变负：峰顶点。
- 6 曲率变正：后拐点。
- 7 斜率及曲率均在限定值内：峰将结束。
- 8 斜率及曲率均保持在限定值内：峰结束，基线跟踪。

图 2

峰的特征点



步骤 3, 5 和 8 确定特征点：依次为峰起点，峰顶点，峰止点。

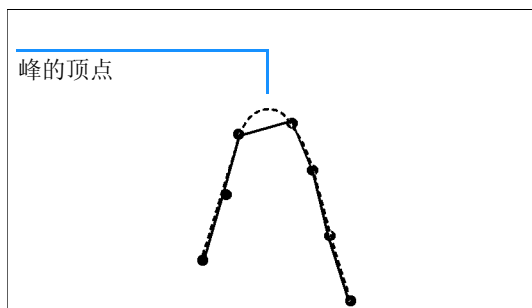
如果半峰高处的峰宽符合积分事件中的 Peak Width 选项所设置的限定值，则该峰即为所需。详见第 87 页上的“峰宽”。

确定峰顶点

峰顶点处的斜率由正向负变化，为计算保留 / 迁移时间及峰高，积分器取出最高数值点及其另一侧的点，将这些点代入二次方程中，解此二次方程即可得出最高点。

图 3

确定峰顶点



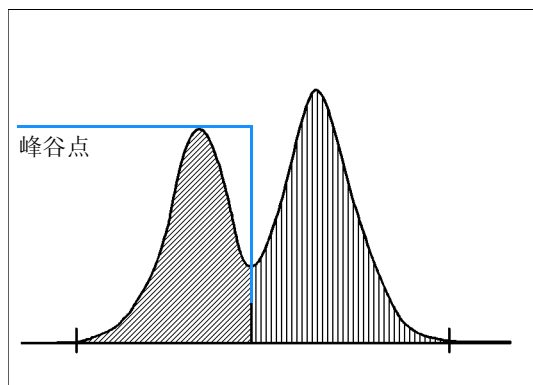
未完全分开峰的积分

有时两峰有重叠则两峰间没有基线，在基线—峰谷 (BV) 及峰谷—基线 (VB) 峰的情况下，积分器用 “|” 在两峰的峰谷处将重叠峰分开，积分找到第一个峰的起始点并开始面积积分，直到遇到峰谷。在峰谷处，第一峰的面积积分结束，开始积第二峰的面积，到第二峰结束。

有关峰分离代码的详细说明，参见第 98 页上的 “峰的分离代码”。

图 4

重叠峰

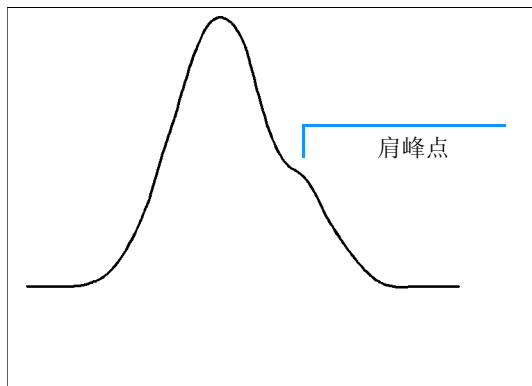


肩峰的积分

肩峰是一个大峰的上升沿或下降沿上的未成形峰，从某种意义上说，是负斜率后紧跟正斜率时，不存在的峰谷。

图 5

肩峰



肩峰当出现最大负曲率时，报告出肩峰，主峰的面积包含了肩峰面积。

基线的建立

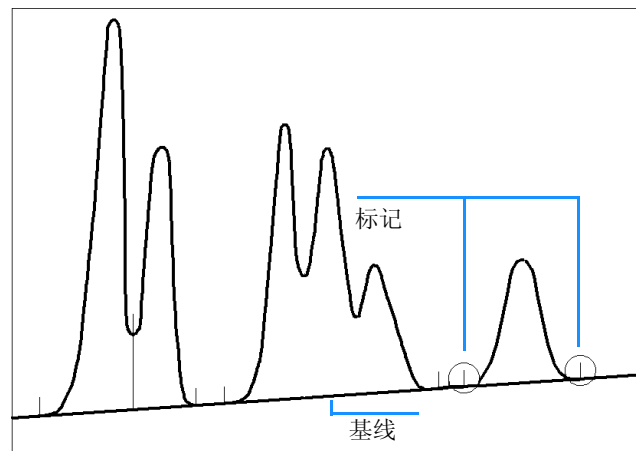
峰识别以后，必须建立基线以确定峰的最终面积。基线根据信号的变化来建立。

积分器按照下列两者间的一系列直线建立基线：

- 运行开始时的信号水平，
- 标记（标明峰的起止点），
- 运行结束时的信号水平；即为最后基线水平延伸线上的终止点。

图 6

缺省基线的建立



峰分离代码

在报告中，每个峰用两个字母组成的符号来表示基线的划法，如果存在第三个字母，它应该提供峰类型的信息。这些代码与列表结果一起，列于“Type”栏中。第一个字母表示峰起始基线，第二个字母表示结束基线（分离代码）。所有在化学工作站报告中的代码按字母顺序如下：

A	峰的积分终止。
B	峰在基线上开始或结束。
H	峰在水平基线上开始或结束。
N	这是一个负峰。
P	峰开始或结束于基线贯穿点。
S	积分器认为该峰为溶剂峰。
T	峰开始或结束于切线斜滑点。
V	在谷点线处，峰开始或结束。
+	峰作为加和峰的一部分。
-	峰为负峰，在基线下。

如果使用手动积分，其它一些符号为：

M	峰由手动积分。
F	峰被强制手动积分。如果该峰出现在手动积分峰之前，并且由于手动积分而改变了峰的末端，这个峰归为强制峰。
R	手动积分已影响了溶剂峰，如溶剂峰被重新计算做切线斜滑。

如果肩峰检测为 ON，并检测到肩峰，在 Type 栏中写出四个字母的符号：

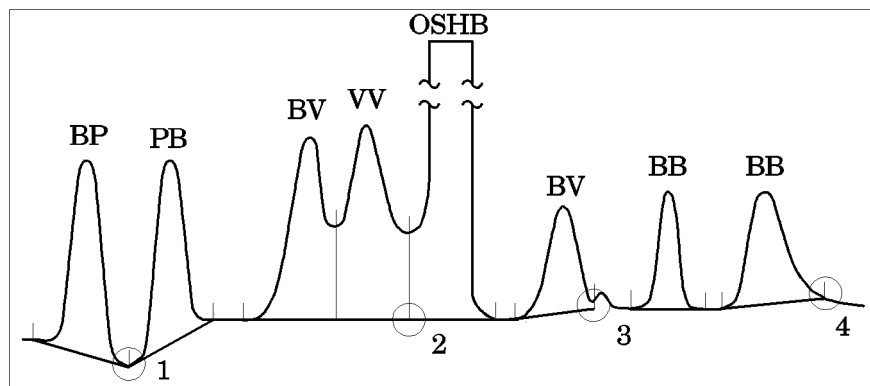
FSHO	在峰的上升沿检测到肩峰。
RSO	在峰的下降沿检测到肩峰。

修正基线的建立

在某些条件下，积分器将修正基线，以包括下列规则确定的点，如图 7 所示。

图 7

修正基线的建立



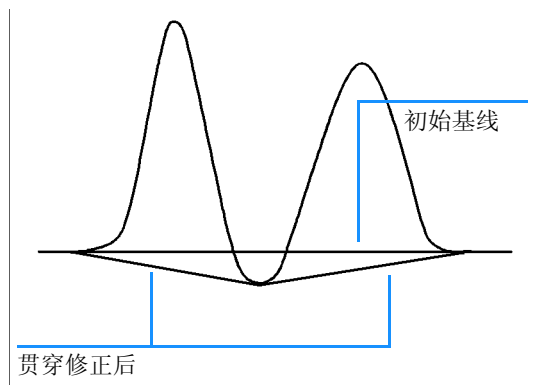
- 如果有一个峰穿过了基线 (BP 和 PB)，基线仍将通过峰的最低点。如图 7 的点 1。
- 如果用切线撇去确定的溶剂峰不在基线上开始，那么基线也通过某点（见图 7 的点 2），它为从最近确定的基线点水平延伸到溶剂峰的开始处。过载溶剂水平基线 (OSHB) 指信号超过了检测器线性范围。
- 如果一个峰在明显的峰谷处结束，并且下一个峰低于所设置的面积排除值，则基线从该峰的开始处延伸到下一个真实基线点（见图 7 点 3）。如果一个峰以相似的方式开始，则同样如此。
- 为了改进拖尾峰的处理，超过向上或向下的斜率标准的时间被记录下来，并且在确认该峰结束之前，在该峰的结束处加上该时间的 1/4。（如图 7 的点 4）。

基线贯穿

当信号低于建立的基线时，称为基线贯穿。如果发生基线贯穿，则会重画部分基线。

图 8

基线贯穿



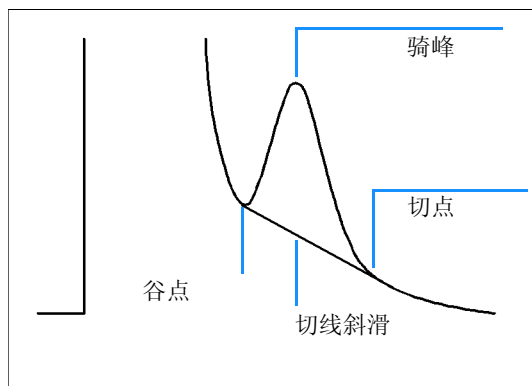
切线斜滑

切线斜滑是对建立在溶剂峰下降沿上的峰的一种基线建立形式。

积分器通过计算在溶剂峰的骑峰之前的峰谷到溶剂峰的骑峰之后的切点之间画一条切线，在切点处检测器的信号斜率等于切线的斜率。

图 9

切线斜滑



峰面积测量

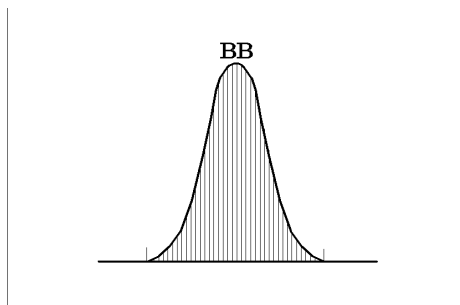
峰积分的最后一步是确定峰的最终面积。

积分器计算面积方法如下：

- 对基线到基线 (BB) 的峰，面积为在两个 “|” 标记之间的基线以上的面积，

图 10

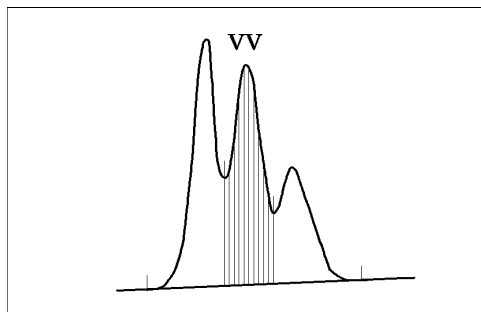
基线到基线的峰面积测量



- 对峰谷到峰谷的峰 (VV)，面积为从 “|” 标记开始的，用垂直向下的线分开的基线之上的面积。

图 11

峰谷到峰谷的峰面积测量



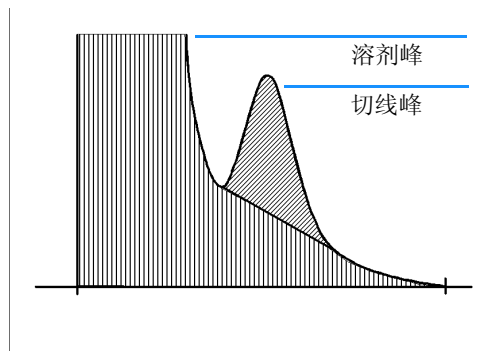
峰面积测量

- 对切线峰 (T)，其面积为在确定的基线上的面积。
- 对溶剂峰 (S)，其面积为最后建立的基线点的水平延伸线以上部分，及切线峰 (T) 重定的基线以下部分间的面积。溶剂峰可能上升得太慢而难以确认，或者在运行中有一组较好的峰，作为带骑峰的溶剂峰来处理。通常包括一组重叠峰，该重叠峰中的第一个峰要比其他的峰大得多，简单的下线处理可能夸大最近的峰，因为这些峰通常被设定在第一个峰的尾部。通过强制第一个峰为溶剂峰，将该组中其它处于尾部的峰忽略。

尽管溶剂峰不能应用于 CE 仪器中，但在用于 CE 系统的 ChemStation 中，仍然可能出现用于大峰的标记。

图 12

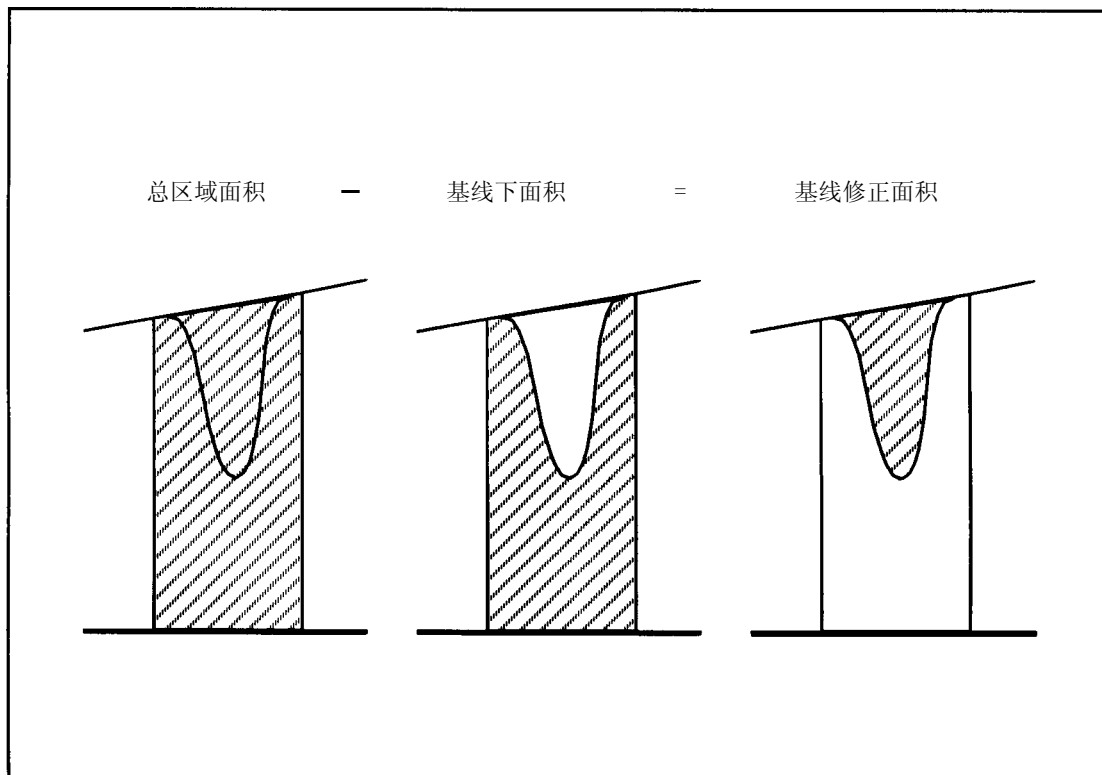
切线峰和溶剂峰的面积测量



- 在基线下的负峰，有如图 13 所示的正面积。

图 13

负峰的面积测量



积分事件

有四个初始积分事件和 19 个定时积分事件，许多事件为开与关，或开始与停止对。

初始事件

初始峰宽	设定该峰半高处的初始峰宽。
初始阈值	设定用于最小峰高的最小信号高度值。
初始最小峰面积	设定在该面积值以下的峰将被去除。
肩峰的检测	打开 (on) 或关掉 (off) 肩峰检测。

峰宽

标准积分器用下列公式计算峰宽： W (参加图 14)：

$$W = 0.3 (t_2 + t_3) + 0.7 \frac{A}{H}$$

其中：

t_i = 时间拐点

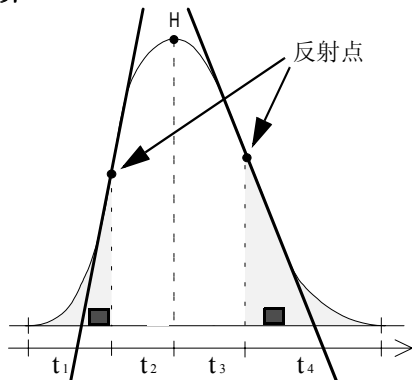
A = 峰面积

H = 峰高

它与高斯峰的半高处的峰宽相同。 $t_2 + t_3$ 和 A/H 如果峰有点拖尾，将有比半高峰宽大些的峰宽，所以在计算理论塔板数时，将低估拖尾峰的塔板数。但是，积分器将在峰严重重叠时，继续给出可接受的峰宽值。

图 14

峰宽计算



峰宽的设定控制了积分器区分峰与噪音，使用半高处峰的时间宽度（分），对想要的单峰选择一个合适的峰宽。

为了很好地使用峰宽，最好选择既可防止将噪声确定为峰，又不会歪曲信号信息的设定，如果所选的峰宽太低，可能将噪声确定为峰。

初始峰宽应是最窄峰的峰宽，通常在恒流 / 恒温运行中，峰宽随着运行而加宽，在这种情况下，需要在运行时改变 Integration Events 对话框来适应变化的峰宽。当较宽峰和较窄峰相混合时，也会出现这种情况。可通过 Integration Events 对话框中的峰宽事件，对不同峰的峰宽进行时间编程。

在积分过程中峰宽可随峰的确认为自动更新，更新值如下计算：

$$0.75 \times \text{原有峰宽} + 0.25 \times \text{当前峰宽}$$

更新值限定在 25% 的变化范围内，如果在积分过程中使用了时间积分事件，则自动峰宽调整将无效。

峰宽范围

峰宽范围是指在该峰宽范围内，峰才能被检测到。如果峰的峰宽大于或小于峰宽范围，将无法检测到该峰，见图 15。峰宽范围的大小取决于信号的信噪比，若有好的信噪比，如 100: 1 或以上，那么峰宽范围的下限约为规定峰宽值的 1/3，上限约为规定峰宽值的 3 倍。若信噪比较差，如 5: 1，那么峰宽范围将降为规定峰宽的 90 % 到 110 %

阈值

阈值为积分设定了噪声去除值。

阈值为积分设定了最小信号高度值，例如，积分仪将忽略高度比阈值小的峰。阈值设置的越高，作为峰的起始点的数据点离基线的距离也越大。

标准积分器算法

积分事件

阈值用下列公式计算：

$$\text{阈值} = c2^{n-6}$$

其中：

c 取决于检测器的常数

n 阈值

阈值基于 -20 至 25 的相对范围内，下表说明了阈值设定与 ChemStation 可用的检测器 mAU 的关系。检测器有 HP 1090 二极管阵列检测器，Agilent CE 二极管阵列检测器，HP 1046 荧光检测器，HP 1050 二极管阵列检测器，HP 1050 系列可变波长检测器和 HP 1050 系列多波长检测器，相同的阈值用于 Agilent 35900C/D/E 双通道接口（模数转换器），单位为 mV。

表 1

LC 检测器阈值

阈值设定	LC 检测器 (mAU) DCI (mV)
-7	0.03125
-6	0.0625
-5	0.125
-4	0.25
-3	0.5
-2	1
-1	2
0	4
1	8
2	16
3	31
4	62
5	125
6	250
7	500
8	1000

阈值不能用来去除峰高接近最小目的峰的峰。建议用最小峰面积事件，来去除小峰。

积分事件

最小峰面积

最小峰面积用最终面积设定峰的排除值，任何小于最小面积的峰将不被记录。

肩峰检测

当肩峰检测开始时，积分器使用能确认肩峰的增强型峰积分器算法。

改变阈值和峰宽

在积分过程中，峰宽和阈值都是非常重要的，通过改变这两个值，用户可得到不同的结果。

- 在高噪声环境下，若必须对相对重要的组份进行检测和定量，则需要提高阈值与峰宽。提高峰宽可提高信号的过滤，提高阈值可保证去除随机噪声。
- 在检测和定量高度接近噪声水平的痕量组份时，降低阈值和峰高是有用的。降低峰宽可以降低信号的过滤，而降低阈值可确保不去除不够高的小峰。
- 当一组峰的峰宽差距较大，且必须不改变峰宽而对宽峰和窄峰进行检测和定量时，峰宽应针对窄峰设定，而阈值应降低以保证宽峰仍能被检测到。

自定义积分

针对用户自己的信号，通过改变峰宽、阈值和最小峰面积，来定义用户自己的积分方法，通常很有用。

图 15 显示了含有 5 个峰信号积分时，阈值、峰宽、最小峰面积的影响。

图 15

使用初始事件

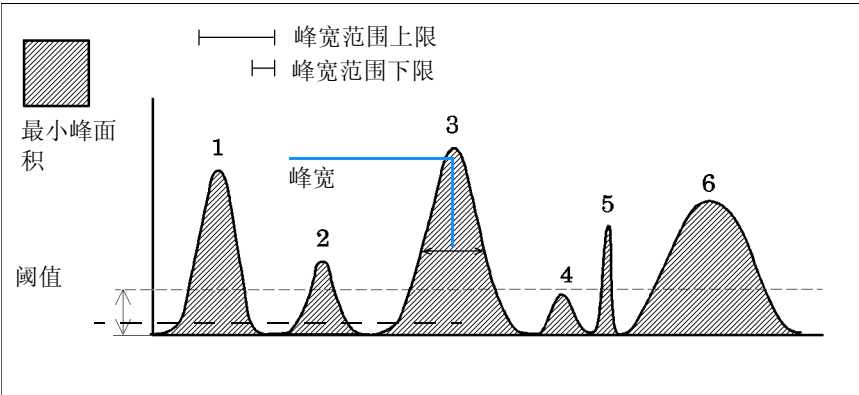


表 2

阈值					
峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6
110	50	200	32	30	241

只有同时满足以上三个积分事件的条件后，才会对峰积分。使用峰 3 的峰宽时，显示出的最小峰面积和阈值中，只积分峰 1 和峰 3。

表 3

阈值						
积分事件	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6
阈值	以上	以上	以上	以下	以上	以上
峰宽范围	以内	以内	以内	以内	以下	以上
最小峰面积	以上	以下	以上	以下	以下	以上
积分的峰	是	否	是	否	否	否

峰 1 满足所有 3 个积分事件的条件，故积分。

峰 2 面积在设定的最小峰面积以下，故不积分。

峰 3 满足所有 3 个积分事件的条件，故积分。

峰 4 峰宽在设定阈值以下，故不积分。

标准积分器算法

积分事件

峰 5 峰宽低于峰宽范围的下限，故不积分。

峰 6 峰宽超过峰宽范围的上限，故不积分。

时间事件

在缺省基线建立得不合适时，用户可以使用时间积分事件，自己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。有关积分时间详细说明，参见 *在线帮助*。

积分事件表

通过设定方法采集到的每个信号（色谱或电泳谱）都可能建有自己的信号积分事件表。只有用户特别设定以下之一，才会使用这些表。

- 选定表，并在积分事件对话框中定义事件
- 选择对每个信号事件优化的自动积分

如果不用自己的信号事件表，所有的信号将使用缺省的积分事件表。

积分方法

ChemStation 提供以下几种积分方法：

- 自动积分
- 积分
- 手动积分

自动积分

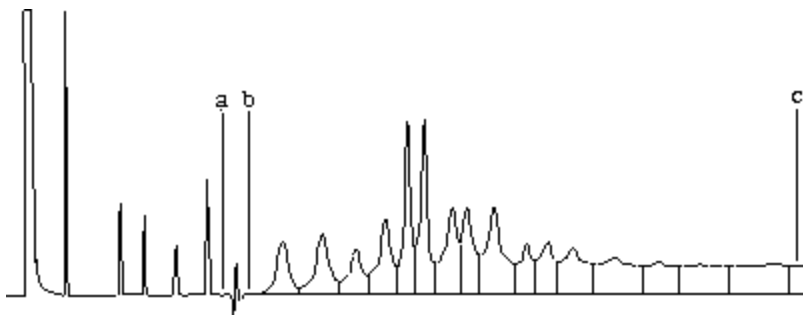
自动积分检测色谱图起、止区域，估计噪音并设定阈值和最小峰面积的初始值同时自动积分也设定一个峰宽的临时值，将最小峰面积设为零，做一个尝试积分。

