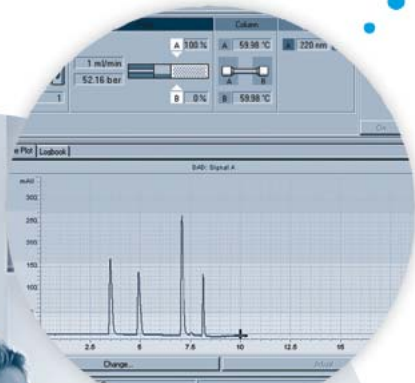




アジレント セリティ ファーマ QA/QC ネット ワークデータシステム



テクニカルリファレンス ガイド



Agilent Technologies

注意

© Agilent Technologies, Inc. 2003

このマニュアルは米国著作権法および国際著作権法によって保護されており、Agilent Technologies, Inc. の書面による事前の許可なく、このマニュアルの一部または全部を電子的な格納と取得、外国語への翻訳などのいかなる方法によっても複製することは禁止されています。

Microsoft® - Microsoft は米国 Microsoft Corporation の登録商標です。

マニュアル番号

G4000-96042

エディション

5/2003

Printed in Germany

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

ソフトウェアリビジョン

このマニュアルはアジレント セリティファーマ QA/QC ネットワークデータシステムソフトウェアの A.01.xx リビジョンに対して有効です。xx はソフトウェアのマイナーリビジョンを表す数字であり、マイナーリビジョンはこのマニュアルの技術的な正確度に影響するものではありません。

保証

このマニュアルに含まれる内容は「現状のまま」提供されるもので、将来のエディションにおいて予告なく変更されることがあります。また、Agilent は、適用される法律によって最大限に許可される範囲において、このマニュアルおよびそれに含まれる情報に関して、商品性および特定の目的に対する適合性の暗黙の保証を含みそれに限定されないすべての保証を明示的か暗黙的かを問わず一切いたしません。Agilent は、このマニュアルまたはそれに含まれる情報の所有、使用、または実行に付随する過誤、または偶然的または間接的な損害に対する責任を一切負わないものとしします。Agilent とお客様の間に書面による別の契約があり、このマニュアルの内容に対する保証条項がこの文書の条項と矛盾する場合は、別の契約の保証条項が適用されます。

技術ライセンス

このマニュアルで説明されているハードウェアおよびソフトウェアはライセンスに基づいて提供され、そのライセンスの条項に従って使用またはコピーできます。

安全に関する注意

注意

注意は、危険を表します。これは、正しく実行しなかったり、指示を順守しないと、製品の損害または重要なデータの損失にいたるおそれがある操作手順や行為に対する注意を喚起します。指示された条件を十分に理解し、条件が満たされるまで、注意を無視して先に進んではなりません。

警告

警告は、危険を表します。これは、正しく実行しなかったり、指示を順守しないと、人身への傷害または死亡にいたるおそれがある操作手順や行為に対する注意を喚起します。指示された条件を十分に理解し、条件が満たされるまで、警告を無視して先に進んではなりません。

このガイドの目的 ...

このガイドは、セリティファーマ QA/QC ネットワークデータシステムで使用されているセキュリティ概念の基本動作、および計算とデータ解析のアルゴリズムについてのリファレンス情報を提供します。ここに含まれている情報は、専門家によるシステムバリデーションの立案および実行に使用できます。



1 システムセキュリティおよびデータ完全性

この章では、セリティがラボ内のオリジナルデータにシステムセキュリティ、保護、およびバリデーションを提供するしくみについて説明します。

2 積分

この章では、セリティがクロマトグラフのピークを認識および積分する方法について説明します。

3 ピーク同定

この章では、セリティでキャリブレーションされたピークを同定する方法について説明します。

4 キャリブレーション

この章では、キャリブレーションのプロセスについて説明します。

5 定量

この章では、セリティでピークを定量する方法、および定量に使用される計算について説明します。

6 カスタム計算

この章では、カスタム計算の演算子および関数をリストします。

7 品質管理

この章では、システムスータビリティおよびリミット値チェックに関する情報を提供します。

8 結果のフォーマット

この章では、サンプル、メソッド、および結果のフォーマットに関する情報を提供します。

9 レポート

この章では、セリティで結果からレポートを生成する方法について説明します。

目次

はじめに 13

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

セリティのセキュリティモデル	16
セリティシステムアーキテクチャ	16
取込バッファ	19
クラスタリング	20
ターミナルサーバ	22
アクセス管理	23
セリティソフトウェア管理コンソールへのアクセス	23
セリティファーマ QA/QC へのアクセス	24
セリティレポートへのアクセス	26
権限のチェック	27
ユーザのロールおよび権限	27
記録の信頼性	29
据付時適格性確認および稼働時適格性確認	29
データ管理およびデータ参照の完全性	30
トレーサビリティ	42
監査	43
リビジョン管理	49
電子署名	50
RCFR 21 Part 11 の必要条件を満たすセリティ NDS の機能	52

2 積分

概要	58
初期ベースラインを定義する	59
ベースラインを追跡する	59
ベースラインを割り当てる	60
ピークのカージナルポイントを決する	61
用語の定義	63
カージナルポイント	63
溶媒ピーク	64
ショルダ (フロント、リア)	64
スロープ	64
基本動作	65
ピーク認識	66
ピーク幅	66
ピーク認識フィルタ	67
バンチング	69
ピーク認識アルゴリズム	70
非ガウス計算	73
ベースラインの割り当て	76
デフォルトのベースライン構築	76
ベースラインの開始	77
チェックマーク	77
ベースラインの終了	77
ベースラインの落ち込み	78
アドバンスドベースライン追跡	79
タンジェントスキム	81
アンアサインドピーク	87
ピーク分離コード	88

ピーク面積の測定	90
面積の決定	91
単位および変換ファクタ	92
積分イベント	93
初期イベント	93
高さリジェクトとピーク幅	95
積分の調整	95
タイムイベント	96
自動積分	97
概要	97
基本動作	97
自動積分パラメータ	98
手動積分	99
概要	99
マニュアル積分イベントの記録	100

3 キャリブレーション

概要	102
用語の定義	103
キャリブレーションの原理	106
初回キャリブレーション	108
キャリブレーションテーブル	108
検量線	108
サンプル	109
キャリブレーションのタイプ	110

リキャリブレーション	114
リキャリブレーションする理由	114
手動リキャリブレーション	115
固定アマウントキャリブレーションのリキャリブレーション	
オプション	115
可変アマウントキャリブレーションのリキャリブレーション	
オプション	116
リキャリブレーションの方法	117
リテンションタイムの更新	118
移動平均	118
置換	119
同定されていないピークの更新	119
キャリブレーションされたピークと化合物の並べ替え	119
タイムウィンドウリミット値の計算	120
キャリブレーションポイントの更新	122
固定アマウントキャリブレーション	122
可変アマウントキャリブレーション	124
キャリブレーション計算式	125
直線近似	126
二次近似および三次近似	127
対数近似、指数近似、べき乗近似	129
折れ線近似 (固定アマウントのみ)	130
平均レスポンスファクタ近似	131
キャリブレーションポイントの加重	131
キャリブレーション曲線を評価する	134
相関係数	134
残差標準偏差	135
相対残差	136
範囲曲線	136

エラーメッセージと警告メッセージ	139
キャリブレーション情報の整合性チェックのエラー	140
定量の結果の整合性チェックのエラー	141

4 ピーク同定

概要	144
用語の定義	146
ピーク同定の原理	148
ピーク同定規則	151
ピーク同定のテクニック	152
絶対リテンションタイムを使用する	152
補正リテンションタイムを使用する	152
相対リテンションタイムを使用する	152
絶対リテンションタイムを使ってピークを同定する	153
複数の一致	154
見つからないピーク	154
補正リテンションタイムを使ってピークを同定する	155
シングルリファレンスピーク	155
複数のリファレンスピーク	156
マルチシグナルのリテンションタイムの補正	157
相対リテンションタイムを使ってピークを同定する	158
マルチシグナル分析におけるピーク同定	159
同定の競合を解決する	159
シグナル相関: マルチシグナル分析で濃度未知ピークを割り当てる	160
ピークのグループ化	161

エラーメッセージと警告メッセージ	162
エラーおよび警告	162
キャリブレーション情報の一貫性チェックのエラー	163
定量の結果の一貫性チェックのエラー	164

5 定量

概要	166
用語の定義	167
定量の原理	168
定量の計算	171
キャリブレーションを含まない計算方法	172
レスポンス %	172
レスポンスファクタ	173
補正係数	174
倍率	174
サンプルアmount	175
キャリブレーションを含む計算方法	176
ESTD の計算	176
ISTD の計算	177
ESTD% および ISTD%	180
補正 % の計算	181
キャリブレーションされていない化合物と同定されていない	
ピークの定量	182
固定レスポンスファクタを使用する定量	182
キャリブレーションされた化合物を使用する間接定量	183
化合物グループの定量	184
ピークグループの定量	184

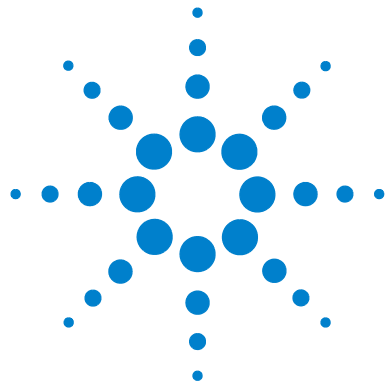
複数シグナルの定量	184
エラーメッセージと警告メッセージ	185
エラーおよび警告	185
キャリブレーション情報の一貫性チェックのエラー	186
定量の結果の一貫性チェックのエラー	187
6 カスタム電卓の演算子と関数	
算術演算子	190
一般関数	191
統計関数	201
三角関数	203
論理演算子	205
定数	207
7 品質管理	
はじめに	210
薬局方およびその他の規制文書	211
システムスータビリティ	212
ピークのパラメータ	212
品質チェック	223
リミット値チェックの設定	223
リミット値チェック	226
8 結果のフォーマット	
システム全体の数値書式	232
システムの精度と有効桁数	232
カスタム計算の精度と有効桁数	236

数値書式の規則	238
四捨五入の規則	238

9 レポート

レポートテンプレート	242
データディクショナリ	242
テンプレートレイアウト	244
テンプレートスタイル	245
データ書式	246
レポートテンプレートの保存場所	247
レポートの生成	249
レポートの保存の順序	249
デフォルトのレポートテンプレート	251

索引	271
----	-----



はじめに

このガイドは、上級ユーザ、システムアドミニストレータ、およびセリティファーマ **QA/QC** ネットワークデータシステムのバリデーション担当者向けです。

このガイドには、**Cerity** ネットワークデータシステム (NDS) システムの基本設計、システム動作、および制御 / 情報フローに関する情報が含まれています。中心となる分野は、**FDA 21 CFR part 11** (電子記録および電子署名)、および **GMP**、**cGMP**、**GLP** などの基準によって義務付けられているデータセキュリティとデータ完全性です。

このガイドを利用して、ユーザ側の必要条件に照らしてシステム機能を検証したり、バリデーション計画で定義されたシステムバリデーション作業を定義および実行することができます。

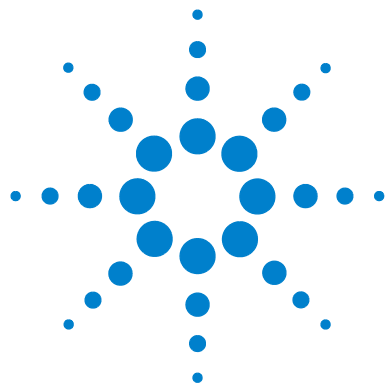
システム関連のマニュアルの使用方法については『スタートガイド』を参照してください。