尝试积分中若得不到峰，调整参数重新尝试积分，该过程可能会重复数次。对于来回自动积分的色谱图，自动积分将综合考虑最早发现的峰的峰宽值来设定一初始峰宽。

局限性

自动积分对大部份色谱图的积分或初步方法开发来说是一个很有用的起点。但是，自动积分不能作为好的样品制备和色谱技术的良好方法。

自动积分确定运行**初始时间**的值，它限制自动积分处理在色谱图中出现非正常情况的能力。



自动积分在处理被干扰的色谱图或运行初和运行尾的峰方面不太理想。

这些干扰包括：

- 峰反转
- 基线抖动或漂移（数值或信号转变）
- 运行末尾基线升高（柱流失）

当单纯使用自动积分无法得到满意结果时，可使用编程积分事件。这样的色谱中，可使用以下时间积分事件表：

积分器关闭

标准积分器算法

自动积分

积分器开启，在所有峰谷划基线
设置基线

时间积分事件表可改变测定参数。

积分

根据在积分事件表中的值，对信号进行积分。用户可使用该功能，通过改变积分事件来调整积分结果，并对信号进行再积分。

自动积分和积分都提供积分结果。但是，自动积分自动计算初始的阈值事件和峰宽事件，而 Edit Intergration 事件功能允许用户设置这些积分事件或使用缺省值。

手动积分

这种积分允许用户对选定的峰或峰组合进行积分。在手动积分的特定范围内，忽略了除初始最小峰面积以外的其它 ChemStation 事件积分。

手动积分允许用户确定峰的开始和结束点，并在定量和报告中包含再计算的面积。在报告中手动积分的峰用峰的分符号 M 加以说明。

Manual Integration 提供以下性能：

Draw Baseline	指定一个峰或一组峰划基线的位置。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。
Negative Peaks	指定何时将基线下的面积作负峰处理。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。
Tangent Skim	用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。切线斜滑的峰面积将从主峰的面积中减去。
Split Peak	指定用下划线分离一个峰的点。
All Valleys	All Valleys 是一个能激活或关闭的选项。在激活的情况下，当使用 Draw Baseline, Negative Peaks 或 Tangent Skim 选项时，在手动积分范围内，所有的峰谷处的峰将被自动地分开。
Trace Mode	激活一个固定在信号中的垂直箭头光标，它确保峰的开始和结束点在光谱 / 电泳谱上。
Delete Peak(s)	根据积分结果删除一个或多个峰。

峰的分符号代码

- 在积分报告中，用峰代码 MM 来报告手动积分峰。
- 如果在手动积分的峰之前另有一峰存在，并且该峰的结尾由于手动积分有所改变，将用 F 代码表示（用于强制情况）。
- 受手动积分影响的溶剂峰，如切线斜滑峰，将用 R（用于再计算的溶剂峰）代替 S 来表示。

手动积分

手动积分过程

- 手动积分的第一步是选择要进行手动积分的信号区域，这一步通过放大所需要的区域来实现。
- 第二步是选择 Draw Baselines, Negative Peaks, Tangent Skim 或 Delete Peak(s)。
- 基线可通过按住鼠标左键并拖动鼠标来划出，随着鼠标的移动，从起始点至鼠标所在处划出一条直线。在选择 Delete Peaks 的情况下，是在要删除的峰的周围划出一个长方形。
- 图形输入以两种方式操作：Absolute(缺省)方式和 Trace 方式。在这两种方式中，信息行显示光标处的时间和水平。
- 在 Trace 方式中，光标为向下的箭头，它按信号的形状在各数据点上移动。当光标处在峰的起始点时，可通过按鼠标的右键来激活 Trace 方式。
- 在 Absolute 方式下，光标为十字形，它不能沿信号移动，但可以将光标放在屏幕上的任意位置。用户可通过按鼠标的右键进行两种方式的转换。
- 对每个手动积分的峰，将在屏幕上以保留时间 / 迁移时间标记来显示面积的计算。

将手动事件存入方法

Integration 菜单中的 Copy Manual Events to Method 项允许用户将手动积分所确定的积分事件存入到当前调用的方法中，这些手动事件将被分散地保存在该方法中，从 Integration Events 对话框中不能看到。如果用户选用了 Integration Events 对话框中的 Apply Manual IntegrationEvents 项或选用了 Integration 菜单上 ApplyManual Events from Method 项来调用一个信号时，仅能应用这些手动事件。

手动积分事件使用绝对时间值，它们不能为信号漂移作调整。

标准积分器算法
手动积分

增强型积分器算法

增强型积分器算法

本章内容如下：

- 增强型积分器算法
- 增强型积分器如何按用户设定而优化积分
- 增强型积分器是怎样工作的？
- 峰的积分
- 有关增强型积分器更多的信息
- 基线分配
- 峰的分离符号
- 峰的切线斜滑
- 峰面积测量
- 积分事件
- 增强型积分器的使用

增强型积分器算法

增强型积分器算法是有着更好的稳定性，可靠性和使用方便等优点的新一代算法，从 A. 04. 01 版化学工作站开始引入。在此软件版本中，我们建议对已有的经认证方法采用标准算法，对新方法可以采用新的算法。

增强型积分器怎样根据仪器配置用户化的？

增强型积分器可用下面的参数自定义得到优化的运行：

- 固定的积分参数，
- 可修改的积分参数。

固定的积分参数

固定的积分参数的固定是指不能从通常的用户界面设定的含义。许多这样的参数由安捷伦科技公司对特定的硬件 / 软件配置来设置。但是，也有一些是根据方法和数据文件中获得的信息来设置。

要说明它是怎样工作的，就要考虑到不同的色谱系统可能要求采用某一特定的方法来处理峰顶点的计算。安捷伦科技公司可以配置增强型积分器，以便使用多种方法来计算峰顶点。如使用最高数据点，首先用二次方或高斯拟合。根据特定的硬件（如检测器，柱等）和应用选择合适的计算类型以优化积分器。

我们选用峰顶点计算来说明固定积分参数。实际上有一打以上附加的固定参数，对大多数的用户来讲，这些参数是固定的。但是高级用户可以通过写一些相应的宏指令来进入这些参数，如宏编程指南中所述。

可修改的积分参数

可修改的积分参数是用户可以进行设定的参数。

可修改的积分参数包括：

增强型积分器算法

增强型积分器怎样根据仪器配置用户化的？

- 在运行前由用户设定的积分参数（如 Area Reject, Initial PW 等），
- 由几个积分器定时事件设定的参数 (Clamp Signal)。

增强型积分器是怎样工作的？

当积分器做基本的积分过程时，增强型积分器与其它积分器一样地工作。而积分器如何实现这些过程，则决定了结果的准确性和重复性。

在对峰积分时，积分器执行以下几步：

- 确定初始基线，
- 连续跟踪和更新基线，
- 确认峰的起始时间，并用 “|” 标出该点
- 找出每个峰的峰顶点，打印出保留 / 迁移时间，
- 确认峰的结束时间，并用 “|” 标出该点
- 建立基线，
- 计算每个峰的面积、峰高、峰宽。

这一过程由积分事件参数控制，最重要的事件是初始斜率灵敏度，峰宽，最小峰高。ChemStation 允许用户设置各种事件的初始值，这些值在信号开始时有效。

多数情况下，这些初始事件就可保证整个信号得到好的积分结果。但是，您也可能想用某种特定方法来处理积分。

您可这样来控制积分：

- 用 ChemStation 时间编程事件，
- 用宏程序自定义积分器运行。

如需更多的信息，见 *宏编程指南* 中增强型积分器固定参数的设置。

确定初始基线

积分器依据方法和数据文件参数，为其特定的应用优化基线。

在积分器对峰积分之前，先定义一个基线点。在分析开始时，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再定义一个初始基线点。如果积分器未得到再定义的初始基线点，它将保留第一个数据点作为可能的初始基线点。

基线跟踪

根据运行中的初始峰宽或计算峰宽，积分器决定采样速率，它将每个数据点当作一个潜在的基线点。

成为基线点的数据点必须满足下列条件：

- 数据点必须在规定的基线范围内，
- 数据点处的基线曲率（由导数过滤决定），低于当前设定的斜率灵敏度。

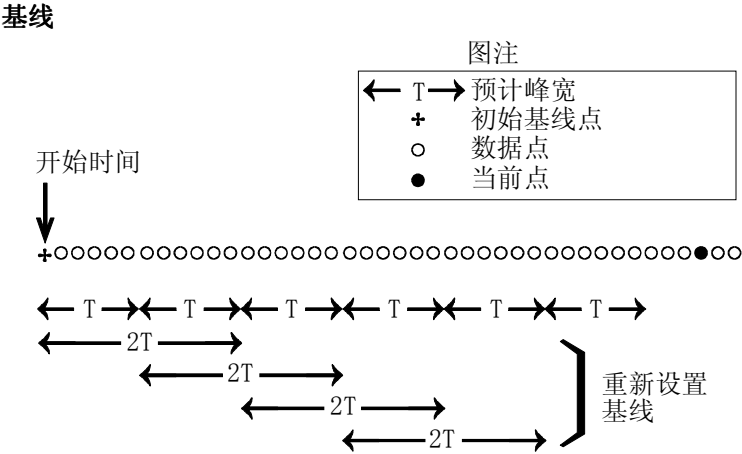
积分器使用基线跟踪算法，根据基线斜率确定基线范围。其中斜率由一阶导数决定，曲率由二阶导数决定。

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。重置根据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。积分器跟踪并且定期重新设定基线来补偿漂移，直到检测到如图 16 所示的峰的斜率。

基线定位

积分器在分析过程中定期地定位色谱基线，峰宽值决定了基线定位的频率。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，并跳过下一个数据点，重新开始跟踪基线，并再次重置基线，直到积分器识别到峰的开始为止。

图 16



识别峰的开始、结束和峰顶点

当潜在的基线点位于基线范围之外且基线的曲率超过了积分器斜率灵敏度参数决定的某一值时，积分器认为可能有一个峰开始。如果保持下去，积分器认为：是峰的开始，正处于峰的上升沿，并且按下述过程对峰进行处理，见图 17。

峰的开始

- 1 斜率及曲率均在限定值内：继续跟踪基线。
- 2 斜率及曲率超出限定值：可能是峰。
- 3 斜率持续超出限定值：定义基点。
- 4 曲率变负：前拐点。

峰顶点

- 5 斜率变负：峰顶点，定义基点。
- 6 曲率变正：后拐点。

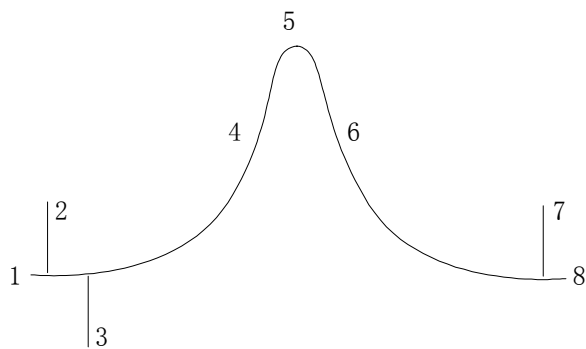
峰的结束

- 7 斜率和曲率在限定值内：峰将结束。
- 8 斜率及曲率均保持在限定值内：峰结束，定义基点。
- 9 积分器返回到基线跟踪方式。

增强型积分器算法
增强型积分器是怎样工作的？

图 17

峰的积分



基点是积分器用来定义和定量峰的点。基线点，峰谷点，峰顶点和拐点都是指定基点并被保存起来。每个基点都有迁移时间的水平对应点，从基线开始的高度垂直对应点以及积分器用来计算峰面积的其它参数。

实际应用中峰的积分

实际应用中，积分器常需处理非常复杂的色谱问题。在同一次运行中，峰的大小可能变化很大，而待分析峰的浓度又常常很小，某些干扰因素，如系统噪音、漂移等都会影响基线，而基线是积分器计算峰面积和峰高的基础。最后也可能会导致该色谱过程峰的不完全分离。应尽可能优化色谱方法来提高分离效果。如因某些原因而难以做到时，积分器必须处理重叠峰。

因此，我们说峰的积分是一项复杂的工作。增强型积分器虽然不能对极差的色谱完全补偿，但它能够克服噪音、漂移和峰的不完全分离等问题，并对较差的色谱图获得重复性较好的结果。

有关增强型积分器更多的信息

现在让我们详细分析积分器怎样识别峰的开始、峰顶点和峰的结束，怎样为基线定位而确认基点，及怎样计算峰面积。

积分过程如下：

- 峰的识别（确定特征点），
- 基线定位，
- 峰面积测量。

峰的识别

增强型积分器使用多种工具来识别峰：

- 峰宽，
- 峰识别过滤器，
- 峰的集束，
- 峰的识别规则，
- 峰顶点规则，
- 非高斯计算（拖尾峰、重叠峰等）。

峰宽

峰宽的设定控制了积分器区分峰与噪音，为了获得较好的效果，应将峰宽设定为与实际色谱峰宽相近的值。

有三种改变峰宽的方法：

- 运行前，用户可以设定初始峰宽，
- 运行中，积分器根据需要自动更新峰宽，以便与峰识别过滤器保持好的一致性。
- 运行中，可用时间编程事件设定或修改峰宽。

峰识别过滤器

积分器使用三种峰识别过滤器。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检测的数据点的一阶导数（用于测量斜率）和二阶导数（用于测量曲率）。识别过滤器定义如下：

过滤器 1: 2 个连续数据点的斜率与曲率值。

过滤器 2: 4 个连续数据点的斜率与曲率值。

过滤器 3: 8 个连续数据点的斜率与曲率值。

峰的识别

实际使用的过滤器是由峰宽设定决定的。例如，在分析开始时，可能用过滤器 1 如果在分析过程中峰宽增加，可能用过滤器 2 并最终用过滤器 3 为了使识别过滤器起到良好作用，它将峰宽设定为与实际的色谱峰宽一致。在运行中，积分器将根据需要更新峰宽以优化积分。

增强型积分器根据不同仪器，可用不同方法计算更新的峰宽值：

对于 LC/CE 配置，增强型积分器对峰宽的缺省算法如下：

$$(0.3 \times (\text{右拐点} - \text{左拐点}) + 0.7 \times \text{面积} / \text{高度})$$

对于 GC 配置，增强型积分器的缺省值是用面积 / 高度来计算峰宽。该计算方法可保证当峰在半高点以上重叠时不会过高地估计峰宽。

在有些分析中，峰可能会随着分析的进行变得很宽，等温 GC 和恒溶剂 LC 分析具有这样的特性。为了补偿这一点，分析中当峰加宽时，积分器会自动更新峰宽。只有当积分器关闭或使用时间事件设定一特定值时，这一自动过程才会停止。

峰宽的更新使用以下方法衡量：

$$[0.75 \times (\text{原有峰宽}) + 0.25 \times (\text{当前峰宽})]$$

如果时间积分事件不能使用或设定峰宽为一定值，将不能使用自动峰宽调节。

峰的集束

积分器不能为变宽的峰无限制地连续增加峰宽，最终峰会变得过宽而不能被峰识别过滤器所“看见”。为了克服这一局限性，积分器使用了“集束”。通过集束数据点，积分器在保持面积一定的条件下，有效地使峰变窄。所以，集束使变宽的峰保持在峰识别过滤器的有效范围内，令积分器保持好的选择性。

这时候，集束运用多个预期的或经验的峰宽来运作。集束规则总结在表 4 中。

峰识别规则

积分器用峰识别规则确定的特征点来识别峰的开始。峰识别首先将峰识别过滤器的输出与用来增加或降低上升累加器的初始斜率灵敏度值作比较，当差值 ≥ 15 时，积分器认定那一点标志峰的开始。

峰识别规则总结在表 5 和表 6 中。

表 4

集束标准		
预计峰宽 (T)	使用的过滤器	集束
0 — 10 数据点	1	无
8 — 16 数据点	2	无
12 — 24 数据点	3	无
16 — 32 数据点	2	一次
24 — 48 数据点	3	一次
32 — 96 数据点	3, 2	二次
64 — 192 数据点	3, 2	三次

表 5

上升沿累加器的增加值			
与斜率灵敏度值对应的导数 过滤器 1 — 3 的输出	过滤器 1:	过滤器 2:	过滤器 3:
斜率 > 斜率灵敏度值	+ 8	+ 5	+ 3
曲率 > 斜率灵敏度值	+ 0	+ 2	+ 1
斜率 < (-) 斜率灵敏度值	- 8	- 5	- 3
斜率 < 斜率灵敏度值	- 4	- 2	- 1
曲率 < (-) 斜率灵敏度值	- 0	- 2	- 1

增强型积分器算法

峰的认识

在表 5 中，预期的峰宽值决定哪个过滤器的斜率与曲率值去与斜率灵敏度值作比较。例如，当预期的峰宽较小时，就将过滤器 1 的数加到上升沿累加器中。当预期的峰宽增加时，将用过滤器 2 的数，最后是用过滤器 3。

当上升沿累加器的值大于或等于 15 时，该规则认为将有一个峰开始。

表 6

下降沿累加器的增加值

与斜率灵敏度值对应的导数 过滤器 1 – 3 的输出	过滤器 1:	过滤器 2:	过滤器 3:
斜率 > 斜率灵敏度值	+ 8	+ 5	+ 3
曲率 > 斜率灵敏度值	+ 0	+ 2	+ 1
斜率 < (-) 斜率灵敏度值	- 11	- 7	- 4
斜率 < 斜率灵敏度值	- 28	- 18	- 11
曲率 < (-) 斜率灵敏度值	- 0	- 2	- 1

在表 6 中，预期峰宽决定哪个过滤器的斜率与曲率值将和斜率灵敏度值作比较。例如，当预期的峰宽较小时，就将过滤器 1 的数加到下降沿累加器中，当预期的峰宽增加时，将用过滤器 2 的数，最后是用过滤器 3。

当下降沿累加器的值大于或等于 15 时，该规则认为峰可能将结束。

峰顶点规则

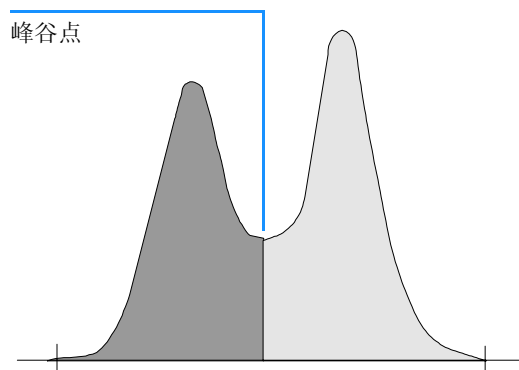
峰顶点被认为是色谱图中的最高点，由通过最高数据点的抛物线拟合而产生。

非高斯计算

重叠峰 即为峰终止前，又有一新的峰开始的情况，下图说明积分器如何处理重叠峰。

图 18

重叠峰



积分器用以下方法处理重叠峰：

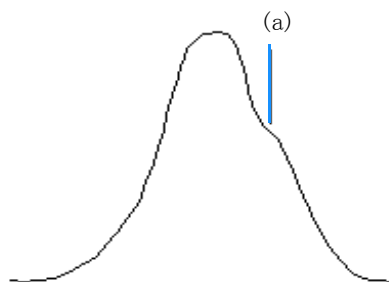
- 1 积分器计算峰谷点之前的第一个峰面积。
- 2 在峰谷点，第一个峰面积累加结束，第二个峰面积累加开始。
- 3 当积分器确定了第二个峰的结束点时，面积累加停止。这一过程可用分离重叠峰来看，分离的方法是在两个峰之间的峰谷点画一下垂线。

肩峰

是一个大峰的前端或尾端的无结果峰。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 19

肩峰



肩峰是通过二阶导数给出的峰的曲率来检测的，当曲率接近 0 时，积分器识别出一个拐点，如图 19 的 a 点。

- 在峰顶点之前检测到第二个拐点时，有一个潜在的前肩峰存在，若证实后，肩峰的开始点设定在拐点之前的最大正曲率点。

峰的识别

- 在峰的开始点或峰谷之前检测到第一拐点时，有一个潜在的后肩峰存在。若证实后，肩峰的开始点设定在从开始点到弯曲处的目标点上。

保留时间是用最大负曲率的肩峰点来决定。使用编程积分事件，增强型积分器也可以通过在肩峰的拐点处画一下垂线，象正常峰一样来计算肩峰的面积。

肩峰面积会从主峰面积中扣除。

肩峰可通过积分时间事件，象正常峰一样进行处理。

基线定位

在一组峰结束且基线建立后，积分器要求基线定位规则用 *pegs-and-thread* 技术来定位基线。它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，以及积分器优化计算的应用，都会对基线定位规则有影响。

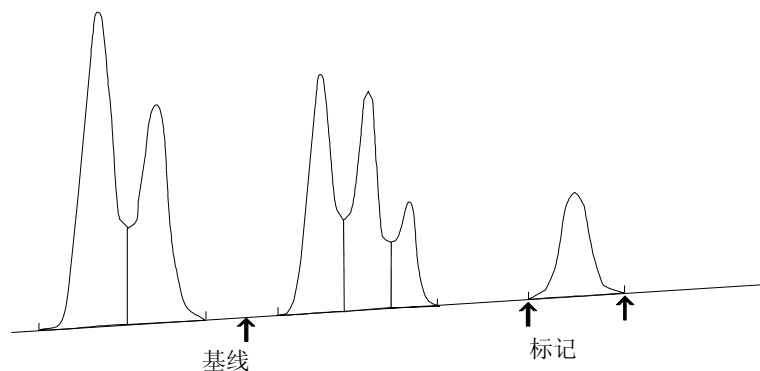
缺省基线的建立

最简单的情况下，积分器用以下列出的点的连线来建立基线：

- 基线起始点，
- “|” 记号标记点，
- 峰的终点。

图 20

缺省基线的建立



基线开始

如果在运行开始时未找到基线，将用下列方法之一来建立基线开始：

- 如果运行开始点比第一个基线点低，则从运行开始点到第一个基线点来建立。
- 如果运行开始点比第一个峰谷点低，则从运行开始点到第一个峰谷点来建立。
- 如果第一峰谷穿透了从运行开始点到第一基线所画的预想的线，则从运行

基线定位

开始点到第一个峰谷点来建立。

- 从运行开始点延伸水平基线到第一基线点。

记号标记

“|”记号标记识别峰的开始与结束，其位置由贮存在峰表格中的峰起止时间决定。

基线结束

最后的有效基线点用于说明基线结束。对于不在基线上结束的运行情况，基线结束是通过最后有效基线点到建立的基线漂移来计算。

峰的分离代码

在报告中，每个峰用两个字母组成的符号来表示基线的划法，如果存在第三个字母，它应提供峰类型的信息。这些代码与列表结果一起列于“Type”栏中。第一个字母表示峰起始基线，第二个字母表示峰结束基线（分离代码）。所有在化学工作站报告中的代码按字母顺序如下：

A	峰的积分终止。
B	峰在基线上开始或结束。
H	峰在水平基线上开始或结束。
N	这是一个负峰。
P	峰开始或结束于基线渗透点。
S	积分器认为该峰为溶剂峰。
T	峰开始或结束于切线斜滑点。
U	非定义峰开始或结束的标记。
V	在谷点线处，峰开始或结束。
X	指数切线斜滑。
+	峰作为加和峰的一部分。

如果使用手动积分，其它一些符号为：

M	峰由手动积分。
F	峰被强制手动积分。如果该峰出现在手动积分峰之前，并且由于手动积分而改变了峰的末端，这个峰归为强制峰。
R	手动积分已影响了溶剂峰，如溶剂峰备重新计算做切线斜滑。