さらに、次の方法で情報を得ることもできます。

- 特定の作業方法に関する情報：
ヘルプシステム
- システムのインストールおよびサイトの準備に関する情報：
『インストールガイド』
- システム管理の原則と作業に関する情報：
オンラインの『システム管理ガイド』

Agilent Technologies の製品をお買い上げいただき、ありがとうございます。





1

システムセキュリティおよびデータ完全性

セリティのセキュリティモデル	16
アクセス管理	23
権限のチェック	27
記録の信頼性	29
トレーサビリティ	42
RCFR 21 Part 11 の必要条件を満たすセリティ NDS の機能	52

Cerity ネットワークデータシステム (NDS) は、電子的記録のシステムセキュリティ、データ完全性、およびトレーサビリティを確保するために必要な手順と制御を提供します。セリティ NDS のデザインによって、ファーマ QA/QC ラボは、クローズドシステム内の記録の正確性と信頼性に関する規制事項を満たすことができます。FDA 21 CFR part 11 のガイドラインとリファレンスコメントに合致するセリティ NDS の機能については、52 ページの表 1 にまとめられています。



セリティのセキュリティモデル

セリティシステムアーキテクチャ

セリティは複数階層のクライアントサーバシステムで以下を備えています。

- Oracle 9i ベースのデータベースサーバとして、データの恒久保存、集中管理、レポート生成に使用
- コンピュータサーバとして作動し装置コントロールを司る複数取込コントローラ
- Cerity Thick クライアントによって複数のユーザがシステムを共有しデータエントリおよびレビューが可能

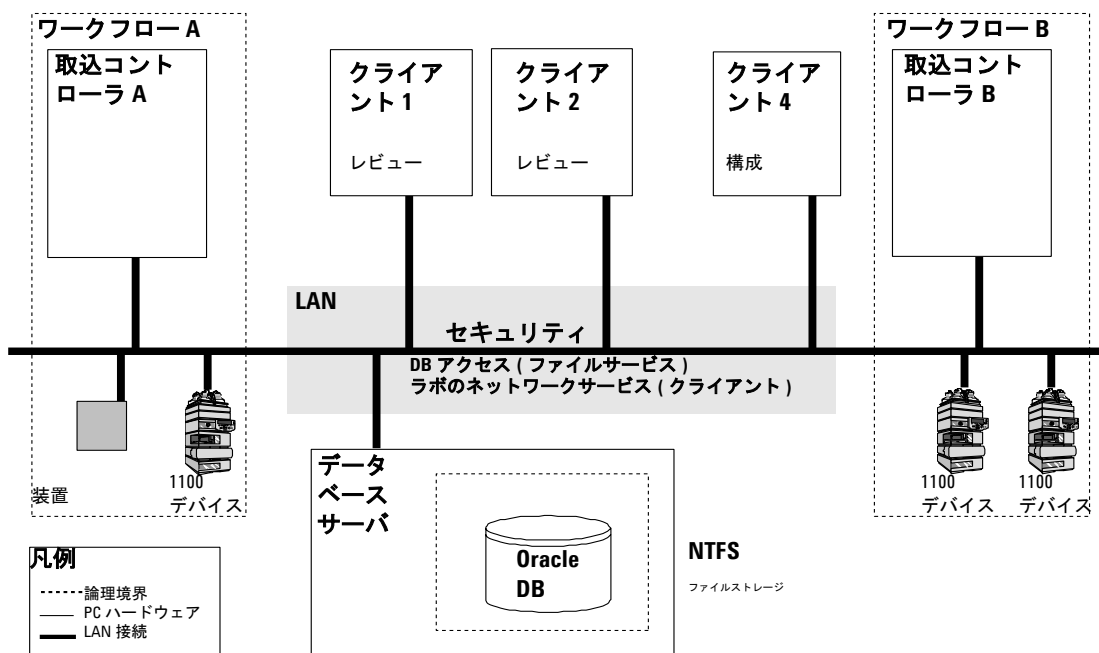


図 1 セリティ NDS クライアント / サーバシステムのアーキテクチャの概要

セリティネットワークデータシステム (NDS) は、分析データの取込、処理、および保存に関連するすべての作業を管理します。セリティデータベース管理システムは、セキュリティ、データ完全性、およびシステム信頼性を確保しながら、すべての生データ、メタデータ、および結果データを保存します。

セリティ NDS は、システムコンポーネント間の情報フローを制御および保護するために、分散コンポーネントオブジェクトモデル (DCOM) を使って通信する専用サービスを使用します。権限を持つユーザは、システムがセリティ NDS クライアントコンピュータから取得してデータベースサーバに保存したデータをレビューしたり、構成することができます。専用取込コントローラは、セリティ NDS に接続された装置の制御とデータ取込を管理します。16 ページの図 1 を参照してください。

セリティクライアントコンピュータは、一般的なシステム作業に使用されます。分析メソッドの設定、分析の実行、結果のレビュー、ユーザの権限や電子署名手続きを含むシステムセキュリティの管理などを行うことができます。図 1 に示すクライアント 4 では、Microsoft 管理コンソール (MMC) ベースのセリティソフトウェア管理コンソールが実行されています。権限を持ったセリティアドミニストレータは、ラボ内のユーザのロールおよびロールの権限を構成するために、特定のクライアント X を使用します。権限を持つユーザは、任意のセリティクライアントコンピュータ (「クライアント n」など) からシステムにログオンできます。システムにログオンしたユーザは、シーケンスの設定、結果のレビュー、データの承認など、ユーザのジョブロールに割り当てられている作業を実行できます。

セリティ NDS クライアント / サーバシステムには、データベースサーバが 1 つあります。セリティデータベースサーバは、ラボのシステムセキュリティを維持し、ソフトウェアライセンスの使用を監視し、セリティネットワークサービスを制御します。セリティデータベースサーバは、オブジェクトリレーショナルな Oracle データベースにデータを保存します。

オプションで、1 つ以上のコンピュータを取込コントローラとして構成できます。取込コントローラは、セリティデバイスドライバに接続された装置にあるサンプルデータの制御、取込、および解析に必要な処理を行います。たとえば、図 2 を参照してください。自動化エンジンは、作業の実行に利用できるリソースを制御します。リソースとは、装置またはデータが保存される場所です。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