如果肩峰检测为 ON，并检测到肩峰，峰分离符号将包括下列字母：

F	检测到前肩峰—用下垂线得到面积
B	检测到后肩峰—用下垂线得到面积
f	检测到前肩峰—切线斜滑后的面积
b	检测到后肩峰—切线斜滑后的面积

峰的分离代码

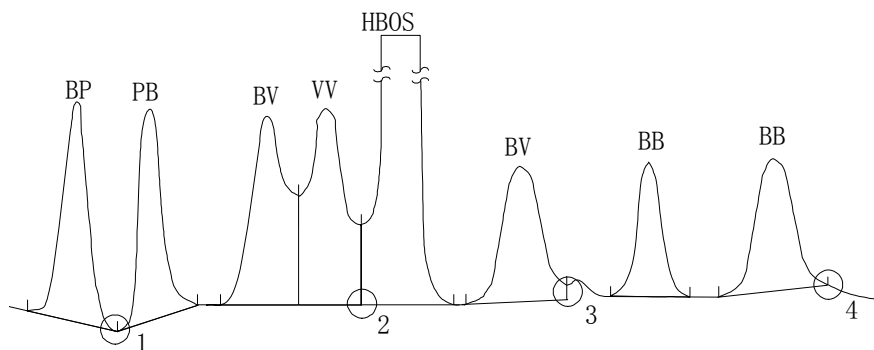
如果第四个字母出现，它提供峰的附加信息（峰的标签）。峰代码 *O* 表示出现了超出范围条件的情况。*U* 表示 “under-range” 和 *D* 表示 “distorted”（变形）。

修正基线的建立

许多分析产生如图 21 所示的很复杂的色谱图，积分器根据下列规则修正基线：

图 21

修正基线的建立



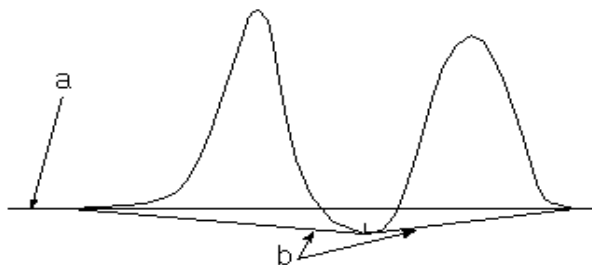
- 如果有一个峰穿过了基线 (BP 和 PB)，基线仍将通过峰的最低点。如图 21 的点 1。
- 如果用切线斜滑确定的溶剂峰不在基线上开始，那么基线也通过一点（见图 21 的点 2），它为从最近确定的基线点水平延伸到溶剂峰的开始处。过载溶剂水平基线 (HBOS) 指信号超过了检测器线性范围。
- 如果一个峰在明显的峰谷处结束，并且下一个峰低于所设置的最小峰面积，则基线从该峰的开始处延伸到下一个真实基线点（见图 21 点 3）。如果一个峰以相似的方式开始，则同样如此。

基线贯穿

当信号降低在建立的基线以下时，就认为有渗透发生，如点“a”。如果有基线渗透发生，则一部分基线需重画，如所示的“a”点。

图 22

基线贯穿



切线斜滑

切线斜滑是对建立在溶剂峰下降沿上的峰的一种基线建立形式。如果通过用户编程的时间事件中启用此功能，则溶剂峰可用下列方法进行切线斜滑。

- 直线计算，
- 指数计算，
- 将最佳拟合的指数计算和直线计算结合起来（缺省状态）。

ChemStation 软件配置后，为特定的应用选择合适的切线斜滑计算。在缺省状态，选用的方法是将最佳拟合的指数计算和直线计算结合起来。标准积分器算法用相同的计算方法。

用指数计算和线性计算的相互转换来消除突然的不连续的峰高或面积。

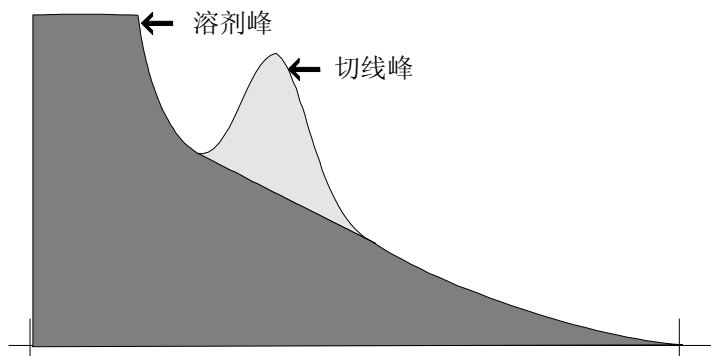
- 当信号高出基线很多时，尾部拟合计算为指数计算。
- 当信号在基线范围内时，尾部拟合计算为直线计算。当信号在基线范围内时，尾部拟合计算为直线计算。

结合计算用指数或切线斜滑来报告。

当切线斜滑为运行时间编程时，积分器将信号与切点作比较。切点通过调节图 23 中的滑坡峰的开始点来寻找。

图 23

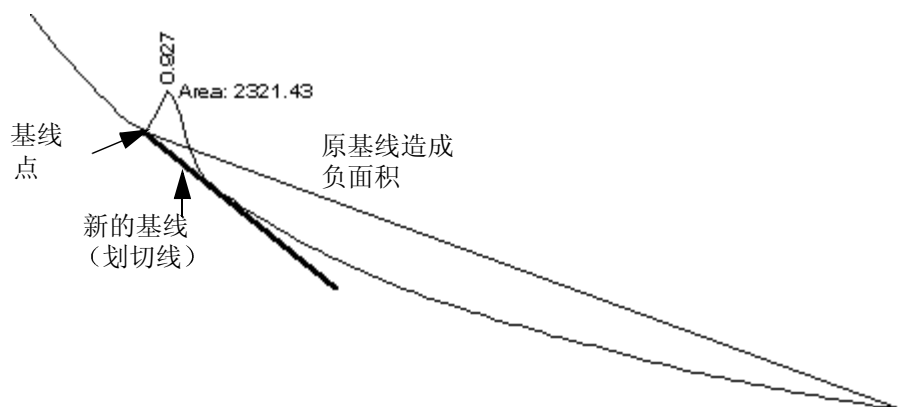
切线斜滑



有时，尤其是对溶剂拖尾峰上的小正切斜滑峰用正常基线时出现负峰。如果将此负峰面积加在基线以上的峰面积中，结果准确性会受到影响。如果将此负峰面积加在基线以上的峰面积中，结果准确性会受到影响，见图 24。

图 24

溶剂拖尾峰上小峰的切线斜滑

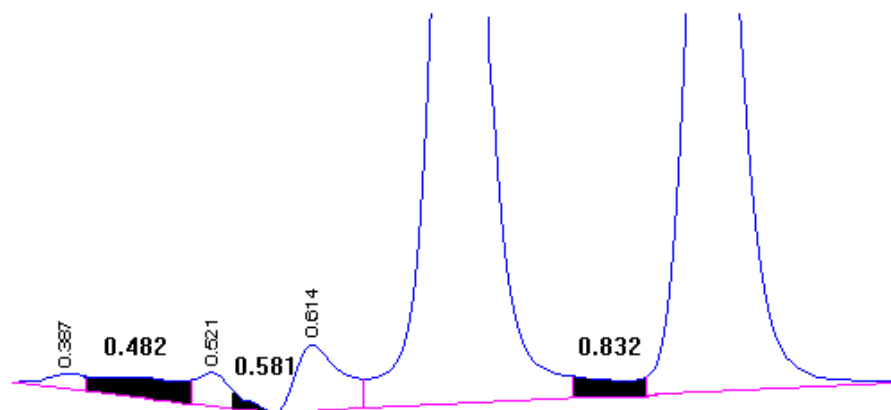


不确定峰

对某些类型的基线，会出现高于基线而低于信号的小面积，这些不是分析中要辨认的峰。通常，这些面积不被测定和报告。如果“不确定峰”检测开关打开，这些面积会作为非鉴定峰被检测和报告。它们的保留时间取面积开始与结束之间的值，见图 25。

图 25

不确定峰



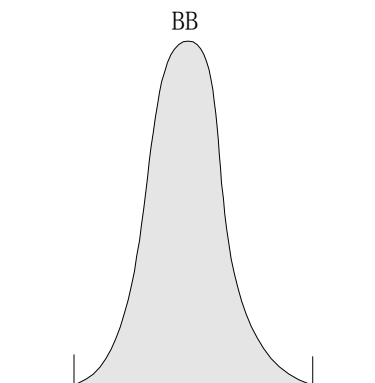
峰面积测量

峰积分的最后一步是确定峰的最终面积。

在运行中，基线下的面积被累加并贮存。峰面积根据特征点文件中的内容来计算。注意，特征点是积分器用来确定和定量一个峰的点，这些点有基线点，峰谷点，峰顶点，峰半高点。特征点具有水平迁移时间的坐标，基线开始的高度垂直坐标，面积，及积分器用于计算峰面积的其它参数。

图 26

基线到基线的峰面积测量



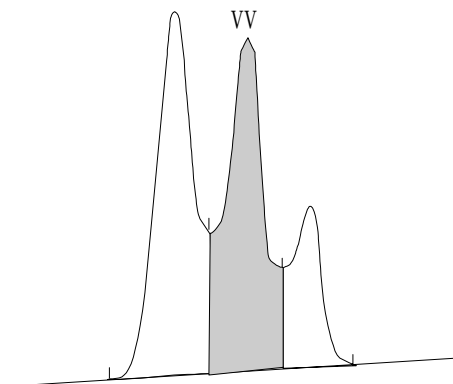
对于简单的孤立峰，峰面积由峰的开始点与结束点（用“|”标记识别）之间位于基线上的累加面积来确定。

积分器计算面积方法如下：

- 对基线到基线 (BB) 的峰，面积为在两个“|”标记之间的基线以上的面积，
- 对峰谷到峰谷的峰 (VV)，面积为从“|”标记开始的，用垂直向下的线分开的基线以上的面积。

图 27

峰谷到峰谷的峰面积测量

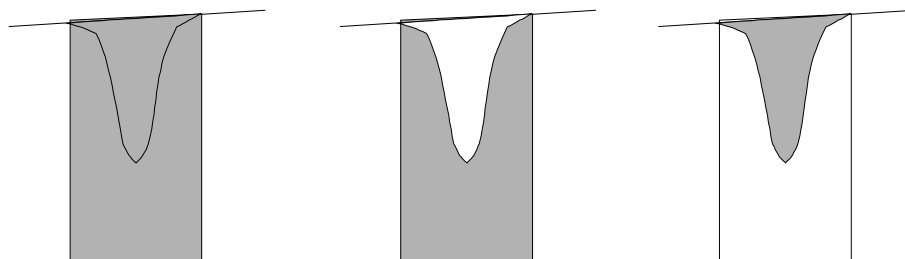


- 对切线峰 (T)，其面积为在确定的基线上的面积。
- 对溶剂峰 (S)，其面积为最后建立的基线点的水平延伸线以上部分，及切线峰 (T) 重叠的基线以下部分间的面积。溶剂峰可能上升得太慢而难以确认，或者在运行中有一组较好的峰，作为带骑峰的溶剂峰来处理。通常包括一组重叠峰，该重叠峰中的第一个峰要比其他的峰大得多，简单的下线处理可能夸大最近的峰，因为这些峰通常被设定在第一个峰的尾部。通过强制第一个峰为溶剂峰，将该组中其它处于尾部的峰忽略。
- 出现在基线以下的负峰，有如图 28 所示的正面积。

图 28

负峰的面积测量

$$\text{总面积} - \text{基线下的面积} = \text{基线修正面积}$$



对称性

增强型积分器用以下方法处理峰的对称性：

- 如果峰宽用面积 / 高度来计算，则对称性用前半部面积 / 后半部面积来计算（在没有检测到前拐点或后拐点时也用该方法计算）。
- 否则，对称性只需用与标准积分器相同的方法计算。

积分事件

增强型积分器为用户提供了许多初始和时间积分事件，许多事件为开 / 关，或开始 / 停止对。

初始事件

初始峰宽	将运行开始时的积分器的内部峰宽设为该值。初始峰宽用于衡量检测峰宽的上斜率，下斜率和拖尾大小。在运行中，积分器更新之以优化积分。它对应于第一个预计峰（不包括溶剂峰）半高处峰宽，由用户按时间单位输入。
斜率灵敏度	用于峰灵敏度的设置。在增强型积分器中，这是一个在线性范围内变化的角度斜率灵敏度设置，它与标准积分器用 2 的乘幂来表示的高度斜率灵敏度不同。
最小峰高	最小峰高是一个为积分设置噪声弃限的用户参数，小于该值的峰将被积分器忽略。设置的最小峰高越高，在一个数据点被确定为峰的开始之前，建立在基线之上的高度也越高。 最小峰高不应用于去除峰高接近该值的小峰，而是用最小峰面积参数来去除小峰。
最小峰面积	最小峰面积用最终面积设定峰的排除值，任何小于最小面积的峰将不被记录。
肩峰检测	当肩峰检测为开时，积分器用二阶导数给出的峰的曲率来检测肩峰。当肩峰检测为开时，积分器用二阶导数给出的峰的曲率来检测肩峰。如果积分器在峰顶点出现之前识别出另一个拐点，则一个肩峰被检测到。

峰宽

峰宽计算方法就标准积分器而言并不改变。请参阅标准积分器（参见第 87 页上的“峰宽”）。

峰宽的设定控制了积分器区分峰与噪音，为了获得好的性能，应将峰宽设置为与实际色谱峰的半高峰宽相近。若运行中需优化积分，积分器会更新峰宽。

选择峰宽

选择刚好能将噪声过滤掉，而又不破坏信号中的信息的设置。

- 为了选择用于单个目的峰的合适初始峰宽，用时间宽度作为峰的基本参数。
- 为了选择用于多个目的峰的合适初始峰宽，设定初始峰宽等于或小于最窄峰宽，以获得最佳的峰选择性。

如果选择的初始峰宽太低，可能会将噪声当作峰。如果选择的初始峰宽太低，可能会将噪声当作峰。如果宽峰和窄峰混在一起，用户可选用时间编程的事件来为某些峰调整峰宽。有时，峰可能会随着分析的进行变得很宽，等温 GC 和恒溶剂 LC 分析具有这种的特性。为了补偿这一点，在分析中峰加宽时，积分器会自动更新峰宽。只有当积分器关闭或使用时间事件设定一特定值时，这一自动过程才会停止。

峰宽的更新使用以下方法衡量：

$$[0.75 \times (\text{原有峰宽}) + 0.25 \times (\text{当前峰宽})]$$

如果时间积分事件不能使用或设定峰宽为一定值，将不能使用自动峰宽调节。

改变最小峰高和峰宽

峰宽和最小峰高在积分过程中都是很重要的，通过改变这些值可获得不同的结果。

- 在高噪声环境下，需要对相对重要的组分进行检测和定量时，可增加最小峰高和峰宽。增加峰宽可提高信号的过滤，增加最小峰高可保证忽略随机噪声。
- 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。降低峰宽可以降低信号的过滤，而降低最小峰高可保证不去除不够高的小峰。

当分析中含有各种峰宽的峰时，峰宽应为大多数窄峰而设，最小峰高应降低以确保宽峰不会因其降低的高度而被忽略。

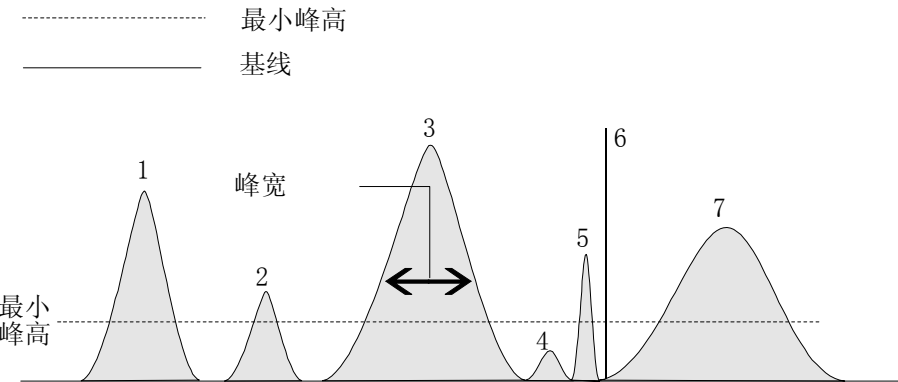
自定义积分

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 29 显示这些参数对一个信号中含有 5 个峰的积分的影响。

图 29

使用初始事件



增强型积分器算法

积分事件

只有当一个峰满足所有三个积分事件的要求后才会被积分。用图 29 所示的峰 3 的峰宽，最小峰面积和斜率灵敏度值，只有峰 1 和峰 3 被积分。

峰 1	满足所有 3 个积分事件的条件，故积分。
峰 2	面积在设定的最小峰面积以下，故不积分。
峰 3	满足所有 3 个积分事件的条件，故积分。
峰 4	峰高低于设定斜率灵敏度值，不积分。
峰 5	积分。
峰 6	被认为是毛刺峰，不积分。
峰 7	积分。

表 7

斜率灵敏度值							
积分事件	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7
最小峰高	以上	以上	以上	以下	以上	以上	以上
最小峰面积	以上	以下	以上	以下	以上	以上	以上
最小峰宽	以上	以上	以上	以上	以上	以下	以上
峰积分	是	否	是	否	是	否	是

时间事件

在缺省基线建立得不合适时，用户可以使用时间积分事件，自己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。更多的有关积分事件的信息，请见在线帮助。

积分事件表

通过特定方法采集到的每个信号（色谱或电泳谱）都可能在信号积分事件表中有自己设定的积分参数。

用户可用以下方法产生积分事件表：

- 手动编辑积分事件，
- 选择自动积分为每个信号设定初始值。

当没有为某信号设定的事件表时，所有的信号将依据所用检测器而使用缺省积分事件表。对每种检测器，例如：FID，ECD 或 DAD 都有一个缺省的积分事件表，缺省的积分事件表无法删除，且总会做为数据分析方法的一部分而存在。

使用增强型积分器

用于 ChemStation 的增强型积分器提供了下列积分手段：

- 积分，
- 自动积分，
- 手动积分。

积分

根据积分事件表中的值，对信号进行积分。用户可使用该功能，通过改变积分事件来调整积分结果，并对信号进行再积分。

自动积分和积分都提供积分结果，但是，自动积分自动计算初始的斜率灵敏度值事件和峰宽，而 Edit Integration Event 功能允许用户设置这些积分事件或使用缺省值。

自动积分

增强型积分器的自动积分提高选择性参数的健全性，且使用户可在自动积分遇到困难时加以控制。

自动积分检测色谱图起、止区域，估计噪音并设定斜率灵敏度和最小峰高的初始值，同时自动积分也设定一个峰宽的**临时值**。将最小峰面积设为零，做一个尝试积分。若尝试积分检测不到峰，调整参数重新尝试积分，这过程可能会重复数次。

合理尝试积分之后，自动积分利用最早发现的峰计算出一个初始峰宽值，峰对称性用于排除峰形太差的峰。

自动积分从检测到的峰中寻找基线，如找到，自动积分用这个及峰宽的数据去**更新**斜率灵敏度和最小峰高的设定值，最小峰面积从初始峰宽和噪音水平计算得出。

当下列情况时，自动积分会在消息行显示警告信息：

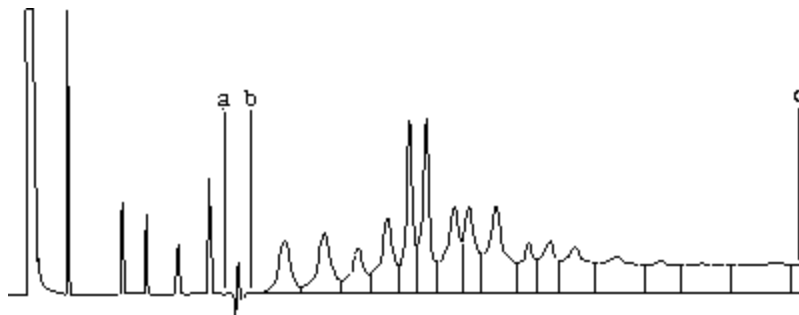
- 峰宽计算所需的峰对称性要求不严格
- 找到的峰太少，无法获得精确的峰宽计算
- 未找到峰（自动积分会提供 10: 1 的信噪比，即使这样会导致检测不到峰）

局限性

自动积分对大部份色谱图的积分或初步方法开发来说是一个很有用的起点。但是，自动积分不能作为好的样品制备和色谱技术的良好方法。

自动积分

自动积分设定运行中的**最初数值**限制俩它去很好处理色谱中后出现的状态。自动积分在处理被干扰的色谱图或运行初和运行尾的峰方面不太理想。



当色谱图在下述干扰下自动积分会感到困难，将需要积分时间事件去处理：

- 峰反转
- 基线抖动或漂移（数值或信号转变）
- 运行末尾基线升高（柱流失）

这样的色谱中，可使用以下时间积分事件表：

积分器关闭

积分器开启，在所有峰谷划基线

设置基线

使用合适的时间事件，自动积分可以积分得较为理想。

手动积分

这种积分允许用户对选定的峰或峰组合进行积分。在手动积分的特定范围内，忽略了除初始最小峰面积以外的其它 ChemStation 事件积分。

手动积分允许用户确定峰的开始和结束点，并在定量和报告中包含再计算的面积，在报告中手动积分的峰用峰的分符号 M 加以说明。

Manual Integration 提供以下性能：

Draw

Baseline 指定一个峰或一组峰划基线的位置。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。

Negative Peaks 指定何时将基线下的面积作负峰处理。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。

Tangent

Skim 用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。用户也可以指定是否对给定范围内的峰在所有的峰谷点处自动地分开。切线斜滑的峰面积将从主峰的面积中减去。

Split

Peak 指定用下划线分离一个峰的点。

All

Valleys All Valleys 规定，在积分所选择的范围内的峰，将被从每个峰谷点开始建立的基线分开。

Delete

Peak(s) 根据积分结果删除一个或多个峰。

手动积分

峰分离代码

- 在积分报告中，用峰代码 MM 来报告手动积分峰。
- 如果在手动积分的峰之前另有一峰存在，并且该峰的结尾由于手动积分有所改变，将用 F 代码表示（用于强制情况）。
- 受手动积分影响的溶剂峰，如切线斜滑峰，将用 R（用于再计算的溶剂峰）代替 S 来表示。

手动积分过程

- 手动积分的第一步是选择要进行手动积分的信号区域，这一步通过放大所需要的区域来实现。
- 第二步是选择 Draw Baselines, Negative Peaks, Tangent Skim 或 Delete Peak(s).
- 基线可通过按住鼠标左键并拖动鼠标来划出，随着鼠标的移动，从起始点至鼠标所在处划出一条直线。在选择 Delete Peaks 的情况下，是在要删除的峰的周围划出一个长方形。
- 图形输入以两种方式操作：Absolute（缺省）方式和 Trace 方式。在这两种方式中，信息行显示光标处的时间和水平。
- 在 Trace 方式中，光标为向下的箭头，它按信号的形状在各数据点上移动。当光标处在峰的起始点时，可通过按鼠标的右键来激活 Trace 方式。
- 在 Absolute 方式下，光标不能沿信号移动，但可以将光标放在屏幕上的任意位置。用户可通过按鼠标的右键进行两种方式的转换。
- 对每个手动积分的峰，将在屏幕上以保留 / 迁移时间标记来显示面积的计算。

将手动事件存入方法

该软件允许用户通过 Integration 菜单中的 Copy Manual Events to Method 项将手动积分所确定的积分事件存入到当前调用的方法中，这些手动事件将被分散地保存在该方法中，从 Integration Events 对话框中不能看到。如果用户选用了 Integration Events 对话框中的 Apply Manual Integration Events 项或选用了 Integration 菜单上的 Apply Manual Events from Method 项来调用一个信号时，仅能应用这些手动事件。

手动积分事件使用绝对时间值，它们不能为信号漂移作调整。

峰的鉴别

峰的鉴别

本章内容如下：

- 什么是峰的鉴别？
- 峰的匹配原则
- 峰鉴别的类型
- 绝对保留 / 迁移时间
- 相对保留 / 迁移时间
- 确定特征峰
- 鉴别过程

什么是峰的鉴别？

峰的鉴别是根据对已知标准样品分析所确定的色谱 / 电泳特征，来鉴别未知样品中的组份。

若分析方法要求定量，则这些组份的鉴别是定量过程中必需的一步，每个组份的信号特征贮存在方法的校正表中。

峰的鉴别过程是将信号中的每个峰与贮存在校正表中的峰作比较。

校正表中包括有目的组份的预计保留 / 迁移时间。与校正表中的峰的保留 / 迁移时间相匹配的峰将被赋予该组份的性质，如名字和响应因子。与校正表中的任何峰都不匹配的峰归为未知峰。该过程由以下控制：

- 校正表中用于时间参考峰的保留 / 迁移时间，
- 参考峰指定的保留 / 迁移时间窗口，
- 校正表中用于非时间参考峰的校正峰的保留 / 迁移时间，
- 非参考峰指定的保留 / 迁移时间窗口，
- 在修正比率中出现的任何其它定性峰。

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份峰的峰匹配窗口内，则该峰将被赋予该组份的性质。
- 如果一个以上样品峰落在峰的匹配窗口以内，那么，最接近预期的保留 / 迁移时间的那个峰确定为那个组份。
- 如果是一个时间参考峰或内标峰，那么，窗口中最大的峰确定为那个组份。
- 如果也使用了特征峰，那么结合使用峰的比率与峰匹配窗口来确定这个组份峰。
- 如果该峰是一特征峰，认定距该化合物主峰最近的为测量峰。
- 如果一个样品不落在任何峰匹配窗口内，它以未知的组份列出。

峰鉴别的类型

在 ChemStation 软件中，有多种将样品峰与校正表内的标准峰相对应的技术。

绝对保留 / 迁移时间

样品峰的保留 / 迁移时间与校正表内每一组份预计的保留 / 迁移时间相比较。

保留 / 迁移时间的修正

组份峰的预计保留 / 迁移时间用一个或多个参考峰的实际保留 / 迁移时间来修正，并且用这些修正（相对）保留 / 迁移时间来进行匹配过程。参考峰或其它峰必须在校正表中设定。

峰的认定

除了用保留 / 迁移时间来鉴别峰以外，还可以使用特征峰来得到更精确的结果。如果在保留 / 迁移时间窗口内出现多个峰，那么，在确定正确的化合物时必须使用特征峰。

含量

Compound Details 对话框中的含量限用于峰的确认。如果确认的化合物的含量在含量限内，报告中将写明峰的确认。

绝对保留 / 迁移时间

保留 / 迁移时间窗口用在峰的匹配过程中。保留 / 迁移时间窗口是以预计峰的保留 / 迁移时间为中心的窗口，落在这个窗口中的任何样品峰都认为可能是那个组份。

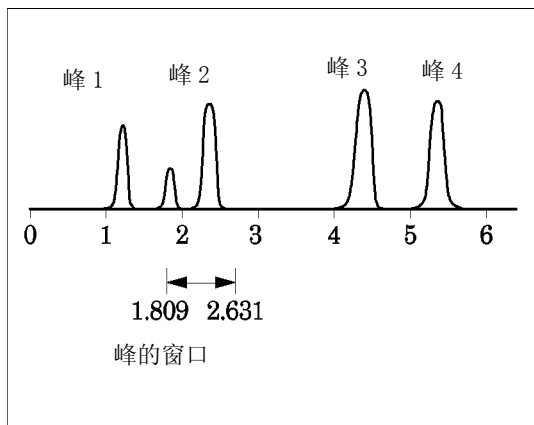
图 30 所示为一个保留 / 迁移时间窗口，峰 2 的窗口在 1.809 和 2.631 分钟之间，其预计的保留 / 迁移时间为 2.22 分钟。峰 2 有两种可能性，一个在 1.85 分钟，另一个在 2.33 分钟。如果预计的峰是一个非参考峰，就选最接近预计保留 / 迁移时间的峰。

如果预计的峰是一个时间参考峰或内标峰，则选该窗口中最大的峰。

根据上述情况，Agilent ChemStation 选择在 2.33 分钟的峰，如果两个峰一样大小，那么，选择最接近该窗口中心的峰。

图 30

保留 / 迁移时间窗口



在定位峰时，使用三种窗口。

- 只用于参考峰的参考峰窗口，
- 用于所有其它校正峰的非参考峰窗口，
- 在 Compound Details 对话框中设定的各组份的特定窗口值。

这些窗口的缺省值在 Calibration Settings 对话框中。定义峰匹配窗口的保留 / 迁移时间两边的宽度，是绝对和百分比窗口之和。

峰的鉴别

绝对保留 / 迁移时间

一个 5% 的窗口是指该峰具有的保留 / 迁移时间在低于该峰的校正保留 / 迁移时间 2.5% 和高于 2.5% 之间。例如，校正表中保留 / 迁移时间为 2.00 分钟的峰，样品运行中必须落在 1.95 和 2.05 分钟之间。

例如，一个 0.2 分钟的绝对窗口和 10% 的相对窗口确定一个在 1.80 和 2.20 分钟之间的保留 / 迁移时间窗口。

1.80 分钟 = 2.00 分钟 - 0.10 分钟 (0.20 分钟 / 2) - 0.10 分钟 (2.00 分钟的 10 %)。

2.20 分钟 = 2.00 分钟 + 0.10 分钟 (0.20 分钟 / 2) + 0.10 分钟 (2.00 分钟的 10 %)。

修正的保留 / 迁移时间

用绝对保留 / 迁移时间来认定峰可能比较简单，但并不总是可靠。由于条件或技术中微小的差异，各个保留 / 迁移时间可能略有变化，由此峰可能出现在该峰的时间窗口之外而鉴定不到峰。

对于这种在绝对保留 / 迁移时间中不可避免的波动的问题，我们可以这样解决，用与一个或多个参考峰比较来表示组份的保留 / 迁移时间。

参考峰是在校正表的参考栏中确定。相关的峰匹配技术使用一个（或多个）参考峰来修正峰匹配窗口的定位，以补偿样品峰的保留 / 迁移时间的漂移。

如果方法中没有设定参考峰或在运行中 ChemStation 不能找到至少一个参考峰，软件将使用绝对保留 / 迁移时间来鉴别。

单个参考峰

参考峰的保留 / 迁移时间窗口以它的保留 / 迁移时间为中心建立，落在该窗口中的最大峰鉴定为参考峰。以此参考峰预计的保留 / 迁移时间对实际保留 / 迁移时间的比率，来修正校正表中的所有其它峰的预计保留 / 迁移时间。

多个参考峰

使用单个参考峰来修正保留 / 迁移时间是建立了这样的假定，即运行过程中，实际保留 / 迁移时间偏离预计保留 / 迁移时间的偏差是均匀且线性地变化。在一个长的运行中，保留 / 迁移时间常常不一致地变化。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为几个独立的区域，在每个区域中，保留 / 迁移时间的漂移假定为线性变化，而每个区域的变化速率可以各自不同。

峰的鉴别
修正的保留 / 迁移时间

说明

如果所设多个参考峰保留时间彼此太近，在整个运行中无法区分开，这种时间修正算法将会不起作用。

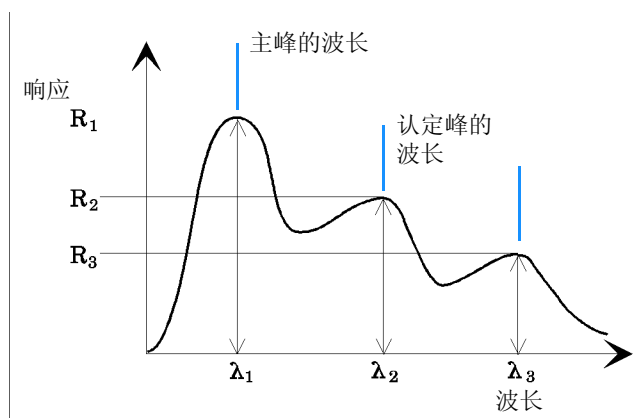
确定特征峰

一个化合物可检测到一个以上的信号。尽管在各种色谱仪中可使用多检测器或使用可产生多信号的检测器，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。一般这些检测器将最接近最大吸收（或面积）波长处的峰设为校正表中的主峰。在图 31 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 31 中，它们为 λ_2 和 λ_3 。

图 31

峰的认定



同一化合物在不同的波长上会有固定的响应比例。

特征峰的响应值就是主峰响应值的某一百分数值。当选定了 Identification Details 选项后，即可在校正表中设定预计响应值的允许界限。如果主峰特征波长 λ_1 与特征峰的比率（如 λ_3 ）在上述界限内，则该化合物即可确认。

峰的鉴别

确定特征峰

信号关联

信号关联即为，某一指定时间窗内从不同检测器信号测到的两个峰代表同一物质。信号关联窗口可以由方法贮存器中定量参数表中的信号关联窗口参数来控制。当此窗口设为 0.0 分钟时信号关联不起作用（参见《宏命令编程指南》）。当信号关联关闭时，从不同检测器中得到的相同保留时间流出的峰将作为不同物质对待。

LC, LC/MS 和 CE 数据缺省信号关联窗口是 0.03 分钟，GC 数据是 0.0 分钟。

特征峰确证

当信号关联起作用时，对所有数据文件类型都会自动启用特征峰确证，可以从方法中的定量参数表中，设定 Use Qualifiers 项来使之不启动（参见《宏命令编程指南》）。当信号关联关闭时，特征峰确证也关闭。

特征峰比率计算

当某化合物特征峰确证启动时，特征峰值与主峰值的比率会被以校正限值确证。所谓计算用的值可以是峰高也可以是面积，将在设定报告中设定。

对目标化合物其特征峰会以同样方式得以校正。用户无需设定预计特征峰比率，这个值会自动得到计算：

特征响应比率 = 特征峰响应值 / 主峰响应值

均在化合物保留时间处测得。

特征峰容量参数设定了特征峰比率的允许范围，例如： 20%。

这个容量可在校正表用户界面中设定 (Identification Details)，它是一个临时百分数。例如，绝对百分数：

允许范围 = $50\% \pm 20\% = 30\% \cdots 70\%$

鉴别过程

进行峰鉴别时，该软件通过积分数据给出三个途径。

找出参照峰

第一个途径确定时间参考峰。软件寻找运行峰的保留 / 迁移时间，用作与校正表中参考峰的保留 / 迁移窗口相匹配。如果该运行峰的保留 / 迁移时间在所建立的校正表峰的窗口之内，则该运行峰确定为校正表中的参考峰。

如果一个窗口内有一个以上的峰，那么其中最大面积或高度的峰被选作参考峰。

找到参考峰后，根据参考峰的保留 / 迁移时间与校正表中给出的保留 / 迁移时间之间的不同，来调整校正表中其它峰的预计保留 / 迁移时间。

找出 ISTD 峰

第二个途径是识别所有的内标峰。若没被确定为 ISTD 峰，则可能被确定为时间参考峰。ISTD 峰由峰的保留 / 迁移时间窗和特征峰来确定。如果在同一个 ISTD 窗口内发现多个峰，就选择最大的峰。

找出其它校正峰

第三个途径确定所有列在校正表中的剩余峰。校正表中的非参考峰通过 RT 窗口与运行峰相匹配。

校正表中每个非参考校正峰都有它自己的保留 / 迁移时间。在每次运行中根据时间参考峰的预鉴别来加以调整。校正峰的保留 / 迁移时间窗口是根据校正峰的修正保留 / 迁移时间来调整的。

如果在同一窗口内发现一个以上的峰，则选择保留 / 迁移时间与预计保留 / 迁移时间最接近，且满足特征峰的峰。

峰的鉴别

鉴别过程

未鉴别出的峰的分类

没有被鉴别出的其它峰，都被归为未知峰。ChemStation 设法将同一化合物的峰归类。如果在多个信号中检测出一个峰，它在每个信号中都具有相同的保留 / 迁移时间，归为一个化合物。

如果在 Calibration Settings 对话框中作出了相应的选择，将会报告未知峰。

定量

定量

本章内容如下：

- 什么是定量？
- 定量计算方法
- 面积百分比法和峰高百分比法计算
- 外标法 (ESTD)
- 归一化法 (norm%) 计算
- 内标法 (ISTD)
- 未鉴别峰的定量

什么是定量？

峰被积分和认定之后，即可进行定量。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：

- 弄清您所分析的化合物。
- 建立分析含有这种化合物样品的方法。
- 分析一个或几个含有已知浓度该化合物的样品，获得各浓度下的响应。

如果您的检测器非线性响应，您应选用较多的浓度进行分析。这一过程应做**多级校正**。

- 分析含有未知浓度的化合物样品，得到未知浓度下的响应。
- 将未知浓度的响应与已知浓度的响应作比较，来确定化合物浓度。

为了获得真实有效的结果，必须在相同条件下采集和处理数据。

定量计算方法

ChemStation 提供了以下几种计算方法：

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

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计算，并形成不同类型的报告。

校正因子

定量分析使用 4 个修正因子：**绝对响应因子**，**乘积因子**，**稀释因子**，**样品量**。这些因子用在校正过程中，补偿检测器对不同样品组成，浓度，样品稀释，样品量等响应的改变，以及补偿单位转换。

绝对响应因子

在一个校正混合物分析中，样品组份的绝对响应因子由该组份含量除以峰的面积或峰高来表示。绝对响应因子用于每次校正计算过程，目的是校正各样品组份的检测器响应。

乘积因子

乘积因子用在每个计算公式中，去乘以每一组份的结果。乘积因子也可用来表示数量单位转换。

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一个数。在分析前的工作中，您可以使用稀释因子来改变结果或校正样品组成的变化。您也可以将稀释因子用于需要用一个常量因子的任何其它用途。

样品量

如果选择了 ESTD% 或 ISTD% 计算，ESTD 和 ISTD 报告给出相对值而不是绝对值。即，每一组份的量用样品量的百分比来表示。ESTD% 和 ISTD% 报告中使用的样品量，将组份的绝对量除以指定量以转化为相对值。

不校正的计算过程

不校正的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以在运行中所有峰的总面积的百分比，来报告运行中每个峰的面积。面积百分比法不需要预校正，也不依赖于检测器范围内的样品进样量，而且不使用任何响应因子。如果检测器中所有组份的响应相等，并都被洗脱出来，那么面积百分比法得出各组份近似的相对含量。

如果检测器中所有组份的响应相等，并都被洗脱出来，那么面积百分比法得出各组份近似的相对含量。

峰高百分比法计算过程以在运行中所有峰的总高度的百分比，来报告运行中每个峰的高度。

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选择的单位。

ESTD 方法

ESTD 过程是基本的定量过程，在相同的条件下分析标准样和未知样品。将未知样所得的结果与校正样的结果相比较，计算出未知样的含量。

ESTD 过程与 ISTD 过程不同，它使用绝对响应因子。通过校正，得到绝对响应因子并保存起来。在接下来的样品运行中，组份量应用这些响应因子计算测量样品的量。这种计算过程中应注意，几次运行的样品进样量应重复性好，因为在样品中没有用来修正进样量或样品配置的标准。

在准备 ESTD 报告时，未知样品中特定化合物的量的计算分为两步：

- 1 通过这种化合物校正点的曲线方程式，使用 Calibration Settings or Calibration Curve 对话框指定的拟合类型来计算。
- 2 未知样品中化合物的量通过下述方程式来计算。这个数量可能会在报告中列出，或在出报告前，用于其他由乘积因子，稀释因子，或样品量所调用的计算。

如果选用了 ESTD 报告，用于计算化合物 X 的绝对量的方程式是：

$$X \text{ 的绝对量} = \text{响应值}_x \times RF_x \times M \times D$$

其中：

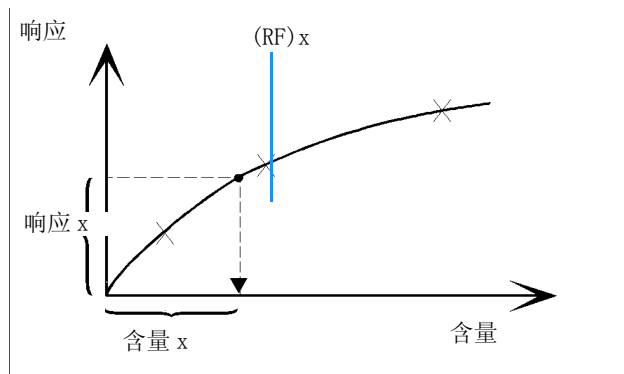
$Response_x$ 是 X 峰的响应；

RF_x 是化合物 X 的响应因子，计算用： $RF_x = \frac{\text{Amount}_x}{\text{Response}_x}$

M 是乘积因子。

定量 ESTD 方法

D 是稀释因子。



乘积因子和稀释因子可以从 Calibration Settings 或 Sample Information 对话框中得到。

如果选择 ESTD% 报告，并且样品含量不为零，则化合物 X 的相应量 (%) 按如下所示计算：

$$\text{Relative Amt of } x = \frac{(\text{Absolute Amt of } x) \cdot 1}{\text{Sample Amount}}$$

其中：

Absolute Amt of x 按以上 ESTD 计算所示进行计算；

Sample Amount 可从 Sample Information 框或 Calibration Settings 对话框中获得，如果 Sample Amount 为 0，则计算 ESTD 结果。

归一化法 (Norm%)

在归一化法中，将响应因子用于峰面积或峰高，以补偿检测器灵敏度针对不同样品组份的变化。

Norm% 报告的计算方法与 ESTD 报告相似，但其计算化合物的相对量而不是绝对含量。

Norm% 报告与面积 % 和峰高 % 报告有相同的缺点，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。归一化报告只有当所有目的化合物都被洗脱 / 移动出来并已被积分时才可使用。在归一化报告中，去掉原来选择的某峰将改变样品报告结果。

用于计算化合物 X 的 Norm% 的公式是：

$$\text{Norm\% of } x = \frac{\text{Response}_x \cdot \text{RF}_x \cdot 100 \cdot M \cdot D}{\sum (\text{Response} \cdot \text{RF})}$$

其中：

Response_x 是 X 峰的面积（或高度）；

RF_x 是响应因子；

$\sum (\text{Response} \cdot \text{RF})$ （响应值）(RF) 是包括 X 峰的所有峰的（面积或峰高）(RF) 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 Calibration Settings 或 Sample Information 对话框中找到。

ISTD 方法

ISTD 方法加入一个已知含量的组份，产生一个统一因子，从而改进了 ESTD 方法，该化合物即为**内标物**，标样和未知样品中都须加入内标物。

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，来计算化合物的浓度。

用作内标物的化合物应与被校正化合物在化学性质上相似，保留 / 迁移时间相近，但在色谱图或电泳图上必须可以完全分开。

表 8

ISTD 方法

优点	缺点
样品量不要求严格。	必须在每个样品中加入内标物。
内标物对仪器的漂移做标准。	
如果 ISTD 与未知物的化学特性相似，样品预制的的影响会减小。	

当 ISTD 过程使用非线性校正时，必须小心，不要由于计算原理误差而导致系统误差。在多级校正中，ISTD 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，那么内标物含量在各级标准样中都应相同。

在内标分析中，目的化合物的含量受内标化合物的含量影响，此两个峰的响应值比率决定了这个影响。

在双运行 ISTD 校正中，未知样品中特定化合物修正含量比率的计算共有以下两步：

定量
ISTD 方法

第一次运行：校正

- 1 校正曲线中各点由校正表中某一峰的各级的含量比率和响应值比率的计算值构成。

含量比率是指该级化合物的含量除以内标的含量。

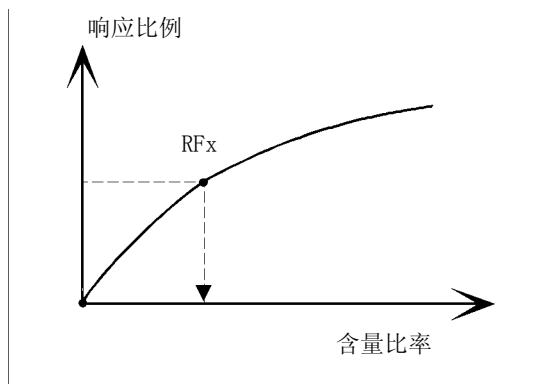
响应值比率是指该级内化合物的面积除以内标的面积或高度。

- 2 依据 Calibration Settings 对话框或 Calibration Curve 对话框指定的曲线拟合类型，来计算某一校正点斜率公式。

$$RF_x = \frac{\text{Amount Ratio}}{\text{Response Ratio}}$$

图 32

含量比率



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值比率。
- 2 未知样品的含量比率通过上面第二步中确定的曲线拟合方程及样品中 ISTD 的实际量来计算。

定量 ISTD 方法

ISTD 法计算校正峰

单级校正中，用于计算校正化合物 X 的实际含量的方程式为：

$$\text{Response Ratio} = \frac{\text{Response}_x}{\text{Response}_{\text{ISTD}}}$$

$$\text{Actual Amt of } x = (\text{Response Ratio} \cdot \text{RF}_x) \cdot (\text{Actual Amount of ISTD}) \cdot M \cdot D$$

其中：

RF_x 是 x 化合物的响应因子；

Actual Amt 是指加到未知样品中的内标的含量，在 Calibration Settings 对话框或 Sample Info 对话框中输入；

M 是乘积因子；

D 是稀释因子。

如果选择了 ISTD% 报告类型，用于计算 x 化合物相对量的方程式如下：

$$\text{Relative Amt of } x = \frac{(\text{Actual Amount of } x) \cdot 100}{\text{Sample Amount}}$$

ISTD 法计算未校正峰

用于未确认峰计算的响应因子的确定有两种方法：

- 1 使用 Calibration Settings 对话框中 With Rsp Factor 框设定的固定响应因子。您可以设定一个 ISTD 修正值来修正固定响应因子。

$$\text{Actual Amount of } x = \text{RF}_x \cdot (\text{Response Ratio})_x \cdot \text{Actual Amount of ISTD} \cdot M \cdot D$$

$$\text{Response Ratio} = \frac{\text{Response}_x}{\text{Response}_{\text{ISTD}}}$$

RF_x 是在 Calibration Settings 对话框中设定的响应因子。

从这些公式中可知，在 ISTD 响应值中的变化用于修正未知化合物的量。

ISTD 方法

- 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。在所有再校正中，所选化合物和不校正峰的响应因子被校正。如果校正峰的响应因子改变了，那么未确认峰的响应因子也要有相同程度的改变。如果建立了校正表，您可以从 Calibration Settings 对话框中的 Using Compound combo 框中选定一个化合物。

用于计算不校正峰 x 的实际量的方程式如上所示。

 校正

校正

本章内容如下：

- 术语概念
- 校正表
- 校正曲线
- 未知样品
- 校正类型
- 分组校正
- 再校正

术语概念

校正

校正通过注射指定的准备好的校准样品，来确定用于计算组份浓度的响应因子的过程。校正表也用于鉴别峰，见第 7 章 “峰的鉴别”。

化合物

在多信号校正中，一个化合物可能由几个峰组成，通常每个信号有一个峰。在单信号校正中，一个化合物对应一个峰。

校正级数

校正级数即为一个校正样品浓度形成的校正点。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，峰的含量与响应值比率。

校正样品

校正样品，也叫标准样品或标准混合物，含有已知含量的欲校正化合物样品。在软件中，校正样品也指通过校正样品瓶进样。

校正样品可从化学供应商中买到或者通过精确测量纯化合物的量来制备。校正样品中化合物的量通常用浓度表示，如以 $\text{ng}/\mu\text{l}$ 作单位。

校正表

依据您所选择的计算过程，校正表将峰面积或峰高转化为含量或浓度。校正表中列出从校正运行中得到的保留 / 迁移时间。这些保留 / 迁移时间与样品运行中峰的保留 / 迁移时间作比较，若匹配，则认为样品峰与校正表中的峰代表相同组份，见第 7 章 “峰的鉴别”。在分析中或即将产生报告时，用输入在每个峰含量来计算报告选用的计算过程的含量。建立一个校正表所需信息的类型和多少随着所需计算过程类型的不同而不同。