セリティのセキュリティモデル

また、取込コントローラは、データの再解析作業の負荷分散に使用されます。装置が接続されていない取込コントローラは、システム内で再解析サーバとして動作します。

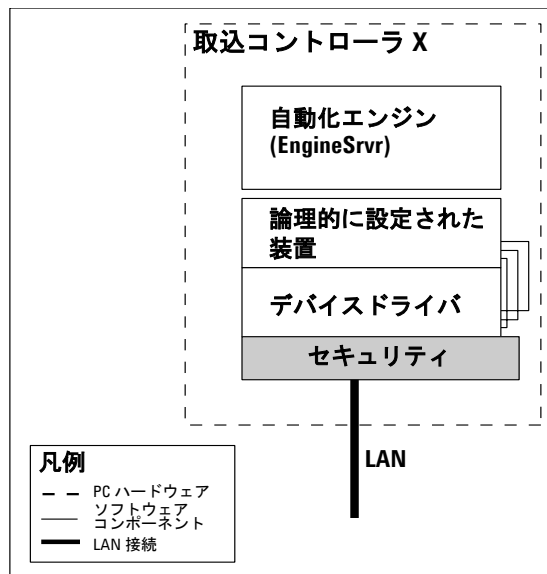


図2 取込コントローラ

データベースサーバは、ラボにおけるレポートの生成、ライセンスの使用、およびネットワークサービスに対するセキュリティを確立します。セリティデータベース管理システムは、Oracle リレーショナルデータベースを使用するデータを保存します。

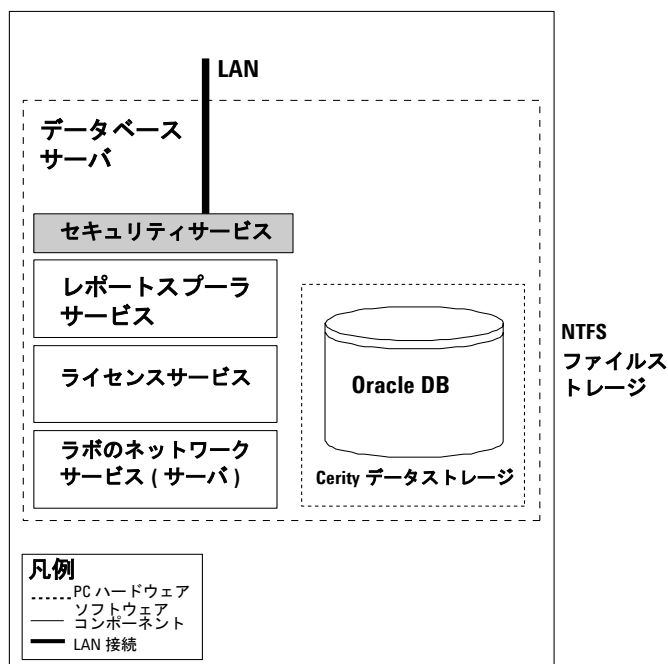


図3 データベースサーバのセキュリティ

ユーザがセリティ NDS にログオンし、セリティアプリケーションを開始するたびに、セリティ NDS はクライアントを認証し、保存データへのセキュリティで保護されたアクセスを提供します。

取込バッファ

セリティ取込バッファは、ネットワークエラーのために、データベースへの接続が失われた場合、既に行ったシーケンスのデータには何も損失が起こらないことを保証します。データの取り込みは完了しますが、データ解析のアクティビティは実行されません。メタデータ（ログブックなど）を含む取込データは、取込コントローラのバッファエリアに保存され、特定のワークリストステータスフラグが付けられ、ネットワークのエラーのためシーケンスが途中で示されます。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

セリティのセキュリティモデル

ネットワークの接続が復旧すると、データはデータベースへスプールされ、通常のセリティプログラムを使って取り出され再解析が可能となります。これらのテストについては、追加されたリビジョンが作られます。

クラスタリング

クラスタリングとは、2つ以上のコンピュータを同時に使用して、シングルシステムよりも、可用性と信頼性の高いシステムを提供することです。クラスタにエラーが起こると、リソースは移動され、ワークロードが再配分されます。ユーザが体感するエラーは、この移動と再配分が完了するまでの僅かな時間です。

クラスタリングの原理

クラスタは、プライベートのネットワークに相互接続された複数の独立したサーバ（ノード）で、アプリケーションソフトウェアおよびデータを利用可能にし、高い可用性を提供します。サーバのひとつが故障した場合には、故障したサーバのワークロードは、フェイルオーバープロセスによって自動的にクラスタの別のサーバへ切り替えられます。

セリティは、Microsoft Cluster Server (MSCS) および Oracle Fail Safe(OFS) をサポートしており、セリティのシステムサービスは直接オペレーティングシステムと作用してクラスタイベントを取得したり作用することはありませんが、MSCSを通じ不慮または偶発的なクラスタのフェイルオーバーに対応します。セリティサービスは、取込コントローラ上で稼動し、クライアントは、フェイルオーバーが完了した時点で自動的にデータベースサーバへ再接続し、クラスタへ効果的に接続することができます。フェイルオーバーによる遅延は1分以下と報告されていますが、フェイルオーバー時の未処理のトランザクションは失われます。データ処理では、この未処理のトランザクションが前述の取込バッファのトリガーとなります。

クラスタリングの設定

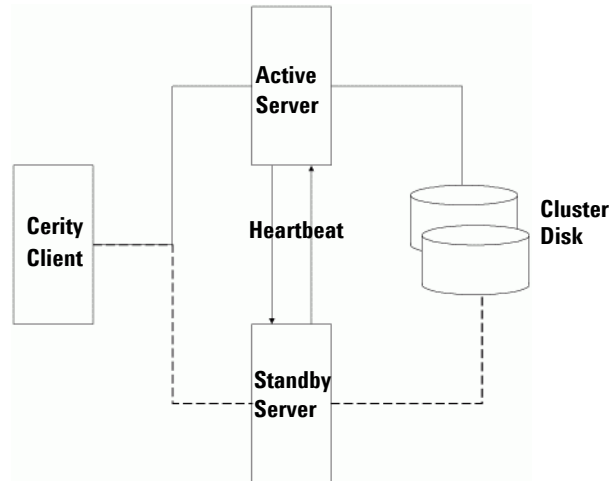


図4 セリティクラスタリング

MS アドバンスとサーバでは、クラスタリングのサポートはオペレーティングシステムレベルで行われます。セリティでは、アクティブ・パッシブモード（アクティブ・スタンバイモード）が使用されます。

セリティのクラスタでは、各サーバシステムはハードウェアおよびソフトウェアの両方で同一のサーバシステムによってバックアップされています（図 4 を参照）。両方のサーバは、外部ディスクアレイ（クラスタディスク）に保存されている Oracle データベースにネットワークされています。2 つのサーバシステムは、常時交信（*heartbeat*）して可用性をチェックしています。メインサーバに故障があると、フェイルオーバープロセスによって、アプリケーションはバックアップのサーバへ接続し、メインサーバが回復するまでワークロードが切り替えられます。フェイルオーバープロセスが切り替えを行う間のみ、作業が中断されます。

ターミナルサーバ

ターミナルサーバの設定

ターミナルサーバの設定では、Cerity Review Client ソフトウェアは個々のクライアントではなく中央サーバに常駐し、クライアントは必要に応じてこのソフトウェアへアクセスします。これによって、クライアントターミナルのハードウェアオーバーヘッド（メモリ、ディスクスペース）が軽減されます。

各クライアントへはサーバのリソースの一部が割り当てられます（[図 5](#)を参照）。これにより、接続できるクライアントの数はサーバ上で利用できるリソースのみに限定されます。

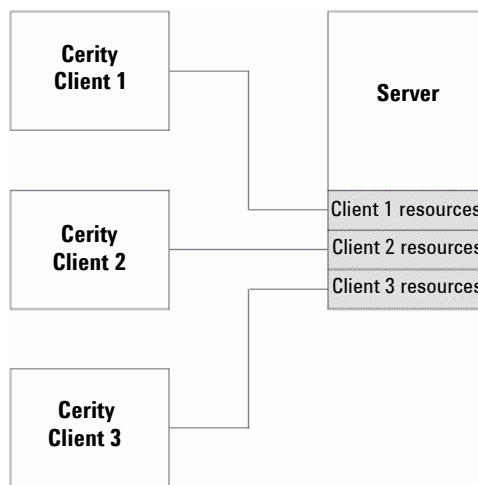


図 5 ターミナルサーバの設定

アクセス管理

FDA 21 CFR part 11.10d および part 11.300 は、クローズドシステムに対するシステムアクセスを、権限を持つ個人に制限するようにラボに要求します。セリティ NDS は、Windows オペレーティングシステムの認証スキームを再利用するため、セリティ NDS の使用を権限を持つユーザの ID は、オペレーティングシステムに認識されています。オペレーティングシステムのシステムアドミニストレータは、システム上の各ユーザのユーザアカウントを作成します。セリティアドミニストレータは、セリティソフトウェア管理コンソールのユーザ設定パネルを使用して、セリティ NDS に対する各ユーザのアクセスを設定します。ユーザアカウントを持たないでアプリケーションにログオンしようとしても、システムにはアクセスできません。27 ページの図 7 を参照してください。

セリティソフトウェア管理コンソールへのアクセス

セリティアドミニストレータは、最初にアドミニストレータの権限で Windows オペレーティングシステムにログオンする必要があります。セリティをインストールすると、セリティアドミニストレータ自身の Windows ユーザアカウントとセリティユーザアカウントが設定されます。アドミニストレータのセリティユーザアカウントは、セリティ NDS のすべてのコンポーネントにフルアクセスできます。

セリティアドミニストレータは、システムに対する各ユーザのアクセス権限を設定するため、セリティソフトウェア管理コンソールのすべてのコンポーネントにアクセスできます。ローカルな Windows システムアドミニストレータは、セリティユーザがセリティファーマ QA/QC アプリケーションを開始する前に、各セリティユーザに Windows ユーザアカウントを割り当てています。セリティアドミニストレータがセリティ NDS 上のすべてのセリティユーザのアクセス権限を設定するまでは、セリティアドミニストレータだけがセリティソフトウェア管理コンソールの各コンポーネントにフルアクセスできます。

セリティファーマ QA/QC へのアクセス

ユーザがセリティファーマ QA/QC アプリケーションにログオンするたびに、セリティ NDS は、有効なデータソースへのアクセスを提供します。ユーザがログオンし、セリティファーマ QA/QC アプリケーションを開始すると、セッションがユーザのセキュリティコンテキストを確立します。セッションは、データソースの 1 つに接続する方法を提供します。ユーザは、1 回のセッションで 1 つのデータソースに接続できます。ユーザは、セリティファーマ QA/QC アプリケーションを開始する前に、データベースに接続する必要があります。データベースに接続するには、バリデーションメカニズムとしてログオン認証が必要です。ローカルエリアネットワーク (LAN) 上には、複数のデータベースがある場合があります。各セリティ NDS は 1 つのデータベースサーバを持ち、各セッションは、関連付けられたデータベースによって特定されます。