建立一个校正表需要以下信息：

- 每个校正混合物组份峰的保留 / 迁移时间，
- 校正混合物中各组份的含量，用同一单位表示。

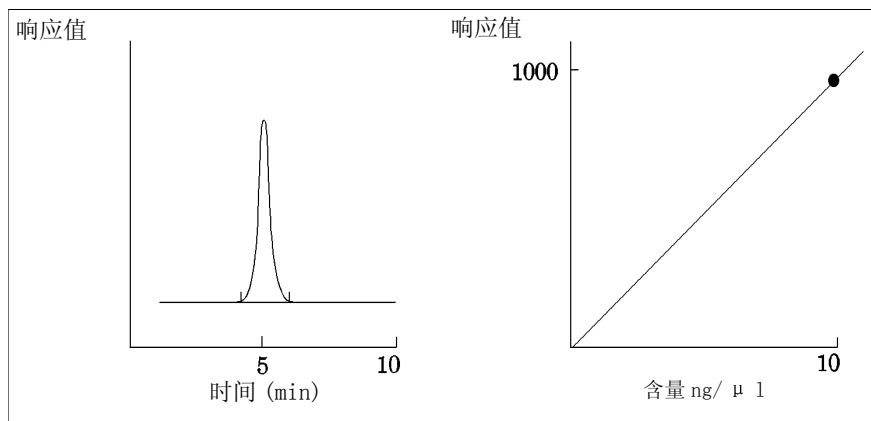
校正曲线

校正曲线是从一个或多个校正样品中获得的化合物的含量与响应值数据的图形表示。

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，如图 33。

图 33

校正样品 (10 ng/ μ l) 和校正曲线



相关系数在校正曲线上与图一起显示，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程度。系数的值用三个十进制数表示，范围在：

0.000 — 1.000

其中：

0.000 = 不拟合

1.000 = 完全拟合

校正

校正曲线

对每个校正级，显示了*相对偏移*。用以下公式计算：

$$\text{1RES} = \frac{\text{Response}_{\text{calibrated}} - \text{Response}_{\text{calculated}}}{\text{Response}_{\text{calculated}}} \quad 10$$

其中：

relRES= 百分相对偏差

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*残留标准误差*，它由下列公式计算：

$$\text{ResSTD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{Resp}_{\text{calibrated}i} - \text{Resp}_{\text{calculated}i})^2}{n - 2}}$$

其中：

ResSTD = 残留标准误差

Respcalibratedi = i 点的校正响应值

Respcalculatedi = 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欲定量化合物的样品。

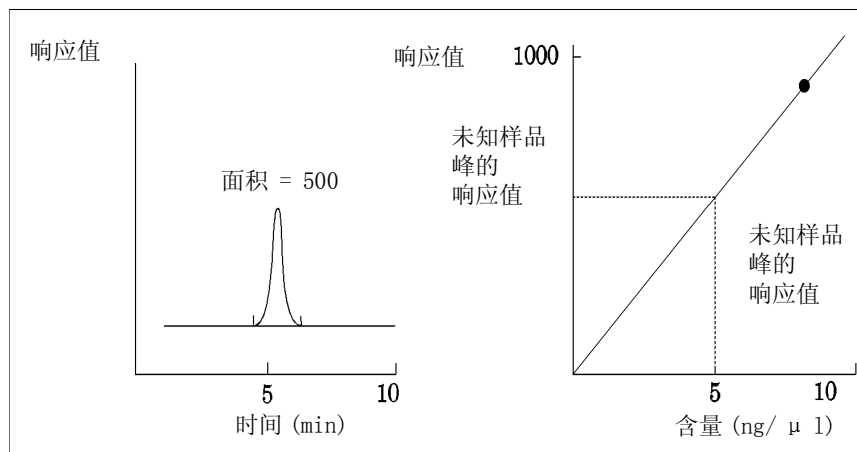
为了弄清未知样品中有多少化合物，必须做到：

- 作出该化合物的校正曲线，
- 注射未知样品，用与标准样品完全相同的方法进行分析，
- 从信号中确定响应值，即由未知含量的化合物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量。

例如，未知样品中的某峰面积为 500，用图 34 所示的校正曲线可以确定未知样品含量为 $5\text{ ng}/\mu\text{ l}$ 。

图 34

未知样品信号和校正曲线



校正类型

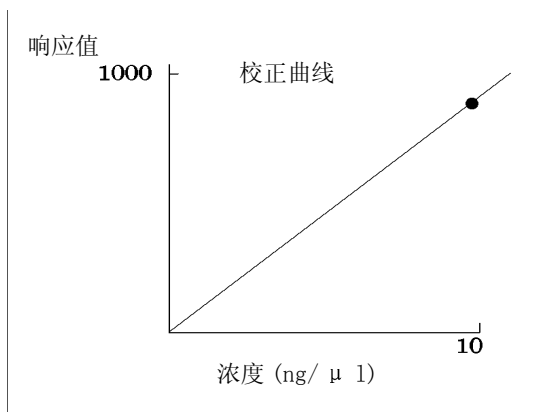
Agilent ChemStation 提供了两种校正类型，即单级校正和多级校正。

单级校正

图 35 所示校正曲线含有一个点，即为单级校正。对于单级校正曲线，待测样品工作浓度范围内的检测器响应假定是线性的，某一组份峰的反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，对样品浓度的检测器响应假定为线性的，并且浓度与响应值图通过原点，这一点并不总是正确的，可能导致不精确的结果。

图 35

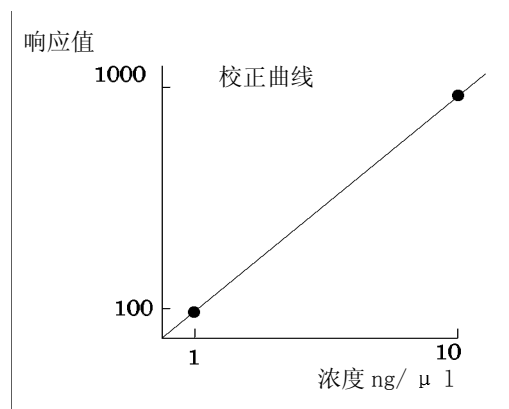
单级校正曲线



为了获得准确的定量结果，校正曲线至少应有两级。这些级应囊括未知样品的预计含量。

图 36

二级校正曲线



例如，若想确定一化合物的含量，并估计未知样品在 $1 - 10 \text{ ng}/\mu\text{l}$ ，那么校正曲线应至少有如图 36 所示的两级。

含量界限

ChemStation 允许用户根据各化合物的绝对量来确定有效定量范围。

多级校正

当对一组份使用的线性响应不够精确或不能精确地确定校正范围时，可用多级校正。每个校正级与一具有组分精确浓度的标准样品相对应，标准样品必须准备好，以便各组份浓度能在整个未知样品预计的浓度范围内变化，用此方法可允许检测器响应随浓度变化，并计算出响应因子。

多级校正曲线共三级，并通过原点的线性拟合。这种通过原点的线性拟合与单点方法校正相似，检测器对浓度的响应假定为线性。两种校正类型的不同在于，线性拟合情况下，检测器响应斜率由通过大量点的最佳拟合决定，一个点对应一级。

图 37

三级的多级校正曲线

相对应的校正表，是用于产生该曲线的信息表，看上去与表 9 所示相似。

在上例中，用于生成三级的校正样品分别为 1，2 和 3。

校正
校正类型

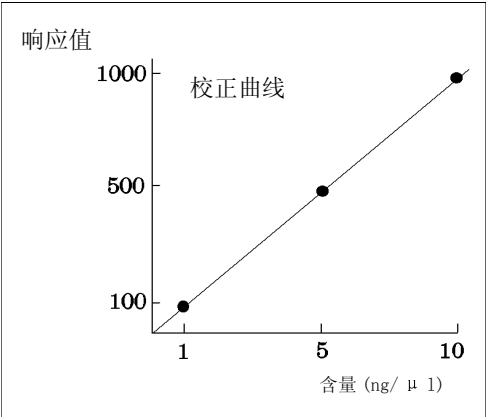


表 9

校正表		
级数	含量 (ng/ μ l)	响应值（面积）
2	5	500
3	10	1000

校正范围

多级校正 在标准样品的整个浓度范围内是有效的。特别当非线性时，校正曲线的外插法，最多只是一种近似。对每个化合物的有效校正范围可在Compound Details 对话框中确定。化合物中每一项可用低限和高限表示，若超出这些限制范围，将在报告中给出注明。

校正曲线拟合

多级校正 可使用多种曲线拟合计算方式。

- Piecewise Linear (分段线性)
- Linear (线性)
- Log (对数)
- Power (乘方)
- Exponent (指数)
- Quadratic (二次方程)

校正

校正类型

- Cubic (立方)
- Average(Response/Amount) (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是非线性的，在这些类型的分析中，线性回归校正方法不适合，应使用多级校正计算。

原点处理

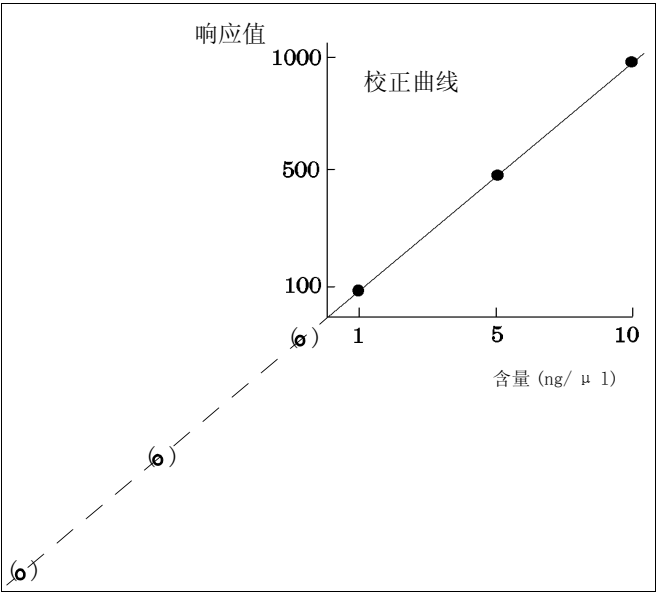
在绘制响应曲线时，有四种方法来处理原点：

- 忽略原点
- 包含原点
- 强制过原点
- 连接原点

在强制过原点的校正曲线中，包括原点。在第一象限中的校正点可以映射到第三象限。用所有的校正点进行回归计算确保结果校正曲线经过原点。这一点说明参见第 178 页上图 38。

图 38

强制过一点包括原点



需要进一步有关校正曲线拟合和原点处理的信息，请见[在线帮助](#)。

校正点加权

在建立缺省校正曲线时，您可以给出用于产生曲线的各校正点的相对权重（或重要性）。下列加权项可供选择：

权	说明
Equal (等权)	所有校正点在曲线中有相等的加权值。
Linear (Amt) (线性权)	含量为 x 的校正点有 $1/x$ 的权重，并用最小含量归一化，以便最大加权因子为 1。将加权值乘以最小量来实现归一化。例如，含量为 x 的校正点的加权值为 $1/x \cdot a$ 其中 a 为在所列校正化合物标样的最小含量。 如果包括原点，其加权值为其它校正点的平均加权值。
Linear (Resp) (线性权)	响应值为 y 的校正点有 $1/y$ 的权重，并用最小响应值归一化以便最大加权因子为 1。将加权值乘以最小响应值来实现归一化。例如，响应值为 y 的校正点加权值为 $(1/y) - b$ ，其中， b 是所制备的家政化合物标样中的最小校正含量的响应值。

校正

校正类型

如果包括原点，其加权值为其它校正点的平均加权值。

Quadratic (Amt) **(平方权)**

含量为 x 的校正点的加权值为 $1/x^2$ ，并用最小含量归一化，以便最大加权因子为 1。将加权值乘以最小量来实现归一化。例如，含量为 x 的校正点的加权值为 $1/x^2 \cdot a^2$ 其中 a 是制备的校正化合物标样的最小校正含量。

Quadratic (Resp) **(平方权)**

响应值为 y 的校正点的加权值为 $1/y^2$ ，并用最小响应值归一化，以便最大加权因子为 1。将加权值乘以最小响应值来实现归一化。例如，响应值为 y 的校正点的加权值为 $1/y^2 \cdot b^2$ 其中， b 是制备的校正化合物标样的最小校正量的响应值。

Calibrations **(校正权)**

根据校正点的再校正次数来对校正点加权，不需要归一化。

平方权校正点加权，例如，能够用来调整校正点的扩展。它确保接近原点的校正点，通常可测得更精确，比远离原点可能扩展的校正点有更高的加权值。

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，但各化合物浓度未知的化合物中，如同分异构体。整个化合物组均被校正，使用下列公式：

校正

$$\text{Conc}_{AB} = \text{RF}_A \cdot \text{Response}_A + \text{RF}_B \cdot \text{Response}_B$$

其中：

Conc_{AB} 包括化合物 A 和 B 的化合物组的浓度

Response_A 化合物 A 的峰面积（或峰高）

RF_A 化合物 A 的响应因子

对一个化合物组中的化合物，我们假定其具有相等的响应因子：

$$\text{RF}_A = \text{RF}_B$$

则化合物组中的化合物的浓度计算如下：

$$\text{Conc}_A = \frac{\text{Conc}_{AB} \cdot \text{Resp}_A}{\text{Resp}_A + \text{Resp}_B}$$

峰加和

峰加和表是专门提供给石化和制药工业的应用的，可以获得更高的效率，有以下特点：

- 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。
- 将所有具相同名称的峰的面积加和。

峰加和表与校正表相似，但又不同，如同校正表一样，也与当前方法相联。

说明

建峰加和表之前，必须已经建好了校正表。

再校正

什么是再校正？

再校正是使校正曲线合理化的一个操作步骤。再校正时所用样品必须含有与原始样品相同的标准化合物，更重要的是，化合物的含量也必须相同。校正样品时，可获得新的响应因子及保留 / 迁移时间，用户也可选择大量校正运行后得出的响应因子平均值，以使响应因子加权相同。

为什么要再校正？

由于色谱 / 电泳图谱的变化，所以绝大多数的校正都具有时效性，再校正对保证分析结果的精确度是必要的。例如，当需要定量样品中所含咖啡因时，必须建立咖啡因的校正表，有时需要更新层析柱 / 毛细管。尽管更换的层析柱 / 毛细管的型号完全相同，但并不能保证更换后的层析柱 / 毛细管与建立咖啡因校正表时的层析柱 / 毛细管完全一致。因此，在使用新的层析柱 / 毛细管分析含有咖啡因未知量的样品时，为保证一致性，必须对校正表进行再校正。只有这样，才能在同一条件下对样品进行定量分析。

手动再校正

您可以手动输入峰的标准信息并且在 New Calibration Table 对话框中使用 Manual Setup 选项来归一化校正表。一般，运行一个标样混合物建立一个新校正方法，建立校正表，输入所有被校正峰的含量来求得响应因子，这样做可能对某些应用来说效率太低，比如说石化工业中，同样的物质已比分析了多年，而各种化合物和检测器的响应因子很容易得到。

您可手动建校正表，输入峰和它们的响应因子，用一含至少一个响应参考峰的标样再校正方法，并选择 Delta% update。

使用峰加和的再校正

再校正运行时，峰加和表中的保留时间范围在做再校正前更新。峰加和再校正这样运行可保证在时间计算中使用更新的数据。

校正

再校正

再校正方式的选择

可通过多种方式，用新的校正数据来更新校正表中的响应。

平均法： 所有校正运行的平均值用下列公式计算

$$\text{Response} = \frac{n \cdot \text{Response} + \text{MeasResponse}}{n + 1}$$

其中：

n = 校准次数

Response（响应值）= 实测响应值

浮动平均法： 计算各次校正的加权平均值，将新的加权值输入 Recalibration Settings 对话框。

$$\text{Response} = \left(1 - \frac{\text{Weight}}{100}\right) \cdot \text{Response} + \left(\frac{\text{Weight}}{100}\right) \cdot \text{MeasResponse}$$

其中

weight（加权值）= 输入 Recalibration Settings 的响应加权值

MeasResponse = 实测响应值

取代法 用新的响应值代替原来的响应值。

再校正的方法

在 ChemStation 软件中有两种再校正方法，即在自动分析程序中可通过自动式或对话式来进行再校正。对话式再校正是在注射了一个或多个校准样品后，用 ChemStation 软件直接进行校正。自动式校正是使用一个程序，在程序中指定再校正的时间，软件会自动进行再校正。有关自动校正的详细说明，详见第 200 页上的“自动再校正”。

关于怎样使用软件进行再校正，请见帮助系统的“How to”部分或 tutorial 教学软件。

未确认峰的再校正

有三种方式可对未确认峰进行再校正。

无需再校正

如果校正表中有一峰在积分结果中不能确定，则校正终止。如发生在序列中，该序列同样被终止。

校正
再校正

部分再校正

该方式只用于已知峰的校正。如果峰消失，不会终止校正，但必须在报告中注明峰消失。

所有保留 / 迁移时间的再校正

该方法通过使用已知峰的保留 / 迁移时间，可对所有已知峰或未确认峰的保留时间 / 迁移时间进行再校正，对未确认峰没有新的响应因子。

自动分析

自动分析

本章内容如下：

- 什么是自动分析？
- 什么是序列？
- 序列参数
- 序列的建立
- 利用序列进行分析
- 序列运行时将发生什么？
- 序列类型

什么是自动分析？

自动分析是对多次进样自动分析。

ChemStation 软件的序列部分允许用户自动进行采样，数据处理及产生报告。

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，都可通过不同的分析方法来进行分析，而且，可使用色谱或电泳谱条件和估计参数的不同设置。

序列参数

Sequence Parameters 对话框含有序列中所有样品瓶的信息，用对话框进行：

- 输入有关数据目录及操作人员名字等信息（操作人员名字可通过读取层对话框看到），
- 选择 Part of Methods to Run 的参数以确定序列如何进行。

如，可选下列任何一项：

- 执行运行时间表，
- 只做采集，
- 只做重新处理。

如果选上重新处理项，用户可选择使用样品开始分析时设定的样品数据，或通过激活 Use Sequence Table 信息检查框，在序列表中输入新的数据来更新样品数据：

- 使用关闭参数设定序列完成时会怎样做。
- 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，定量参数及再校正参数等。

进样器组框可用于支持双进样的仪器 (GC)，选择 Front or Back 来显示序列表中的行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 Insert Vial Range 按钮

如果用同一方法分析许多样品，请用 Insert Vial Range 功能将这些样品快速输入到序列表中，该功能可记录方法名称，瓶号范围，各瓶进样次数，如果需确定样品量，ISTD 量，乘积因子，和稀释因子，也用此功能。然后系统将该范围内的各瓶信息输入到序列表中。

使用 Append Line 按钮

想在序列表中增加新的空白行，请选择 Append Line 按钮。

利用序列进行分析

通过 Sequence 菜单进入和建立序列，序列可同方法一样建立并保存。保存序列时，建立一个扩展名为 .s 的文件。若要编辑或使用该序列，只要用 Sequence 菜单中的 Load Sequence 项即可。

优选样品

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。

含控制样品的序列分析

控制样品也可归入序列表的 Sample Type 中，用于分析控制样品的方法必须包含校正表，该表说明了化合物中某一控制样的范围。如果控制样品超出指定范围，序列分析将停止，并将该信息记录在记录栏中。如果使用 ChemStation 的报告类型，控制样品的范围同样将打印在分析报告上。有关如何确定包含控制样品序列的信息，请见帮助系统的“How To”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。

序列异常中止

异常中止功能可立即停止当前分析。

自动分析

利用序列进行分析

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，您可以增加，减少和改变用于今后分析中的序列行。

例如，为了增加一组新的样品程序，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，Agilent ChemStation 会对此进行处理。

部分序列运行

从 Sequence 菜单中选择 Partial Sequence，可部分执行已设置的序列表。系统显示 Partial Sequence 对话框，用户可从表中选择所需样品进行分析。

Partial Sequence 对话框的一行代表一次运行，每次运行中，需给出瓶号，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 栏中，关于这些代码的解释详见在线帮助。

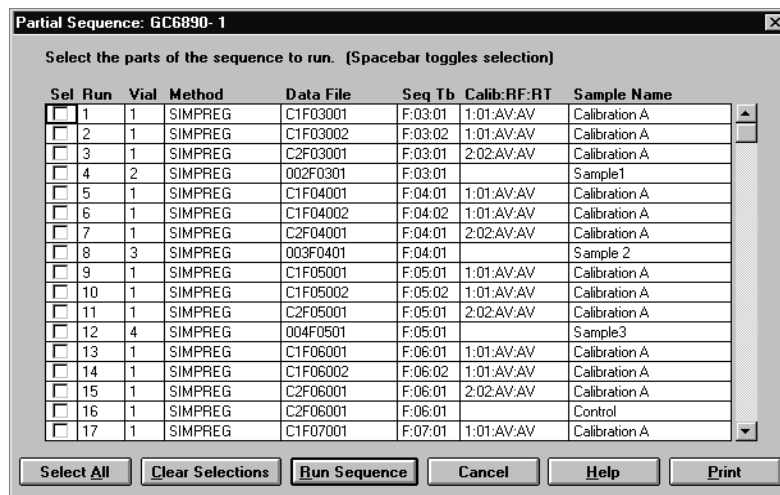
选择 Print 键可打印出部分序列。

当 SimpReg Method 及 Sequence Table（表 14 和表 15）激活时，PartialSequence 对话框的结果如下所示。样品 1，2，4，5 和 8 作了标记以便处理。

自动分析
利用序列进行分析

图 39

部分序列对话框



序列记录文件

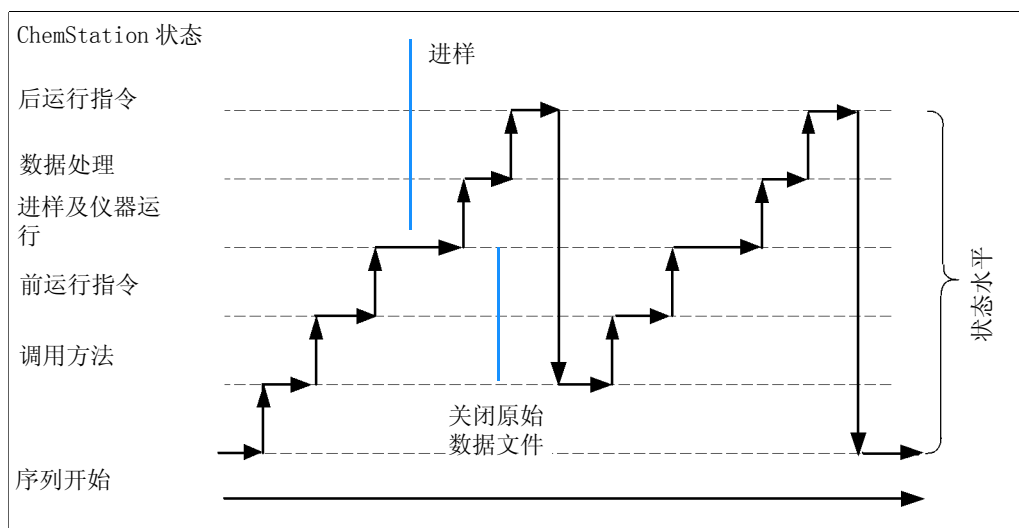
序列记录文件用于显示序列运行中所发生的各种情况。在夜间及无人操作运行时，对于发现所出现的问题是很有用的。记录文件名一律用 .log 扩展名，记录文件放在保存序列分析数据的目录中。

序列运行时将发生什么？

- 如果装有自动进样器，ChemStation 软件首先根据瓶号将样品装入自动进样器中。
- 方法参数装入仪器。
- 执行预运行指令。
- 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指令。
- 执行后运行指令。
- 整个过程中，ChemStation 实时跟踪序列运行过程，并产生一个记录文件。

图 40

序列状态



序列分析中数据文件的命名

下列方法可用于序列中数据文件的命名：

- 自动，
- 手动，
- 前缀 / 计数器。

无论哪种方法，均需确定数据文件所在子目录，详见第 189 页 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.
- 液相色谱及毛细管电泳中，第四个数字是一个分隔用的连字符（-）；在气相色谱中，第四个数字为 F（前面）或 B（后面）。
- 第五及第六个数字表示序列行，用于确定使用的方法，如，01 表示序列第一行。
- 第七及第八个数字表示由方法确定的该瓶的进样号，如，03 为第三个进样。

空白运行

例如，NV--0499.D

其中：

- NV 表示无瓶。
- - 为分隔用的连字符。
- 0499 为序列第四行的第 99 次空运行。

手动输入数据文件名

序列表中有一栏名为 Datafile，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。若有内容输入，则 ChemStation 将此内容作为运行的数据文件名。

在手动命名的一行中，如果一样品瓶的进样次数超过一次，ChemStation 将自动删去用户输入的文件名的后几个字母，并加上进样号，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，ChemStation 将对每次分析给出一个名字。对于支持双信号分析的仪器，如 GC，ChemStation 将为每个信号建立一个名字。