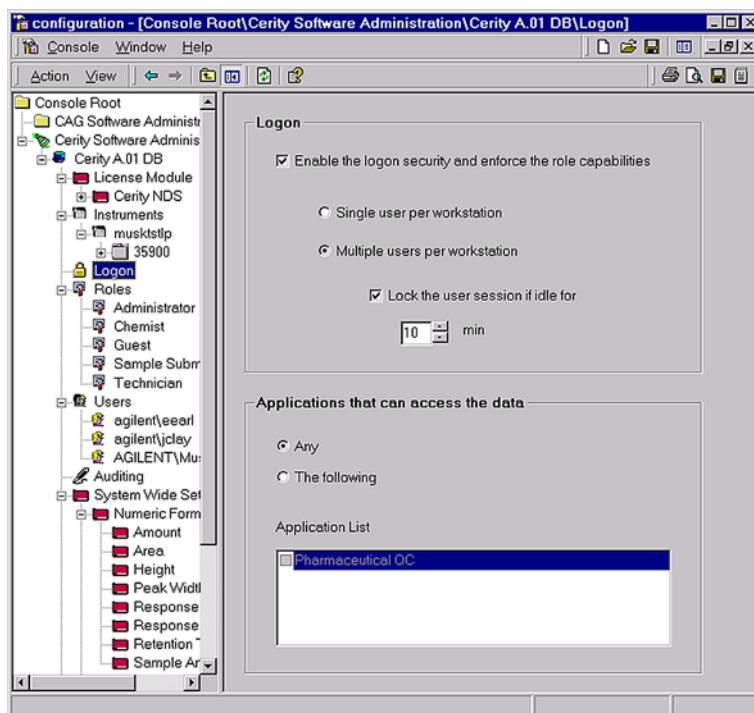


図 6 ログオン

セリティ NDS は、オペレーティングシステムから独立したネットワークシステムとして機能し、ユーザがオペレーティングシステムにログオンした後は、そのアクセス制御を管理します。別のユーザがセリティ NDS を使用する場合は、別のセッションを開始してセリティシステムにアクセスし、データベースに接続する必要があります。

複数ユーザ

ラボ内の複数ユーザが、同じ装置とアプリケーションを共有する場合があります。FDA 21 CFR part 11.10g は、権限を持つ個人だけがシステムを使用するように権限のチェックを要求しているため、セキュリティサービスは、すべてのトランザクションについて、現在ログオンしているユーザがシステムの使用許可を持つかどうかを判断します。複数のユーザがセリティファーマ QA/QC アプリケーションを実行できる場合、セリティソリューションは、Windows オペレーティングシステムへの共有ログオンおよび各セリティセッションへのパーソナルログオンを許可します。

現在のセリティファーマ QA/QC セッションを閉じる際に、そのオペレーティングシステムユーザのログオン状態を変更しないよう、セリティ NDS は、追加のユーザログオンポリシーとして、ワークステーション毎の「マルチユーザ環境」設定を可能にしています。この設定によって、複数のユーザがそれぞれのログオン資格情報を使ってセリティ NDS アプリケーションにログオンできるようになります。この構成は、交代性の作業環境でよく使用されます。セリティ NDS では、アプリケーションにログオンしてデータベースに接続するために、ログオン資格情報 (NT ユーザ ID およびパスワード) を入力する必要があります。これで、セリティ NDS 内の現在のユーザのアクセス権限がトレーサビリティとアカウントビリティに対して有効になります。別のユーザが同じコンピュータでセリティファーマ QA/QC を実行する場合は、セリティファーマ QA/QC アプリケーションの新しいセッションを開始し、ログオン ID およびパスワードを入力する必要があります。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 アクセス管理

FDA 21 CFR part 11.200 は、偽装を防止する厳しい制御を要求します。セッションを実行しているユーザを偽装する別のユーザまたはセリティユーザからセッションを保護するために、ユーザはセリティセッションをロックできます。ロックされているセッションのロックを解除するには、ユーザの ID およびパスワードが必要です。セリティ NDS は、指定された時間使用されていない状態のユーザセッションを自動的にロックすることで、ひとつのワークステーションを使用する複数ユーザに、さらに強化したセキュリティを提供しています。セリティは、これらのセキュリティ対策を実装することで、ラボを偽装、および偶発的または意図的な記録の偽造から保護します。

セリティレポートへのアクセス

セリティレポートビューアには、任意のユーザがアクセスしてレポートを表示できます。セリティレポートテンプレートエディタツールには、レポートテンプレートを編集する権限を持つユーザだけがアクセスできます。セリティレポートテンプレートエディタツールを使用して、デフォルトのレポートテンプレートを編集できます。レポートテンプレートは、セリティファイルシステムに保存されている HTML ドキュメントです。

レポートテンプレートを編集および保存する権限を必要とするユーザには、**CerityReports** 共有と次のディレクトリに対する書き込みアクセス許可も必要です。

```
<CerityReports>%pharmaqc%pharmaqc.dd
```

```
<CerityReports>%pharmaqc%templates% およびそのサブフォルダ
```

CerityReports 共有に書き込みアクセスできるユーザは、セリティアドミニストレータと、セリティアドミニストレータがファイル/ディレクトリアクセス許可を提供するユーザに制限されます。

権限のチェック

FDA 21 CFR part 11.10d により、システムアドミニストレータは、システムアクセスを、権限を持つユーザに制限する必要があります。セリティ NDS は、権限のチェック機構を介してシステムアクセスを制限します。システムの使用を権限を持つ各ユーザには、現在のロールおよびそのロールを実行するための権限が必要です。

ユーザのロールおよび権限

セリティアドミニストレータは、セリティ NDS を使用する各ユーザに「現在のロール」を割り当てる必要があります。現在のロールは、セリティアドミニストレータが設定した作業を実行する許可または権限を提供します。