ChemStation 通过用户提供的前缀（1-7 个字母）及计数器（8 减去前缀字母数），来建立数据文件名。

在下面的例子中，TEST 为前缀，0001 为计数值。

TEST0001

每建立一个数据文件，计数器便增加一次。

后序列操作

用户可以规定，在序列正确完成或者 ChemStation 在序列运行中遇到出错等情况时，将做些什么。对液相色谱而言，只要激活 Sequence Parameters 对话框中的后序列 Cmd/Macro 检查框并作出如下之一的选择：

- 当泵和灯关闭时，将系统设置为 STANDBY 状态。
- 当所有的灯都关闭时（仅适用于 LC 及 CE），将系统设置为 LAMPOFF 状态。
- 当所有泵都关闭时（仅适用于 LC 及 CE），将系统设置为 PUMPOFF 状态。
- 使用缺省 SHUTDOWN 指令或修改 SHUTDOWN.MAC 来确定具体操作。

使用缺省 SHUTDOWN 指令或修改 SHUTDOWN.MAC 来确定具体操作。使用其它关闭指令，可将流量设置为零或者慢慢减少流量。

在 Sequence Parameter 中，可规定任何运行的用户指令，只要将指令名放入 Post-Sequence Cmd/Macro 中并核对该框。

未准备好等待时间（仅适用于 LC 及 CE）

Sequence Parameter 中的 Not Ready Timeout 是指系统等待仪器预备好的时间长度—超过这一时间系统将关闭。

等待时间（仅适用于 LC 及 CE）

Sequence Parameter 允许用户确定一个等待时间，即调用方法后进样开始前的时间，在使用新的分析条件时，该时间用于层析柱 / 毛细管柱的重新平衡。

自动再校正

操作条件改变后，常常再做校正。例如，更换柱子或毛细管柱。自动再校正通常是在一系列分析工作开始时进行，或者在分析过程中的某一时刻进行，以便补偿一些影响分析的因素。

有两种自动序列再校正：

- 简明校正序列
- 循环校正序列

再校正详述

序列的再校正参数直接输入序列表，这些参数确定方法是怎样被再校正的。

序列表中的再校正参数

响应因子及保留 / 迁移时间可用多种方法更新。校正级数，更新响应因子及更新保留 / 迁移时间等指令，用于重新对校正表进行校正时的数据分析。

当在样品表的 SampleType 栏中输入 Calibration 时，下列各栏也就可以编辑了：

- Cal Level (校正级数)
- Update RT (更新保留时间)
- Update RF (更新响应因子)
- Interval (间隔)

表 10 显示可输入各栏中的值。

表 10

序列表中的再校正参数

CAL Level (校正表级数)	Update RT (更新保留时间)	Update RF (更新响应因子)	Interval (间隔)
校正表级数 # (1-999)	不更新	不更新	循环再校正间隔 # (1-999)
	平均法:	平均法:	空白
	取代法	取代法	
		括弧	
		Delta%	

表 10 显示序列表中含校正参数及可输入值的各栏。

不更新

不改变响应因子或保留 / 迁移时间。

自动分析 再校正详述

取代

用当前值取代原来的保留 / 迁移时间或响应因子（面积或峰高）。对于再校正中未发现的峰，响应因子不变。

平均

将建立在原有校正运行上的各峰的保留 / 迁移时间及响应因子（峰面积或峰高）值平均，并对所有平均值进行再校正。若在再校正过程中有峰丢失，则该峰的平均响应因子也不会受到影响。

括弧

样品被其前的标样和其后的标样括起来。当一个括弧中的最后一个标准样品运行完成后，即进行数据处理，所得校正数据将取代原有数据。相近的括弧标样值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，将做校正并将结果（响应因子）输入到校正表中，这些结果将用于以后的定量校正。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。

Delta%

delta% 计算方式可将手工输入校正表的响应因子与分析时得到的响应因子进行对比。然后 delta% 被用于校正表中的所有校正峰。你可以确定几个内标物，用测量得到的它们的响应因子来计算其它峰新的响应因子。指定的内标物被用来进行校正表中每个峰的 delta% 计算。

序列类型

以下是序列类型：

- 简明校正序列
- 循环单级校正序列
- 循环多级校正序列
- 简明及循环混合序列
- 带括弧校正的循环校正序列

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再校正。

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。校正表中的每个标准样品都将做一次再校正。

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再校正，例如，间隔值为 2，即表示每隔 2 个样品瓶做一次再校正。

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再校正。

下面这个例子说明用含有方法 A 及方法 B 的序列来分析两组样品。A 和 B 均为多级校正方法，将根据规定的间隔自动进行再校正。

对每种方法，Sequence Table 有三种输入：

- 两个校正级：

序列 1，2 行使用方法 A。

序列 8，9 行使用方法 B。

- 五种样品输入：

序列 3-7 行使用方法 A。

序列 10-14 行使用方法 B。

由 Sequence Recalibrate Table 中的再校正间隔值来决定校正。

- 每隔两个样品以方法 A 做一次再校正。
- 每隔三个样品以方法 B 做一次再校正。

自动分析
循环多级校正序列

下面是一个删减过的序列表，简单作一说明。

表 11 方法 A 及方法 B 的序列表

Line	Vial	Sample Name	Method Name	Inj /Vial	Sample Type	Cal Level	Update RF	Update RT	Interval	
1	1		Method A	1	校正	1	平均法:	不更新	2	
2	2		Method A	1	校正	2	平均法:	不更新	2	
3	10		Method A	1						
4	11		Method A	1						
5	12		Method A	1						
6	13		Method A	1						
7	14		Method A	1						
8	3		Method B	1	校正	1	平均法:	不更新	3	
9	5		Method B	2	校正	2	平均法:	不更新	3	
10	20		Method B	1						
11	21		Method B	1						
12	22		Method B	1						
13	23		Method B	1						
14	24		Method 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。

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:

- 当校正级为 2 时，每瓶进样二次，间隔值设置为 3。

表 12

方法 A 的分析次序			
Inj No.	Method	Vial	Operation
1	Method A	1	Calibration level 1 and report
2	Method A	2	Calibration level 2 and report
3	Method A	10	Sample analysis and report
4	Method A	11	Sample analysis and report
5	Method A	1	Calibration level 1 and report
6	Method A	2	Calibration level 2 and report
7	Method A	12	Sample analysis and report
8	Method A	13	Sample analysis and report
9	Method A	1	Calibration level 1 and report
10	Method A	2	Calibration level 2 and report
11	Method A	14	Sample analysis and report

注意：Sequence Table 设置后，只要看 Partial Sequence 中的运行次序即可知表 12 和表 13 中的结果。

自动分析
循环多级校正序列

表 13

方法 B 的分析次序			
Inj No.	Method	Vial	Operation
12	Method B	3	Calibration level 1 and report
13	Method B	5	Calibration level 2 and report
14	Method B	5	Calibration level 2 and report
15	Method B	20	Sample analysis and report
16	Method B	21	Sample analysis and report
17	Method B	22	Sample analysis and report
18	Method B	3	Calibration level 1 and report
19	Method B	5	Calibration level 2 and report
20	Method B	5	Calibration level 2 and report
21	Method B	23	Sample analysis and report
22	Method B	24	Sample analysis and report

简明及循环混合校正

该类序列可以在同一序列中包括简明及循环校正。

这一特性允许用户在序列开始时对方法全面进行再校正（*简明再校正*），然后在序列中更新校正（*循环再校正*）。

- 序列表中每一校正级的两个校正行必须确定，一校正行用于简明再校正的输入，另一校正行用于循环再校正的输入。
- 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。

举例

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

表 14 用于 SIMPREG 的序列表

1	1		SimpReg	1	校正	1	平均法:	平均法:	3	
2	1		SimpReg	1	校正	1	取代法	取代法		
3	2		SimpReg	1						
4	3		SimpReg	1						
5	4		SimpReg	1						
6	5		SimpReg	1						
7	6		SimpReg	1						

单级校正有两种输入：

- 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再校正参数，即做一次全面再校正，没有再校正间隔值。

序列表

序列表有 7 行，第一行是循环再校正样品，第二行是简明校正样品，该项只在序列开始时运行一次，第 3-7 行是分析样品。

序列表中的次序很重要，所有循环再校正瓶号必须在样品输入前或在任一简明校正输入前出现。

SimpReg 分析次序

本节讲述 SimpReg 方法的分析次序。

表 15

SimpReg 分析次序				
序列行	进样号	方法	样品瓶	运行
2	1	SimpReg	1	Simple calibration
1	2	SimpReg	1	Regular calibration
3	3	SimpReg	2	Sample analysis
3	4	SimpReg	3	Sample analysis
4	5	SimpReg	4	Sample analysis
5	6	SimpReg	1	Regular calibration
6	7	SimpReg	5	Sample analysis
7	8	SimpReg	6	Sample analysis

带括弧校正的循环校正序列

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。

举例

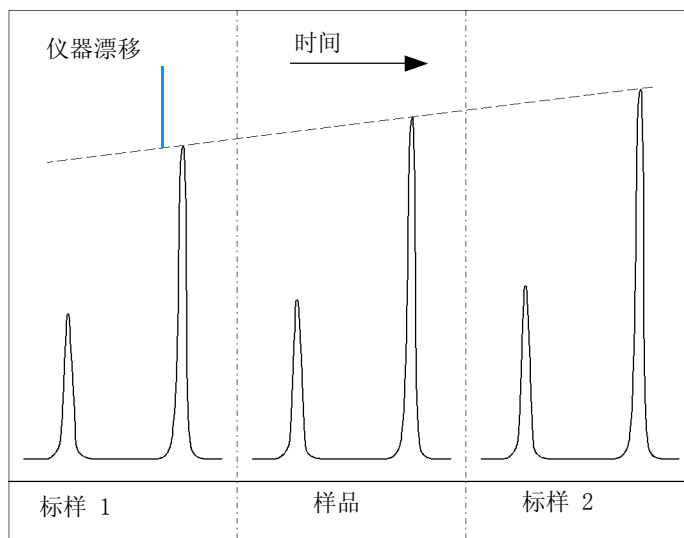
考虑下列的情况：

- 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。
- 第二次进样是样品，见图 41。

为了得到二次进样（样品）精确定量结果，插入点必须在两个校正样品中间，见图 41。这个过程即为括弧。

图 41

括弧



在括弧循环校正序列中，通过将当前的校正结果与以前的校正结果平均后，产生用于计算未定量结果的新校正表，新校正表能更准确地反映分析样品时的仪器响应情况。

括弧序列操作

- 分析第一个标准样品。
- 分析样品。
- 分析下一个标准样品。
- 将新的响应因子取代原有的响应因子，产生一个新的校正表，并将校正运行的平均值放入新的校正表中。
- 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。

举例

以含有 Brack. M 方法的例子来说明序列括弧情况。Brack. M 方法是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 7 行，前两行说明每级的再校正条件，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：

- Update Response Factor 栏中输入 Bracket，指明用标准样品做分类校正。
- Update Retention/Migration Times 栏输入 Replace，使保留 / 迁移时间做取代。
- Recalib Interval 栏中的数字 3，表示每进样三次后作再校正。

表 16 BRACK-M 方法序列表

1	1		BRACK-M	2	校正	1	括弧	取代法	3	
2	2		BRACK-M	2	校正	2	括弧	取代法	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						

自动分析
带弧校正的循环校正序列

括弧序列分析次序

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再校正序列

使用小循环标准样品瓶的循环再校正序列

当运行一个很大的序列并进行循环再校正时，由于一定样品进样后就会自动进行再校正过程，所以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再校正，而每个校准样品瓶假定同样的范围。

确定了很多校准样品瓶后，甚至可以令每个校准样品瓶只使用一次，对于每次再校正中要求使用一新校样瓶的情况中十分重要。例如，被分析可能因为隔垫被刺破而挥发或因为遇到金属的针而降解，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法。

自动分析

使用含相同浓度的多个标样的循环再校正序列

对每一校正级建一个独立的循环再校正行。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再校正间隔，例如，如你的序列应每隔 6 个样品进样再一次再校正，就将再校正间隔设为 6。

表 17 每级三个瓶的循环再校正序列

瓶号	样品名称	样品类型	方法名	进样次数	级数	更新保留时间	更新影响因子	间隔
1	Cal1a	Calib	MethodA	1	1	Avg	Avg	6
2	Cal1b	Calib	MethodA	1	1	Avg	Avg	6
3	Cal1c	Calib	MethodA	1	1	Avg	Avg	6
5	Cal2a	Calib	MethodA	1	2	Avg	Avg	6
6	Cal2b	Calib	MethodA	1	2	Avg	Avg	6
7	Cal2c	Calib	MethodA	1	2	Avg	Avg	6
10	Sample10	Sample	MethodA	6				
11	Sample11	Sample	MethodA	6				
12	Sample12	Sample	MethodA	6				
13	Sample13	Sample	MethodA	6				
14	Sample14	Sample	MethodA	6				

运行的次序是：

- 瓶 1 (Cal1a)
- 瓶 5 (Cal2a)
- 瓶 10 进 6 次 (Sample 10)
- 瓶 2 (Cal1b)
- 瓶 6 (Cal2b)
- 瓶 11 进 6 次 (Sample 11)
- 瓶 3 (Cal1c)
- 瓶 7 (Cal2c)
- 瓶 12 进 6 次 (Sample 12)

自动分析

使用含相同浓度的多个标样的循环再校正序列

- 瓶 1 (Cal1a)
- 瓶 5 (Cal2a)
- 瓶 13 进 6 次 (Sample 13)
- 瓶 2 (Cal1b)
- 瓶 6 (Cal2b)
- 等

自动分析

使用含相同浓度的多个标样的循环再校正序列

每次使用不同样品瓶的循环再校正

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 个样品做一次再校正，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括弧的括弧序列

括弧序列同样有此功能。通过设定标样瓶的大致瓶数范围，来设定一个括弧序列，使用不同的标样瓶来开始和结束括弧。这种情况，一样须标样行相邻且标样瓶位置也相邻。

括弧标样瓶是小循环方式还是一次进样只决定于每级的标样瓶的总数以及序列要求的再校正次数。

自动分析
使用含相同浓度的多个标样的循环再校正序列

下面例子中设定 3 个样品被标样括住。括弧开始的校样瓶与结束的不同，每个样品进样后要求一次再校正，所以再校正间隔设为 1，每级校样行数为样品数加 1。

表 18 使用不同瓶开始和结束括弧

瓶号	样品名称	样品类型	方法名	进样次数	级数	更新保留时间	更新影响因子	间隔
1	Calla	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
2	Callb	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
3	Callc	Calib	MethodA	1	1	Brkt	Brkt	1
4	Calld	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 (Calla), 开始括弧 1
- 瓶 10 (Sample10)
- 瓶 2 (Callb), 结束括弧 1 and 并开始括弧 2
- 瓶 11 (Sample11)
- 瓶 3 (Callc), 结束括弧 2 并开始括弧 3
- 瓶 12 (Sample 12)
- 瓶 4 (Calld), 结束括弧 3

批处理

批处理

本章内容如下：

- 什么是批处理？
- 批处理配置
- 浏览功能
- 批处理报告

什么是批处理？

批处理是一种数据分析的功能，用来帮助我们迅速简捷地浏览序列或其中一些运行的结果，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。运行结果前可以核查校正精确度，仪器性能和各自的积分情况，那些改变了积分参数的色谱图可与数据文件一起保存。这个环境也提供了所有其它数据分析的功能，如峰速度，谱库检索等。

批处理使用与校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，每调一个新样品来处理时，可以选择批处理步骤（积分，鉴定 / 定量，报告）。

批处理中所有的校正运行用来建立一个校正表，使用平均响应因子以备定量之用。

批处理表

所有运行显示于一个用户配置的批处理表：

- 表中列数极其内容可设；
- 运行可按以下分类：
 - 运行索引（获得运行时的次序），与其它标准无关，
 - 样品类型（先控制样品，然后校正样品，然后标准样品）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（如运行中使用多种方法），每种方法中再用运行索引；
- 样品、标样和控制样品可在表中显示或隐去；

批处理中每行是一个选中的运行，您可以从批处理中去掉某一运行的显示，只要把它的样品类型变为 Removed。

化合物表

化合物结果显示在一个用户设定的化合物表中，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（样品和控制样品被隐去），化合物表中将显示其它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。

对于含有化合物特有信息的列，你可以通过在列设定时加 **%s** 来在表头中加入化合物的名称。

批处理

批处理配置

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。

对于含有化合物特有信息的列，你可以通过在列设定时加 **%s** 来在表头中加入化合物的名称。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：

- 手动地，从表中选择一个运行来显示，
- 自动地，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。

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，您也可以在批处理中去除对当前的色谱图进行的改变，或对所有色谱图的所有改变。

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。

批处理报告

用户编制的批处理表（见第 224 页上的“批处理表”），可以直接打印到打印机，显示在屏幕或打印到用户指定前缀的下列格式之一的文件中。

- ASC II 文本文件，使用 .TXT 扩展名。
- Data Intechange Formate 文件，使用 .DIF 扩展名。
- Comma-Separated Values 形式，使用 .CSV 扩展名。
- Microsoft Excel 文件，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，分类优选法与批处理表中一样，见第 224 页上的“批处理表”。

批处理记录

批处理会形成一个与当前批处理相关的所有举动的记录，所有改变批处理的举动（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注明事件的说明。

您也可以在批处理记录中加入自己的详述，已存在的批处理记录无法更改，且只有通过 Batch History（批处理记录）菜单项才能进入批处理记录中。

批处理
批处理报告

ChemStation 报告的使用

ChemStation 报告的使用

本章内容如下：

- 什么是报告？
- 报告结果
- 定量分析结果
- 报告类型
- 报告的输出
- 序列摘要报告

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。当化合物的含量与其所产生单位面积或峰高一致的话，则该报告为最终报告。

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。报告中列出保留 / 迁移时间、含量、响应因子等各项。

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

ESTD 列出所有以用户所选单位为单位的结果，或以各化合物在混合物中的百分含量为单位的结果。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。

报告结果

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。

控制图报告

控制图对指定的校正化合物多次运行后的单一结果进行追踪。控制图特点在化学工作站运行后安装。利用控制曲线图可将每次运行后追踪的结果转到 Microsoft Excel 工作表格中，然后在 Excel 中打印报告。

定量分析报告

报告形式可通过所用计算方法的名字来标记，如：ISTD 报告，各种形式简单说明如下。（报告计算请见第 8 章 “定量”）。

面积 % 这是最简单的报告形式，样品组分的不同检测器响应值不作修正，因而也无需校正，面积 % 与其它项一起使用，对建立校正表特别有用。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 % 这是类似于面积 % 报告的一种报告形式，但用峰高代替峰面积进行计算。

Norm% 归一法报告中，各组分以在混合物中的百分比形式报告。在计算百分比之前，用检测器响应因子对峰进行修正。

ESTD 产生每一组分实际含量的报告，单位由用户所定，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体积。

ESTD% 产生进样样品各组分的相对百分比报告，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体积。

ISTD 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，不必考虑进样体积多少，而且可以对运行中的仪器变化进行修正。

ISTD% 产生进样样品各组分含量的相对百分比报告，在分析样和校正混合物中使用内标法时，不必考虑进样体积多少，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：

通过选择 Specify Report 对话框中适当的框，可用任何报告类型报告某信号。

- **None** 无文本报告。只有选择 Add Chromatogram Output 时才出色谱图报告。
- **Short** 包括所有积分信号的定量文本结果，这些信号在 Signal Details 对话框中设置（只用于 LC）或在 Signal 对话框中设置（只用于 GC）。
- **Detail** 包括标题、定量结果、校正曲线，标题储存在方法目录下的 RPTHEAD.TXT 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。
- **Header + Short** 包括文字标题及定量文本结果，标题储存在方法目录下的 RPTHEAD.TXT 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 + Short** 包括标题、样品信息、仪器运行条件、记录栏、信号及定量结果，标题储存在方法目录下的 RPTHEAD.TXT 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 + Detail** 包括标题、样品信息、仪器运行条件、记录栏、信号、定量结果及校正曲线，标题储存在方法目录下的 RPTHEAD.TXT 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。
- **Full** 包括标题、样品信息、仪器运行条件、记录栏、信号及定量结果，标题储存在方法目录下的 RPTHEAD.TXT 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。
- **Performance** 根据 System Suitability 菜单中的 Edit Performance Limits 对话框所定范围出报告。

报告类型

对未校正方法而言，报告参数包括峰号、保留 / 迁移时间、峰面积、峰高、信号说明、实际半峰高峰宽、(参见 P 256 实际峰宽 W_x [min]) 峰的对称性、 k' 、柱效 (塔板数) 和峰的分离度。

对校正方法而言，报告参数包括峰号，保留 / 迁移时间，化合物名称，含量，信号说明，实际半峰高峰宽，峰的对称性， K' ，柱效 (塔板数) 及峰的分离度。

峰宽以峰的拐点为准计算，积分器所用的峰宽计算公式并不复杂，塔板效率及峰的分离度以所计算的峰宽为基准，报告标题包含所有的方法相关信息，如仪器，柱 / 毛细管柱，样品及所需参数，信号图也包含在内。

- **Performance + Noise** 将 Performance 报告类型与 System Suitability 菜单中的 Edit Noise Range 对话框所规定的噪声范围内的噪声计算结合起来。另外，噪声包括六倍于标准误差的噪声，峰—峰噪声及 ASTM 噪声等，漂移同样可以测定。
- **Performance + Extended** 产生扩展报告，报告上有峰的计算及峰的曲线图的各种参数，峰的曲线图包括基线，切割线，所定峰高处的峰宽。这种报告类型仅含有校正峰。

除打印 Performance 报告类型的各种参数外，也可打印更多的峰运行参数：峰起点与终点时间，不对称峰，剩余峰，峰宽，USP 拖尾因子，数据点间的时间间隔，数值点数，统计分布情况，塔板情况，每米塔板数，峰的选择性及分离度等。峰宽、塔板情况、每米塔板数选择性及分离度等均可通过实际半峰高、 5σ 、正切及拖尾等方法来计算 (详见第 255 页上的“性能测试定义”)。

报告标题包含所有与方法相关信息，如仪器，柱 / 毛细管柱，样品，采集参数及信号图。峰性能参数计算法详见第 255 页上的“性能测试定义”。

光谱报告类型 (**Short + Spectrum**, **Detail + Spectrum**, **Performance + Library Search**) 详细说明参见 *了解您的光谱软件*。

报告类型

在报告类型中加入一个自设定的报告

可以在工作站中 Report Layout (报告形式) 画面下设计一个报告格式，将其加入到报告类型中以便今后挑选。

说明

除了 performance 报告外，所有报告都列出积分器用更复杂的公式计算出的峰宽，（有关详细说明参见第 87 页上的“峰宽”）。

报告类型其它参数

峰加和表

峰加和表是专门提供给石化和制药工业的应用的，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，只有归一化报告中用峰加和报告代替标准报告计算。

未校正峰的报告格式

欲改变未校正峰的报告格式，可在 Specify Report 对话框中选择下列内容：

- 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，叫未校正峰列在几个独立的表中。
- 选择 With Calibrated Peaks，将未校正峰与校正峰报告在一起。
- 未校正峰不做报告。

报告的输出

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

报告可用四种格式保存，每种格式均有一特定的扩展名，因此一份报告可选用多种格式。

- .TXT**

报告文件以 ASCII 文本文件方式打印。

- .WMF**

报告的图（信号或校准曲线）用 Microsoft Windows metafile(WMF) 文件格式贮存，一个报告可以有多个 .WMF 文件，所得文件格式符合 Windows 软件设计文件所规定的 Microsoft 标准文件格式。这些文件与许多专用软件包所用的 AldusPlaceable Metafile(APM) 格式相匹配。

- .DIF**

表格式报告数据以 Data Interchange Format (DIF) 格式贮存，这种格式可用于通用程序，如，用于 Microsoft Windows EXCEL 中。只有 Short 报告类型中的信息才可贮存，与所选报告类型无关。

- .CSV**

报告格式为 Comma Separated Values (CSV)，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 Short 报告类型中的信息才可贮存，与所选报告类型无关。