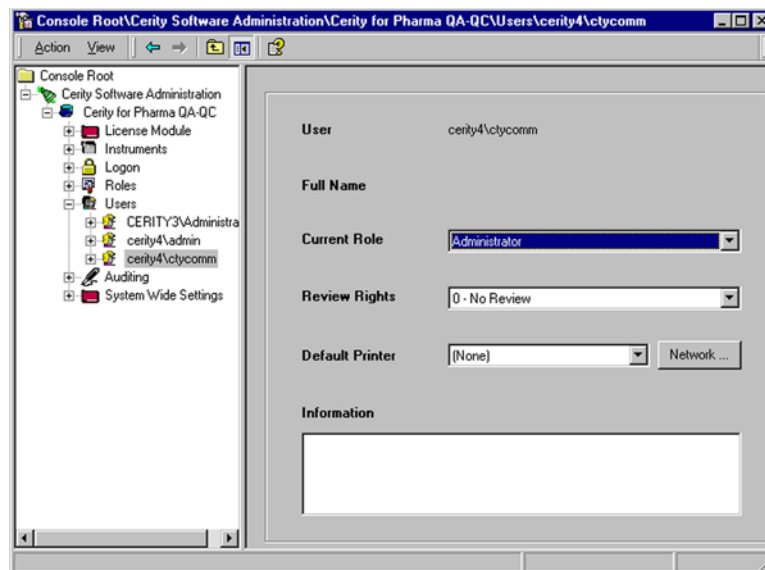


図 7 ユーザ設定

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

権限のチェック

ロールの設定は、ラボの「標準作業手順書 (SOP)」に合致する必要があります。ロールは、セリティアアプリケーションが構成可能なインタフェースと機能を実装するためのフレームワークを提供します。セリティシステムは、「Method Editing」(メソッド編集)などの操作または作業を定義しており、セリティアアドミニストレータは、ロールにこれらの作業を関連付けて、実行する権限を割り当てることができます。ユーザがセリティアアプリケーションを開始すると、ユーザの現在のロールと関連付けられた作業セットによって、ユーザアクセス、機能、およびセリティアアプリケーションの外観が決定されます。ロールと作業のセットは、セリティアアプリケーションの動作をユーザごとにカスタマイズするための**オプション**です。

ユーザ権限

セリティ NDS ロールに、有限な作業のセットを提供します。これらの作業は、ユーザインタフェースのさまざまなオプションや選択項目として割り当てられ、そのロールの画面上に表示されます。ロールを編集する場合、セリティシステムアドミニストレータは作業リストを使用して、各ロールの権限を設定またはクリアできます。ユーザがセリティアアドミニストレータからロールと作業セットを受け取ると、そのユーザが利用できるインタフェースが変更されます。たとえば、ユーザがある操作を行う権限を持たない場合は、対応するオプションまたは選択項目の UI が淡色表示になります。作業セットの変更はセキュリティで保護されており、セリティアアドミニストレータだけがアクセスできます。

注意

デフォルトでは、ゲストの権限はユーザ権限ではありません。従ってログインするには、空のアプリケーションを得る必要があります。

ゲストロールの設定は、システムアドミニストレータの責任です。

記録の信頼性

査察官がデータの再生成を要求してオーセンティシティを確認する場合は、システムバリデーションおよび適格性確認が重要になります。FDA 21 CFR part 11.10a は、正確度、信頼性、意図した性能の一貫性、および無効または変更された記録を識別する機能を確保するために、システムバリデーションを要求します。セリティ NDS は、特定の分析がラボで実行されなくなった場合でも、まったく同じメソッドと装置を使って分析を再構成する方法を提供します。セリティ NDS は、次の点でデータ完全性を保証します。

- 使用されたメソッドが故意または偶然に変更されないこと。
- 生データが結果および関連するメタデータとともに安全に保存されること。
- 結果が故意または偶然に変更されないこと。

Agilent Technologies サポートは、分析で報告される動作と情報の保護と妥当性を検査するために、ハードウェアおよびソフトウェアの据付時適格性確認 (IQ) および稼働時適格性確認 / 性能バリデーション (OQ/PV) を提供します。

据付時適格性確認および稼働時適格性確認

クローズドシステムに対する規制は、テスト計画、テスト結果、およびソースコードを表示するソフトウェアバリデーション文書とともに、個別のハードウェアについて工場テストの証明書を要求します。Agilent Technologies は、すべての製品に対してシステムバリデーション証明書を提供しています。システムバリデーション証明書は、ソフトウェアライフサイクルおよび Agilent Technologies の各部門の品質マニュアルに従って、製品が開発、テスト、および正しく検査されたことを証明します。Agilent Technologies の作業は、ISO 9001 などの国際標準に基づいて認定されており、その認定条件を長年にわたって満たしてきました。

データ管理およびデータ参照の完全性

セリティ NDS のデータ管理コンポーネントは、生データを取得および格納するメソッドを持つ情報オブジェクトモデルを採用しています。この情報モデルは、すべてのセリティアプリケーションが共有する共通（共有）データモデルです。セリティデータモデルは、すべてのリビジョンのメソッド、キャリブレーションデータ、結果データ、メタデータ、およびそれらの関係を管理する方法を提供します。設定情報へのアクセスを許可されたユーザだけが、シーケンス、サンプル、メソッド、装置などの主要な機能に対する権限を構成できます。16 ページの図 1 を参照してください。

メタデータの役割

セリティ NDS は、生データ、メタデータ、および結果データを管理します。メタデータはデータに関するデータであり、生データから結果を得る方法を記述するために必要です。メタデータには、装置コントロールパラメータ、処理パラメータ、計算、ログブック、および監査証跡があります。結果の検証に必要な情報はすべて、常に完全にリビジョン管理されており、監査証跡の対象になります。セリティオブジェクトリレーショナルデータベース管理システムは、特別に生データ、メタデータ、および結果データの間でデータ参照の完全性を保存および維持します。

アーカイブとリストア

FDA 21 CFR part 11.10b では、正確で完全な記録のコピーが義務付けられています。セリティアーカイブ・リストアツールを使用すると、既存の記録に対するすべての変更をコピーして保存できます。

アーカイブ・リストアツールでは、記録の履歴を完全に維持したり、記録を作成、変更、および削除した個人を記録することができます (FDA 21 CFR part 11.10e c75)。アーカイブ・リストアツールは、データベースで最もよく行われる次の作業を実行します。

- アーカイブ
- 削除
- リストア

セキュリティアドミニストレータ、またはアーカイブ・リストアツールを実行する権限を割り当てられているセキュリティユーザは、アーカイブ・リストアツールにアクセスするために、アプリケーションを起動してデータベースを選択し、セキュリティ NDS にログオンする必要があります。