报告的输出

一个报告可以有多个 .DIF 和 .CSV 格式文件。对每个报告来说，第一个文件，包含有报告的标题信息，如，REPORT00.CSV，随后的文件包含有表格式结果。

若结果按保留 / 迁移时间分类，则整个表中只有一个文件，如，REPORT01.CSV。

若结果按信号分类，则每个信号有一个独立的表格，在这种情况下，文件名分别为 Report01.CSV 到 ReportNN.CSV，其中 NN 为信号数。

.XLS 报告以 (XLS) 格式输出到 Microsoft Excel 表中，一般需另外处理。

序列摘要报告

概览

ChemStation 可以针对各种样品分析打印不同的标准报告，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。

序列摘要报告包括：

- 标题页，
- 仪器的状态，包括仪器版本号及所用分析柱 / 毛细管柱的详细情况，
- 序列表，说明怎样做序列自动分析，
- 记录栏，记录序列分析的内容及分析过程中发生的意外之事，
- 各种方法，
- 每一样品的单独报告，
- 按所选标准进行分析统计，仅对标准化合物进行统计，
- 参考报告的各部分建立标明页码的目录。

序列摘要报告的建立

建立序列摘要报告时，通过激活相应的检查框，选择下列九类中的任意几种进行组合，并且可从模板选择中选择报告类型。每一模板确定了整个序列摘要报告中特定部分的内容和安排。

可选择以下几种序列摘要报告类型：

- **One Page Header (每页标题)**

GLP 模板用大写字母打印 GLP，以此作为报告的标题页，标题页中也包括日期及签字处。

- **Configuration(仪器状态)**

若在报告中要求有仪器状态及分析柱的条件，则选择 Configuration。

- **Sequence Table(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，选择 Sequence Table 表中将说明系统运行的内容。

序列摘要报告

- **Logbook (记录本)**

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 Logbook。

- **Methods (方法)**

选择 Methods 以列出用于自动分析的各种方法。

- **Analysis Reports (分析报告)**

选择 Analysis Reports 以得到各个分析报告, 这些分析报告是根据各种方法所需的报告类型而得出的。

根据方法所定的报告类型进行分析后, 可打印各分析报告, 除非是 Sequence Summary Reporting 中的报告部分。参见 243 页上的“序列输出”。

- **Statistics for Calibrated and Sample Runs (标样和样品运行)**

选择 Statistics cal. Runs 进行标准样品的统计分析, 选择 Statistics Sample Runs 进行未知样品的统计分析。

两种选择均有 Standard Statistics 及 Extended Statistics 两种模板形式, Extended Statistics 以图形方式打印分析统计趋势, 而 Standard Statistics 仅打印文本。只有当用户选择 Sequence Summary Parameters 对话框中的 Extended Statistics 时, 才可选择 Items and Limits for Extended Statistics 对话框中的各项。

若从 Sequence Summary Parameters 对话框中选择 Standard Statistic 项时, 统计报告的内容包括:

保留 / 迁移时间,
峰面积,
峰高,
样品量,
半峰高时的峰宽,
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, 即与浓度有关的各项, 如, 峰面积, 峰高样品量 (见 Items and Limits for Extended Statistics 的对话框) 等都起同样作用, 不考虑校正级数差异。因此, Statistics for Calibration Runs 的数值对于序列中的多级校正方法是没有用的

- **Summary (摘要)**

选择 Summary 将打印所分析样品及所用方法的概要情况, 若与其它的 Sequence Summary 项同时选用, 则与序列摘要报告的其它部分有关的页

序列摘要报告

码也会打印出来

有两种 Summary 类型:

Sample Summary 列出序列中样品分析的详细内容, 这些内容包括样品信息如样品名称, 数据文件名, 所用方法及瓶号。

Compound Summary 列出含有各校正化合物和各峰的基本定量结果的样品分析情况, 取决于方法所定的报告类型。

• Sequence Output (序列输出)

在 Sequence Output 对话框中, 用户可确定序列摘要报告应打印在何处。

选择 Report to file 并输入一个文件名, 报告就存到指定文件中。默认情况下, 数据存入 GLPrprt.txt 文件。在双进样的 GC 系统中, 前进样器的数据存入 GLPrprt.txt, 而后进样器的数据存入 GLPrptB.txt。

选择 Report to printer 将在系统的打印机上打印报告。

打印每一次运行的报告同样会引起分析后样品报告的打印。除全部分析完毕后所得的规定用于序列摘要报告中的报告外, 各报告均将被打印。用户可以通过 Sequence Output 规定报告输出到何处, 或使用各方法所规定的输出形式。

评价系统适应性

评价系统适应性

在仪器及分析方法使用前对其执行情况进行评估，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。ChemStation 软件提供三种自动检测工具。仪器检测包括检测器灵敏度、保留时间的精确度、及峰面积的精确度。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。系统检测包括样品量的精确度、两个特定峰之间的分离度和峰的拖尾情况。

必须遵守如下条例之一的实验室：

- 优良实验室规范条例 (GLP)，
- 优良生产规范条例 (GMP) 和现行优良生产规范条例 (cGMP)，及
- 优良自动化实验室规范 (GALP)

应进行检测工作并记录全部结果。实验室是质量控制体系的一部分，遵守 ISO 9000 的实验室，必须说明仪器的正常运行情况。

ChemStation 比较几次运行的结果，并在序列报告摘要中进行统计计算。

检测结果以管理部门及审计员认可的方式记录。统计应包括：

- 峰的保留时间
- 峰面积
- 样品量
- 峰高，
- 半峰宽
- 峰的对称性
- 峰拖尾
- 容量因子 (k')，
- 塔板数
- 峰的分离度
- 与前一峰的相对选择性
- 斜峰
- 剩余峰

预计值、标准偏差、相对标准偏差及置信区间均可计算。用户可对标准偏差、相对标准偏差或置信区间中的任一参数设置范围。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。ChemStation 的记录栏可记录运行前后的仪器状态。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。如果与仪器相符，这些产生于色谱 / 电泳谱的记录可通过命令重新获得，例如：在检查过程中，可重新调用这些记录。

基线噪声和漂移可自动测得。用这种方法，通过每个标准化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：

- 仪器的详细情况，
- 层析柱 / 毛细管柱的详细情况，
- 分析方法，
- 样品信息，
- 采样信息，
- 信号说明及基线噪声检测，
- 标有保留 / 迁移时间或化合物名称的信号。

另外，下列信息用于色谱 / 电泳谱中各被校正化合物：

- 保留 / 迁移时间，
- k' ，
- 峰的对称性，
- 峰宽，
- 塔板数，

评价系统适应性

- 分离度,
- 信噪比,
- 化合物名称。

噪声检测

噪声可通过一信号选定时间范围内的数据来检测。噪声有三种不同的方式：

- 1 漂移线性回归校准偏差（Sd）的六倍的噪声，
- 2 峰一峰（漂移修正）间的噪声，
- 3 用 ASTM 方法检测的噪声（ASTM E 685-93）。

图 42

噪声六倍于校准偏差

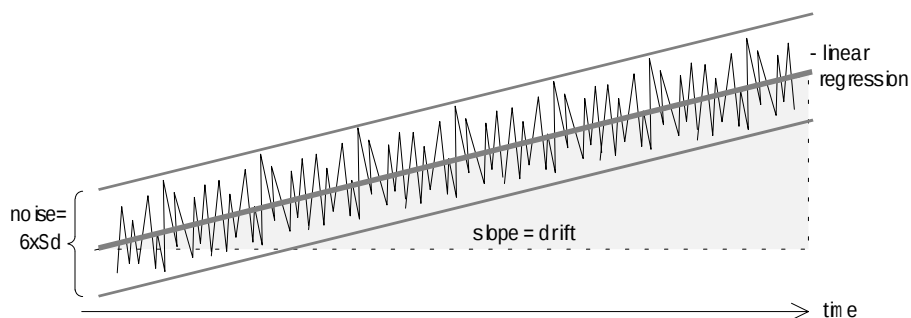
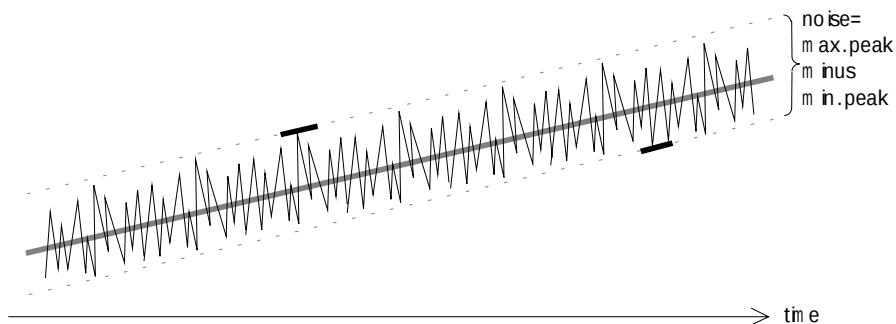


图 43

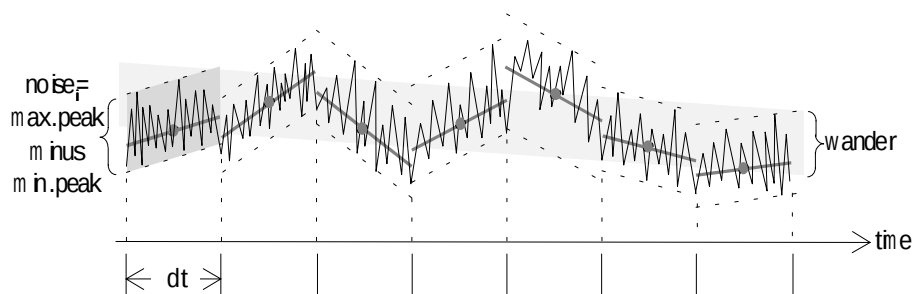
噪声为最大峰到最小峰的距离



漂移等于线性回归的斜率，参见图 42，来回漂移是在 ASTM 噪声循环中，中间数据产生的峰与峰噪声，见图 44。

图 44

ASTM 法检测噪声



ASTM 噪声检测 (ASTM E 685-93) 以美国材料及测试协会所定的液相色谱中可变波长分光检测器的标准操作为基准，根据时间范围的长短可区别三种不同类型的噪声。噪声检测是以一定时间内峰与峰的测量为依据的。

- 1 长期噪声—检测器频率信号随机变化的最大范围为每小时 6 ~ 60 次。当所选的时间范围超过 1 小时时，可测长期噪声。每个时间周期 (dt) 设定为 10 分钟，使得在所选时间范围内至少有 6 个周期。
- 2 短期噪声—检测器频率信号随机变化的最大范围为每分钟 1 次。当所选时间范围在 10 — 60 分钟时，可测短期噪声。每个周期时间 (dt) 设定为 1 分钟，使得在所选时间范围内至少有 10 个周期。
- 3 超短噪声（不属于 ASTM E 685-93）—用于描述检测器频率信号随机变化的最大范围大于每 0.1 分钟 1 次。当所选时间范围在 1 — 10 分钟时，可测超短噪声。每个周期时间 (dt) 设定为 0.1 分钟，使得在所选的时间范围内至少有 10 个周期。

若所选时间范围低于 1 分钟时，ASTM 噪声检测无效。若所选时间范围大于或等于 1 分钟时，可用上述 ASTM 方法之一来检测噪声。在计算中每周至少取 7 个数据。自动噪声检测中的周期有 10 % 是重叠的。

峰对称性的计算

ChemStation 不能确定峰的不对称率，峰的不对称率一般是通过比较 10% 峰高处的半峰宽而得，也可用 FDA 推荐的 5% 峰高处的半峰宽来确定。

峰的对称性可用下列公式计算：

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

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

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

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

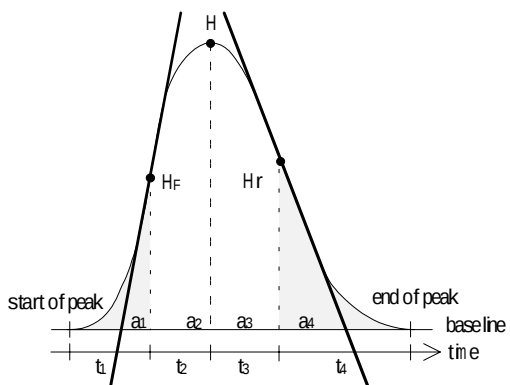
$$\text{Peak symmetry} = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_3 + m_4}}$$

若峰没有或只有一个拐点，则峰的对称性可计算如下：

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

图 45

峰对称因子的计算



其中：

a_i = i 阶段的峰面积

t_i = i 阶段的时间

H_f = 前拐点的峰高

H_r = 后拐点的峰高

H = 顶点处的峰高

系统适应性公式及计算

ChemStation 用下列公式来获得不同系统适应性的测试结果，测试结果用 Performance, Performance + Noise 和 Performance + Extended 报告类型来表示。

在定义 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符号可能不太一样。

本说明书所用参考资料为：

- 1 *ASTM: Section E 682 93, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14. 01*
- 2 *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 = 柱直径 [cm]

π = 圆周率

l = 柱长 [cm]

f = 柱容积系数，用于流动相；缺省值为 $f = 0.68$ （用于 Hypersil）

不保留化合物的保留时间 t_m [min]

（也称为死时间或空时间）

$$T_m = V/F$$

其中：

F = 液相色谱的流速 [ml/min]

性能测试定义

统计要素

$$M0 = d_t \cdot X$$

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

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

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

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

其中：

N = 面积数

A_i = i 部分的峰面积

$\sum_{i=1}^N$ = 从 1 到 N 观察报告的总和

d_t = 相邻面积的时间间隔

t_0 = 第一个面积的时间

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

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

统计要素，斜峰及剩余峰

统计要素的计算是说明不对称峰形的一种方法。峰的要素有很多，但只有前 5 个与色谱峰有关。

这些要素是：0th Moment, 1st Moment, 4th Moment.

0th Moment 表示峰面积。

1st Moment 为平均保留时间，或是峰的重心处测得的保留时间。最大峰处的保留时间很难测定，除非此峰为对称峰。

2nd Moment 表示峰的畸变，即宽展的大小，是由仪器各部分引起的变化之和。

3rd Moment 说明垂直对称或不对称，是根据 Gaussian 标准测得的峰形偏差。在 Performance & Extended report 中给出的斜度是无单位的。对称峰的斜度为 0。而拖尾峰的斜度大于 0，其 1. Moment 比保留时间大。前倾峰的斜度小于 0，其 1. Moment 比保留时间小。

4th Moment 或剩余用来测量峰垂直方向的压缩情况，与 Gaussian 标准相比，4. Moment 为 0。当面积固定时，这可通过 Gaussian 峰来观察。在比较中，若峰被压缩，则剩余值为负，若是较标准峰高出一些，则剩余值为正。同样在 Performance & Extended report 中的剩余值也是无单位的。

实际峰宽 W_x [min]

W_x = x% 峰高处的峰宽

特殊情况下：

W _B	基准峰宽、4 sigma、可由峰拐点到基线的切线得到（ <i>正切峰宽</i> ），（参见第 257 页图 46）
W _{4.4}	4.4% 峰高处的峰宽（宽度为 5 sigma）
W _{5.0}	5% 峰高处的峰宽（ <i>拖尾峰宽</i> ），用于 USP 拖尾因子
W _{50.0}	50% 峰高处的峰宽，（ <i>半峰宽</i> 或 2.35 sigma），参见图 46。

容量因子（USP），容量率（ASTM）k'

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

其中：

T_R = 峰的保留时间 [min]

T₀ = 死时间 [min]

USP 拖尾因子 (USP) t

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

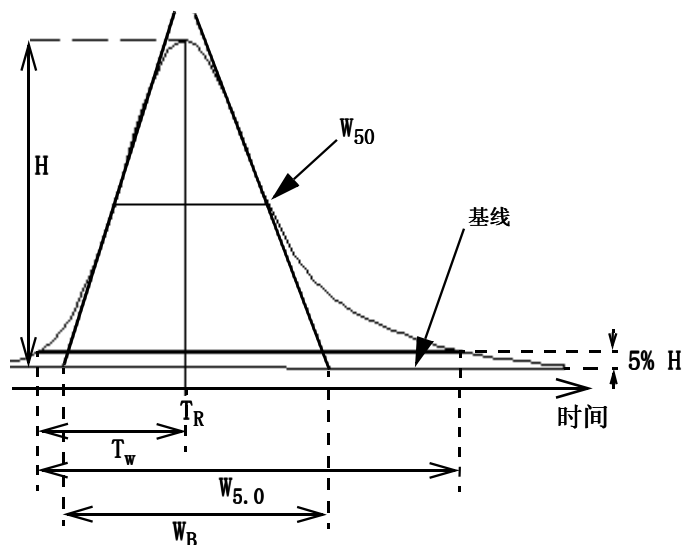
其中:

t_w = 前峰与 5% 峰高处保留时间的时间间隔, (参见图 46)

$W_{5.0}$ = 5% 峰高处的峰宽 [min]

图 46

性能参数性能参数



柱的理论塔板数 (USP, ASTM) n

正切法 (USP, ASTM):

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

其中:

W_B = 基准峰宽 [min] (参见第 257 页图 46)

半峰宽法 (ASTM):

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

评价系统适应性

性能测试定义

其中:

W_{50} 峰高一半处的峰宽 [min] (参见第 257 页图 46)

5 σ 法:

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

其中:

$W_{4.4}$ = 峰高 4.4% 的峰宽 in]

离散法:

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

其中:

M_x = 第 x 个统计要素 (参见 统计要素第 255 页)

每米理论塔板数 N [1/m]

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

其中:

n = 理论塔板数

l = 柱长 [cm]

相对保留值 (USP, ASTM), 选择性 α

(与 a, b 峰有关, a 峰的 T_R 小于 b 峰的 T_R)

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

其中:

$k'_{(x)}$ = X 峰的容量因子

分离度 (USP, ASTM) R

(与 a、b 峰有关。a 峰的 T_R 小于 b 峰的 T_R , T_R 单位为 min)

正切法 (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 (第一统计要素) [min]

$W_{B(x)}$ = x 峰的基准峰宽 [min]

$W_{4.4(x)}$ = X 峰在 4.4% 峰高处的峰宽

$W_{50(x)}$ = X 峰在 50% 峰高处的峰宽

$W_{S(x)}$ = x 峰通过离散法所得峰宽 = $\sqrt{M2}$
(参见 统计要素第 255 页) [min]

重复性定义

以统计学考察分析数据的重复性，序列被看作是从无限个可能的实验结果中随机抽取的试样，为分析一套完整的数据。需要无限量的实验材料以及时间。严格的统计数据用来表示一个完整的、自变量集合或数据的数量。因此，该运算的必要条件是使所选择的样品能代表所有的数据。

样品平均值 M

N 个测量值的随机抽样平均值 M，根据下述公式，对有限集合以连续计数 i 标记的单个测量值 X_i 的计算，得出：

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

其中：

N = 观察次数

X_i = 第 i 次观察值

样本标准偏差 S

随机抽样量为 N，从大量数据随机所抽取的有限的样本标准偏差 S 等于

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

样本标准偏差 S 与所有数据的标准偏差 S 有两点不同：

- 不用真实的平均值，而只用样本平均值 M，
- 用 N - 1 作分母，而不是 N。

相对标准偏差 RSD[%] (USP)

相对标准偏差的意义为

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

平均标准偏差 S_M

M 为样本平均值, S 为样本 [或 $(N-1)$] 标准偏差。样本平均值的标准偏差 S_M 由下式计算

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

例

举例进一步说明:

在一个序列中, 当某化合物的保留时间用计算的平均值可能有偏差时, 从另一个序列由于环境温度变化、色谱柱材料过期老化等因素产生很大的不同。而用上述公式可以确定该偏差为样本平均 S_M 标准偏差。

置信区间 CI

当用平均值来表示所有的分析量而不是样本时, 置信区间的计算是评价平均值好坏如何。

所有平均值的 $100 (1 - \alpha)\%$ 的置信区间按下式计算:

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

其中:

$t_{(\alpha/2); N-1}$ α 为风险概率 t 分布表中的百分点。

如果需要自在序列摘要报告中扩展统计分析, 那么可能要使用 95% 置信区间 ($\alpha = 0.05$)。

t 型分布 (或学生分布) 必须用于样本量少的统计。当样本量大时, t 型分布的结果及正态 (高斯) 分布没有多大差别。因此, 样本量为 30 或更多时, 能够替代正态分布 (大量样本时, 计算 t 型分布很困难, 正态分布与之最接近)。

例

6 个样本 95% 的置信区间:

$$1 - \alpha = 0.95$$

$$N = 6$$

t 型分布的修正值必须由离散度为 5 (N-1), $\alpha/2$, 为 0.025 的 t 型分布表中得到。它给出如下 CI 的计算公式:

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

回归分析

设

N = 观察次数

X_i = 第 i 次观察的独立可变数

Y_i = 第 i 次观察的相关可变数

线性函数为: $y_{(X)} = a + bX$

系数:

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

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

评价系统适应性

重复性定义

其中：

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

回归系数

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

其中：

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

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

为了验证分析，可能有必要手动再计算化学工作站结果。如：校正曲线、相关系数、理论塔板数等。计算时，必须考虑在化学工作站中的数字格式。

对化学工作站内部存储的所有数据，使用“C”数据类型 DOUBLE。这表明每个数字存储 14 个有效数位。该数据类型的工具（执行程序）依照“C”数据类型中 Microsoft IEEE 标准执行（或规则）（参见 Microsoft 文件 Q42980, Q145889 和 Q125056）。

由于在计算标准表时可能使用无限量的参数，因此不可能准确计算可能由误差取整的传递或积累而引起的误差。然而通过对建立不同校正曲线的完整测试表明，10 位数字的准确性可以保证。然而对任一色谱分析峰面积、峰高和保留时间重复性，通常有 3 位有效数字，所以计算中，10 位有效数字是足够的。鉴于此，校正表及其它表显示的最大值为 10 位有效数字。

如果需要外部（手工）计算来验证，建议在内部计算时使用的所有数字都采用（用来计算）。由于外部计算使用显示或 / 和取整数据，因而与化学工作站由于对误差取整所产生的结果可能不同，

下一段落说明如何存取一般要求的数字。所有内部存储数位用于手动积分。在所有情况下，必须调用数据文件，在所列的命令行前以带有相关的报告格式报告。所有的命令都按照 Agilent 化学工作站命令行输入。命令行可以从视窗菜单中看到，在“C:\HPCHEM\TEMP.TXT”文件中的信息用 NOTEPAD 或一个适当的 TEXT 编辑器。可以看到：

原始峰信息：

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

用命令行输入：

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

处理峰信息:

- 测量保留时间
- 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)
- 正切峰宽 (扩展性能)
- 斜峰 (扩展性能)
- 理论塔板数 - 半峰宽 (性能和扩展性能)
- 理论塔板数 - 正切 (扩展性能)
- 理论塔板数 5-Sigma (扩展性能)
- 理论塔板数 - 统计 (扩展性能)
- 分辨率 - 半峰宽 (性能和扩展性能)
- 分辨率 - 正切 (扩展性能)
- 分辨率 5-Sigma (扩展性能)
- 分辨率 - 统计 (扩展性能)

使用命令行输入

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

处理化合物信息:

- 计算的含量

使用命令行输入:

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

评价系统适应性
内部存储双精度数的存取

校准表信息:

- 级数
- 含量
- 面积
- 峰高

使用命令行输入:

```
DUMPTABLE _DAMETHOD, CALPOINT, "C:\HPCHEM\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:\HPCHEM\1\TEMP\REGRESS.TXT "
```

系统验证

系统验证

系统验证

系统验证是实验室中分析仪器日常使用的关键内容。ChemStation 的 GLP 验证功能可帮助用户保证软件及软件相关部分能正常运行。

ASChemStation 验证功能可确保用户正确操作 ChemStation 软件。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。验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 Agilent 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。验证测试是一个被保护软件，无法删改。

Data Analysis 观察窗中的 Verification 栏允许用户任选下列各项：

- 运行数据库中的检验测试
- 确定一个新的测试并将其加入数据库中
- 从数据库中删去一个验证测试

帮助系统中的 How To 部分说明如何执行上述内容。当运行 ChemStation 验证测试时，用户可选择是全部测试还是部分测试。

验证测试结果以二进制形式与方法和数据文件一起保存到下列目录中：
c:\hpchem\1\Verify, Verify 子目录与 Sequence, Methods 和 Data 子目录处在同一层上，您可以将结果送到打印机打印，或送到文件中储存。不管测试是否通过，所有的测试结果都将被储存。

可使用下列验证测试元件：

数字式电子仪器 (HP 1050 DAD 和 Agilent 1100 DAD 系列)

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 Chemstation。将来自色谱图的数据与保存在 Chemstation 中的原始数据进行比较，若不符，则测试未通过，这种测试可保证对数据进行预处理的 DAD 功能正常。若使用原有测试色谱图则测灯及二极管阵列均不在测试之列，它们可用第 273 页 DAD 测试功能来检查。

峰的积分

用原有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，若不符，则测试未通过。

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，若不符，则测试未通过。

打印报告

将原始报告重新打印一遍。

下页显示的是一个已通过全部验证测试的报告。

系统验证

系统验证

ChemStation Verification Test Report		
Tested Configuration:		
Component	Revision	Serial Number
LC 2D ChemStation	A. 05. 01	N/A
Microsoft Windows	3.95 (enhanced mode)	N/A
MS-DOS	7.0	N/A
Processor	Pentium	N/A
CoProcessor	yes	N/A
ChemStation Verification Test Details:		
Test Name	: C:\HPCHEM\1\VERIFY\DEFAULT.M	
Original Data File	: C:\HPCHEM\1\VERIFY\DATA\NV-0019.D	
Original Acquisition Method	: TC1ISO2.M	
Original Data Analysis Method	: TC1ISO2.M	
Original Operator	: Hewlett-Packard	
Original Injection Date	: WEd Feb 17 08:59:51 1997	
Original Sample Name	:	
Signals Tested:		
Signal 1: DAD1 A, Sig=254,4 Ref=450,80 of NV-0019.D		
Signal 2: VWD1 A, Wavelength=254 nm of NV-0019.D		
ChemStation Verification Test Results:		
Test Module	Selected For Test	Test Result
Digital electronics test	No	N/A
Integration test	yes	Pass
Quantification test	yes	Pass
Print Analytical Report	No	N/A
ChemStation Verification Test Overall Results:		Pass

验证及诊断窗

若仪器有相应的配置，如用于 LC 的 Agilent 1100 系列部件，ChemStation 还有另外两个窗口来执行仪器的验证和诊断。详细信息见帮助系统和 *Performance Verification* 手册。

GLPsave 记录

每次分析结束后，GLPsave 记录均被保存。记录中包含下列信息：

- 信号，
- 记录栏，
- 积分结果表，
- 定量分析结果表，
- 仪器性能数据，
- 数据分析方法。

这种记录是全保护性记录，在分析的同时产生。任何时候均可打开这些记录以验证分析方法的正确性。

Data Analysis 中的 GLPsave Register 项，可使用户随时阅览 GLPsave 记录文件。此文件受核查总数保护，并用二进制编码以确保不被更改。

在对话框中常选择 GLPsave 记录来阅览，用户可从下列各项中选择需阅览的项：

- 调出原始方法，
- 调出原始信号，
- 调出仪器性能数据，
- 打印原始方法，
- 打印原始积分结果，
- 打印原始定量分析结果，
- 从原始方法及信号中产生原始报告。

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。

系统验证

GLPsave 记录

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。
- 无需重新计算就可浏览积分和定量分析结果，从而可证明报告的可靠性。

DAD 测试功能

检测器测试可作为实验室分析

通过 DAD 测试可确定二极管阵列检测器的运行情况。从 Instrument 菜单中选择 DAD test（只用于 LC3D 或 3DCE），可以对仪器的光密度及光波长校准进行检测。当选择 Save 时，结果将自动存入 DADTest 数据库中，名为 DADTest.Reg 的记录文件放在预置的仪器目录中。

阅览 DAD 测试功能

data analysis View 菜单中的 Review DAD Test 功能可使用户随时阅览 DADTest.Reg 文件。这一文件也受核查总数的保护，并用二进制编码以确保不被更改。

用户可阅览下列 DAD 测试的任一部分。

Show Holium Spectra（显示钽玻璃光谱）

给出所有钽玻璃光谱，列在 DADTest 阅览表中，对所选光谱可作标记。

Show Intensity Spectra（显示强度光谱图）

给出所有强度光谱图，列在 DADTest 阅览表中，对所选光谱可作标记。

Save as New Database（作为新的数据库存储）

若在 DAD 中换灯，用户可从表中删除所有不需要的测试结果来对 DADTest 进行复位，然后使用 Save As New Database 功能。

Show Selected Spectra（显示所选光谱）

将选择的光谱显示在表

Show Intensity Graph（显示强度曲线图）

用户可画一个强度曲线图来表示二极管阵列检测器中灯的使用寿命，从图中可得出最大灯强度对应于时间的函数。

A

abort, 终止
sequence, 序列 192
absolute, 绝对
response factor, 响应因子 157
retention time, 保留时间 143, 144
accuracy, 准确度
analysis, 分析 184
adaptive integration,
parameters, 参数 104
all valleys, 所有峰谷 98, 136
amount limits, 含量限 143, 175
analog signal, 模拟信号 57
analysis, 分析
accuracy, 准确度 184
area, 面积
events, 事件 92
reject, 拒绝 89
Area%, 面积%
calculation, 计算 158
report, 报告 234
ascii file, ascii 文件 227
ASTM noise determination, ASTM 噪声
测定 250
autointegrate, 自动积分 134
autointegration, 自动积分 95
automated library search, 自动谱库
查找 51
automatic, 自动
recalibration, 重积分 200
shutdown, 关闭 199
automatic batch review, 自动批处理
复查 226
automation, 自动化 27
average, 平均 202

B

baseline, 基线 75
allocating, 分配 106
allocation, 分配 117
codes, 代码 99, 137
construction events, 建立事件 92
customize construction, 自定义建
立 92
default construction, 缺省建立
117
defining, 定义 106
end of, 止点 118

modified, 修改 82
modified construction, 修改建立
120
penetration, 贯穿 82, 121
start of, 开始 117
tracking, 跟踪 106
tracking mode, 跟踪模式 75
batch, 批 224
batch history, 批历史 227
batch report, 批报告 225
batch table, 批处理表 224
blank, 空白
runs, 运行 197
bracket, 括号 202
bracketed, 括号
calibration, 校正 202
sequence, 序列 212

C

calculation, 校正
calibrated, 校正的 159
ESTD, 外标 160
ISTD, 内标 163
Norm%, 归一化% 162
quantification, 定量 156
uncalibrated, 非校正的 158
calibration, 校正 169
bracketed, 括号的 202
compound, 化合物 169
curve, 曲线 171
curve fits, 曲线拟合 178
cyclic, 环形的 205
explicit, 明确的 204
frequency, 频率 202
level, 水平 169
multiple-level, 多级 175
point, 点 169
ranges, 范围 176
sample, 样品 169, 175
calibration curve, 校正曲线
calibration point weighting, 校正
点权重 178
description of, 描述 171
fits, 拟合 178
force through zero (origin), 强制
过零(原)点 178
multiple-level, 多级 175
single-level, 单级 174
types, 类型 174
what is?, 什么? 171
calibration sample, 校正样品 224
Calibration Settings dialog box, 校
正设置对话框 166
Calibration Table, 校正表 141
what is?, 什么? 170
capacity factor, 容量因子 257
capacity ratio, 容量比 257
cardinal points, 基点 76
ChemStation, 化学工作站
connecting Agilent 1100 Series
LC, 连接 Agilent 1100 系列 LC
216
customization, 用户化 26
general description, 一般描述 13
CI, 261
compound, 化合物 169
compound table, 化合物表 224
Confidence Interval, 置信区间 261
configuration, 配置 17
customized, 用户化的 104
control chart reports, 控制图报告
25
control limits, 控制界限 225
control sample, 控制样品 224
corrected retention time, 修正保留
时间 143, 146
correction factors, 校正因子 157
CSV file, CSV 文件 227
current, 现有的
method, 方法 44
curve, 曲线
calibration, 校正 171
fits, 178
Customization, 用户化 26
customized configuration, 用户自定
义配置 104
customized data analysis, 用户自
定义数据分析 52
customized reports, 用户定义报告
25
cyclic, 环形的
calibration sequences, 校正序列
205, 206, 212

D

Data Acquisition, 数据采集

what is?, 什么? 57
data acquisition, 数据采集 18
Data Analysis, 数据分析
 integration, 积分 20
 quantification, 定量 22
 reporting, 报告 22
 Specialized Reporting, 特殊报告 22
data analysis, 数据分析
 customized, 用户化 52
dead time, 死时间 254
delete peaks, 删除峰 98, 136
delta%, $\Delta\%$ 202
destination, 目标
 report, 报告 239
detector response, 检测器响应 174, 175, 232
DIF file, DIF 文件 227
digital signal, 数字信号 57
Dilution Factor, 稀释因子 157
dilution factor, 稀释因子 161
directory, 目录
 method, 方法 48
draw baseline, 画基线 98, 136
drift, 漂移
 response, 响应 212
E
enhanced Agilent integrator, 增强型 Agilent 积分器
 using, 使用 132
error messages, 错误信息 60
errors, 错误
 sequence, 序列 195
ESTD, 外标
 calculation, 校正 160
 procedure, 过程 160
 report, 报告 232, 234
event messages, 时间信息 60
events, 事件
 initial, 初始 87
 integration, 积分 87
 timed, 时间的 92
 types of, 类型 87
Excel file, Excel 文件 227
explicit, 明确的
 calibration sequences, 校正序列 204

extension, 扩展
 file, 文件 58
external standard, 外标 160
extrapolation, 外插法 176, 212

F
file, 文件
 chromatographic, 色谱的 58
 data, 数据 58
 extension, 扩展 58
 method, 方法 48
 name, 名字 58
 report, 报告 58
 spectral, 光谱 58
fits, 拟合
 curve, 曲线 178
 non-linear, 非线性 177
formulae, 公式
 general definitions, 常用定义 254
 performance test definitions, 性能测试定义 255

G
GLPSave.Reg, 52
 save with method, 存储方法 52
Good Laboratory Practice, 优良实验室规范 (GLP) 28

H
header, multi-line, 多行题头 225
height reject, 拒绝接收的峰高 127
Height%, 峰高%
 calculation, 计算 158
 report, 报告 234
history of the Agilent standard integration algorithm, Agilent 标准积分算法记录 67
how the enhanced integrator works, 增强型 Agilent 积分器如何工作? 105
Agilent 1100 Series, Agilent 1100 系列 216
Agilent 1100 Series LC, Agilent 1100 系列 LC
 connecting, 连接 216

I
inflection point, 转变点
 back, 后 76
 front, 前 76
initial, 初始
 area reject, 拒绝接收的面积 87
 events, 事件 87, 127
 peak width, 峰宽 87
 threshold, 阈值 87
instrument, 仪器
 response, 响应 212
 status, 状态 62
instrument control, 仪器控制 31
 networking, 网络 31
integration, 积分 51, 97
 control events, 控制事件 92
 customizing, 用户化 91, 129
 enhanced, 增强型 67
 events, 事件 73, 87, 127
 events table, 事件表 97
 events tables, 事件表 131
 isolated peaks, 分裂峰 75
 manual, 手册 98
 merged peaks, 重合峰 77
 methods, 方法 94
 results table, 结果表 51
 shoulders, 肩峰 77
 tick marks, 记号 66
 what is?, 什么? 73
integration events, 积分事件 51
internal standard, 内标 163
interval, 间隔
 recalibration, 重新校正 202
ISTD, 内标
 calculation, 计算 163
 peaks finding, 峰辨认 150
 procedure, 过程 163
 report, 报告 233

L
linearity test definitions, 线性测试定义 260
log file, log 文件
 sequence, 序列 195
logbook, 记事本 58, 60

M
macro, 宏

-
- shutdown, 关闭 199
manual batch review, 手动批处理复查 226
manual events, 手动事件
 copying, 复制 137
manual Integration, 手动积分 136
manual integration, 手动积分 98
 all valleys, 所有峰谷 98, 136
 delete peak(s), 删除峰 98, 136
 draw baseline, 画基线 98, 136
 negative peaks, 负峰 98, 136
 process, 过程 99, 137
 separation codes, 分离代码 99, 137
 split peak, 分裂峰 98, 136
 tangent skim, 正切斜滑 98, 136
 trace mode, 跟踪模式 98, 136
merged peaks, 未分离峰
 integration, 积分 77
method, 方法 224
 automated library search, 自动谱库检索 51
 create, 创建 45
 current, 现有的 44
 default, 缺省的 44
 directory, 目录 48
 edit, 编辑 46
 GLPSave.Reg, 52
 information, 信息 42
 integration, 积分 51
 integration events, 积分事件 51
 modify, 修改 45
 operation, 操作 49
 operation summary, 操作总结 53
 parts, 部件 42
 peak purity check, 峰纯度检查 51
 status, 状态 44, 62
 stored, 存储 44
 wait, 等待 199
 what is?, 什么? 41
method file, 方法文件
 data evaluation parameters, 数据评价参数 48
 instrument parameters, 仪器参数 48
Microsoft Excel file, 微软 Excel 文件 227
modified baseline construction, 修正基线建立 82
monitor, 监控
 instrument status, 仪器状态 62
 signal, 信号 59
mouse, 鼠标
 right button, 右键 99, 137
multi-level calibrations, 多级校正 163
multi-line header, 多行题头 225
multiple, 多级的
 reference peaks, 参考峰 146
multiple-level, 多级
 calibration, 校正 175
 calibration curve, 校正曲线 175
multiplier, 乘数 157, 160
- N**
name, 名称
 sequence file, 序列文件 197
negative peak, 负峰 80, 119
negative peaks, 负峰 98, 136
no update, 不更新 202
Noise Determination, 噪声测量 249
noise determination, 噪声测量 250
non-gaussian calculations, 非高斯计算 114
non-linear, 非线性
 curve fits, 曲线拟和 177
Norm%, 归一化%
 calculation, 计算 162
 report, 报告 162, 234
normalizing factor, 归一化因子 163
not ready timeout, 未准备的暂停 199
number of plates, 塔板数 258
 half-width method, 半峰宽法 258
 tangent method, 正切法 258
 variance method, 变量法 258
number of plates per meter, 每米塔板数 258
- O**
online, 在线
 monitors, 监控 59
Online Help, 在线帮助 32
origin, 原点
 connect, 连接 178
 force, 强制 178
ignore, 忽略 178
include, 包含 178
treatment, 处理 178
- P**
partial recalibration, 部分再校正 184
pause, 暂停
 sequence, 序列 193
peak, 峰
 apex algorithm, 顶点算法 114
 apex of, 顶点 107
 area measurement, 面积测量 124
 bunching, 峰的集束 112
 curvature, 弯曲 76
 end of, 止点 76, 107
 events, 事件 87
 height, 峰高 158
 identification, 鉴定 51, 141
 identification process, 鉴定过程 150
 integration, 积分 73
 matching rules, 匹配原则 142
 merged, 未完全分开 77
 qualifiers, 特征峰 142, 143, 148
 quantification, 定量 51, 155
 recognition, 认可 75, 111
 rejection criteria, 拒绝标准 90
 response, 响应 148
 retention time, 保留时间 146
 retention time window, 保留时间窗口 145
 separation codes, 分离代码 80, 119
 shoulder, 肩峰 77
 slope, 斜率 76
 solvent, 溶剂 82
 start of, 始点 76, 107
 width, 峰宽 87, 111
peak identification, 峰的认证
 types, 类型 143
 what is?, 什么? 141
peak purity, 峰纯度 51
peak purity check, 峰纯度检查
 as part of method, 作为方法的一部分 51
peak symmetry calculation, 峰对称性检查 251

-
- peak width, 峰宽
 changing, 改变 90
 choosing, 选择 128
 influence, 影响 90
 range, 范围 88
- peaks, 峰
 used in the real world, 实际应用 109
- peakwidth, 峰宽
 at 5% of height, 在峰高 5% 处 256
- peakwidth, 峰宽 256
 2.35 sigma, 2.35 σ 257
 4.4% of height, 峰高的 4.4% 256
 5 sigma width, 5 σ 宽度 256
 base width WB, 基线宽度 256
 halfheight, 半峰高 257
 tangent, 正切 256
- penetration, 贯穿
 baseline, 基线 82
- percent calculation, 百分比计算 158
- performance test definitions, 性能测试定义
 statistical moments, 统计要素 255
- perpendicular drop, 垂直画基线 77
- post-run, 后运行
 command, 命令 52
 macro, 宏 52
- post-sequence operation, 后序列操作 199
- precision, 精度
 number format, 数字格式 264
- pre-run, 预运行
 command, 命令 50
 macro, 宏 50
- priority sample, 优先样品 192
- Q**
- qualifiers, 特征峰 148
- quantification, 特征峰
 calculations, 计算 156
 ESTD procedure, 外标法步骤 160
 ISTD procedure, 内标法步骤 163
 what is?, 什么? 155
- Quantitative Results, 定量结果 234
- R**
- ranges, 范围
- calibration, 校正 176
- recalibration, 校正 184
 automatic, 自动的 200
 complete, 完成 184
 interval, 间隔 202
 partial, 部分 184
 retention time, 保留时间 184
 unidentified peaks, 非鉴定峰 184
 what is?, 什么? 184
 why, 为什么? 184
- reference peaks, 参考峰
 finding, 找出 150
 multiple, 多级 146
 single, 单一 146
 using, 使用 146
- reference window, 参考窗口 145
- Regression, 回归
 regression coefficient, 回归参数 263
- Regression Analysis, 回归分析 262
- relative retention, 相对保留 259
- removed sample type, 删除样品类型 224
- replace, 替代 202
- report, 报告
 Area%, 面积% 234
 calibrated, 校正 232
 data file, 数据文件 58
 destination, 目标 239
 ESTD, 外标 232, 234
 file formats, 文件格式 239
 Height%, 峰高% 234
 Norm%, 归一化% 234
 style, 类型 235
 uncalibrated, 非校正的 232
 what is?, 什么? 231, 234
- reports, 报告
 control chart, 控制图 25
 customized, 用户自定义 25
 sequence summary, 序列总结 24
 system suitability, 系统适应性 23
- reproducibility definitions, 重复性定义 260
- residual, 残留 172
- residual standard deviation, 残留标准偏差 172
- resolution, 分离度 259
 5 sigma method, 5 σ 方法 259
- half-width method, 半峰宽法 259
- statistical method, 统计方法 259
- tangent method, 正切法 259
- response, 响应 155, 173
 detector, 检测器 174
 drift, 漂移 212
 ratio, 比率 148
- response factor, 响应因子
 absolute, 绝对 157
 update, 更新 201
- retention time, 保留时间 254
 absolute, 绝对 143, 144
 corrected, 纠正 143, 146
 recalibration, 重新校正 184
 update, 更新 201
 windows, 窗口 145
- run index, 运行索引 224
- Run Time Checklist, 运行时间列表 43, 47, 49
- run time checklist, 运行时间列表
 data acquisition, 数据采集 50
 data analysis, 数据分析 51
 post-run command, 后运行命令 52
 post-run macro, 后运行宏 52
 pre-run command, 前运行命令 50
 pre-run macro, 前运行宏 50
 save copy of method, 存储方法拷贝 52
 save GLP data, 存储 GLP 数据 52
- S**
- sample, 样品
 amount, 量 157
 calibration, 校正 169, 175
 priority, 优先 192
 unknown, 未知 173
- sample type, 样品类型 224
- save GLP data, 存储 GLP 数据 52
- sequence, 序列
 abort, 终止 192
 blank runs, 空白运行 197
 bracketing, 括号 212
 bracketing operation, 括号操作 213
 create, 创建 191, 192
 cyclic calibration, 循环校正 205, 206, 212
 edit, 编辑 192
-

- errors, 错误 195
explicit calibration, 简明校正 204
file name, 文件名 197
log file, 记录文件 195
pause, 暂停 193
sample vials, 样品瓶 197
save, 保存 192
stop, 停止 192
subdirectory, 子目录 37
what is, 什么 188
Sequence Parameters Table, 序列参数表 189
Sequence Recalibration Table, 序列重新校正表 201
parts, 部件 201
Sequence Summary Report, 序列摘要报告
analysis reports, 分析报告 242
configuration, 配置 242
header, 题头 241
logbook, 记录本 242
methods, 方法 242
output specification, 输出指标 243
sample table, 样品表 242
sequence table, 序列表 242
statistics, 统计 242
summary page, 243
sequence summary reports, 序列摘要报告 24
Sequence Table, 序列表 190
shoulder detection, 肩峰检测 127
shoulders, 肩峰
detection, 检测 87, 90
integration, 积分 77
shutdown, 关闭
automatic, 自动的 199
macro, 宏 199
system, 系统 199
signal, 信号
analog, 模拟 57
details, 详细 42
digital, 数字的 57, 75
identifier, 鉴别 58
monitor, 监控 59
single reference peaks, 单一参考峰 146
single-level calibration curve, 单级校正曲线 174
software overview, 软件预览
data model, 数据模型 17
methods and sequences, 方法和序列 17
operating system, 操作系统 17
system configuration, 系统配置 17
solvent, 溶剂
peak, 峰 82
solvent peak, 溶剂峰 80, 119
solvent peaks, 溶剂峰 84, 125
standard, 标准
external, 外部 160
internal, 内部 163
Standard Deviation, 标准偏差
sample standard deviation, 样品标准偏差 260
standard deviation of the mean, 平均标准偏差 261
standard deviation RSD, 标准偏差 RSD 261
standard deviation S, 标准偏差 S263
standby state, 等待状态 199
status, 状态
instrument, 仪器 62
window, 窗口 62
stop, 停止
sequence, 序列 192
style, 类型
report, 报告 235
summed peaks table, 加和峰表 238
system, 系统
messages, 信息 60
shutdown, 关闭 199
status, 状态 61
System Suitability, 系统适应性
limits, 极限 247
statistics included, 包含统计 246
system suitability formulae, 系统适应性公式
capacity factor, 容量因子 257
dead time, 死时间 254
mean, 平均 260
number of plates, 塔板数 258
peakwidth, 峰宽 256
regression analysis, 回归分析 262
regression coefficient, 回归系数 263
relative retention, 相对保留 259
relative standard deviation, 相对标准偏差 261
resolution, 分离度 259
retention time of unretained compound, 非保留化合物的保留时间 254
standard deviation, 标准偏差 260, 263
USP tailing factor, USP 拖尾因子 257
void time, 死时间 254
void volume, 死体积 254
system suitability report, 系统适应性报告
extended performance, 扩展性能 23
Performance and Noise style, 23
performance report, 23
System Suitability Reports, 系统适应性报告 23
System Verification, 系统验证 268
T
Distribution, 分布 262
tailing factor, 拖尾因子 257
tangent skim, 正切斜滑 98, 121, 136
threshold, 阈值 89
changing, 改变 90
influence, 影响 90
tick marks, 记号 66, 79, 118
timed events, 时间事件 92, 130
trace mode, 跟踪模式 98, 136
activating, 激活的 99, 137
manual integration, 手动积分 98, 136
TXT file, 文本文件 227
U
Unassigned Peaks, 非分配峰 119
Unassigned Peaks, 非分配峰 123
uncalibrated calculations, 非校正计算 158
unidentified peaks, 非定义峰
classification, 分类 151
recalibration, 重新校正 184
unknown sample, 未知样品 173

update, 更新
 response factor, 响应因子 201
 retention time, 保留时间 201
user interface, 用户界面 225
USP tailing factor, USP 拖尾因子 257

V
valley point, 谷点 77
Verification, 验证 268
verify, 验证
 subdirectory, 子目录 37
void time, 死时间 254
void volume, 死体积 254

W
weight, 重量
 calibration points, 校正点 178
 equal, 等于 178
 linear, 线性 178
 quadratic, 平方 178
window, 窗口
 reference, 参考 145
 retention time, 保留时间 145

X
XLS file, XLS 文件 227



Agilent Technologies

本书说明

本手册介绍 Agilent ChemStation
(Agilent 化学工作站) 的各种概念，
以使用户能了解 Agilent ChemStation
如何运作。

关于 Agilent ChemStation 的使用，
请参阅软件中的帮助系统，尤其是怎样
使用仪器部分 (How To) 及综合指
导部分。



G2070-97114