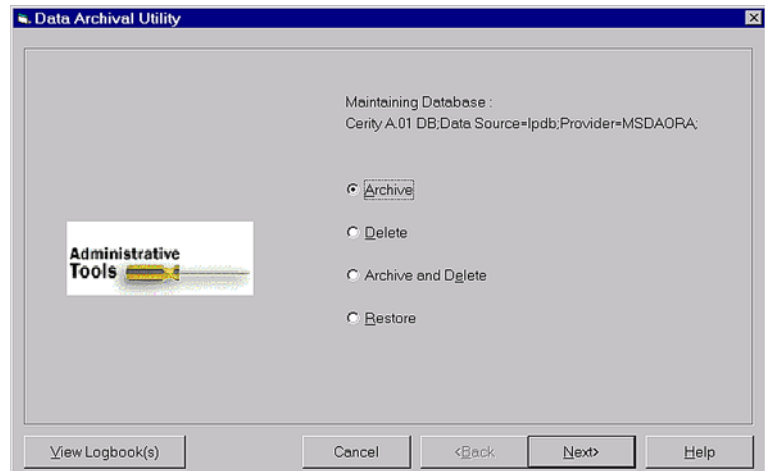


図 8 データアーカイブユーティリティ

アーカイブ

アーカイブによって、ファイルシステムベースのメディアに情報を保存できます。ユーザは、サンプル、メソッド、および装置に関する情報をアーカイブできます。[アーカイブ]ダイアログボックスで、アーカイブするオブジェクトを選択または照会できます。アーカイブでは、選択されたオブジェクトとそれらの以前のリビジョンが、選択されたオブジェクトに関連付けられているすべてのオブジェクトとともにアーカイブされます。

削除

削除はクエリーベースで行われ、アーカイブに似ています。ただし、オブジェクトをデータベースから削除するには、そのデータオブジェクトがすでにアーカイブされている必要があります。この手順は、FDA CFR part 11.10c および FDA CFR part 11.10f のクローズドシステムに対する手順と規則に合致しています。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

記録の信頼性

注

記録の削除にはロール作業権限が必要であり、記録の削除は監査証跡の一部です。

リストア

リストアを行うには、アーカイブ・リストアツールを使って情報を取り出す必要があります。アーカイブの場合と同じダイアログボックスが表示されます。リストアでは、トレーサビリティとデータ完全性を維持するため、選択されたオブジェクトに関連付けられているすべてのオブジェクトがリストアされます。

リストアユーティリティを使用して、オフラインアーカイブのデータを元のデータにリストアしたり、別のセキュリティデータベースにリストアすることができます。システムは、リストアされたデータの一貫性を保証します。記録の（最新ではなく）過去のリビジョンがリストアされた場合、その過去のリビジョンの変更は許可されません。オリジナルのデータベースにリストアされた場合は、最新リビジョンの記録だけを再利用または再解析できます。これは、記録の変更によって、以前に記録された情報があいまいになってはならないという **FDA 21 CFR part 11.10e** の必要条件を満たすものです。

リテンション

データリテンションとは、保存されたデータの管理を意味します。**FDA 21 CFR part 11.10c** は、記録リテンション期間のあいだ正確で迅速な取得を可能にする記録の保護を要求します。記録リテンションの期間は **10 ～ 30 年** です。記録をアーカイブおよびリストアするための十分な手段を持つことが重要です。

記録をアーカイブすることで、ハードウェア障害やユーザの過失のほか、ウィルスなどの悪意のある活動からデータを保護します。**GMP**、**cGMP**、および **GAMP** に準拠して動作しているコンピュータシステムでは、磁気メディア（テープ、カセット、カートリッジ、ハードディスク、フロッピーディスク）、光ディスク、コンピュータ出力、プリンタ出力、フィルムコピー、フィッシュコピーなどのさまざまな形式で生データを保存します。

セリティストレージ管理システムは、データリテンションをサポートするために、すべてのデータオブジェクトが共通のインタフェースオブジェクトを使って生データを保存および情報整理することを要求しています。セリティストレージ管理システムは、データベースに保存されているすべてのデータの分割と関係について記述するオブジェクトモデルを提供します。すべてのセリティアプリケーションは、このモデルに準拠する必要があります。

システムの陳腐化によって、電子的データを別のシステムに移行する必要がある場合があります。移行では、完全性を確保するために生データを検証する必要があります。生データの移行が現実的でない場合、セリティ NDS は、オリジナルの電子的記録を破壊する前に、クライアントが生データを別のメディアに転送できるようにします。また、セリティ NDS は、電子的記録がオリジナルの生データの正確なコピーであるかどうかを検証します。

インポート / エクスポートの仕様

生データファイルの互換性を 10 年以上維持し続けていくには、現在のコンピュータ技術の陳腐化に耐え得る形式で生データを保存する必要があります。

セリティ NDS のインポート / エクスポートコンポーネントは、LIMS システムとの間でサンプル、ワークリスト、シーケンス、および結果をインポートまたはエクスポートできる抽象化データ交換を提供します。

サンプルまたはシーケンスのインポートセリティ NDS は、サンプルまたはシーケンスをインポートするためのユーザインタフェースが用意されています。インポートコンポーネントには、セリティ NDS にインポートできる対象を定義する、データ転送形式のプロトコルを設定するための XML ファイルおよび汎用 XML DTD (Document Type Definition) が必要です。ユーザは、データ転送形式を設定したら、[インポートするサンプル XML データ] ダイアログボックスを使用して、サンプルまたはシーケンスをインポートできます (オンラインヘルプを参照)。

注意

XML ファイルディレクトリをエディットしないで下さい。インポートされたファイルの誤った値は、故障の原因となる可能性があります。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 記録の信頼性

インタフェース DTD

```
<!-- ラボのデータ交換ファイル用サンプル DTD -->
<!ELEMENT limsData (limsSystemName, limsDBName, creationTS, DTDVersion,
CDSName, CDSMethod?, CDSInstrument?, (sequence+|samples+), checksum?)>
<!ELEMENT limsSystemName (#PCDATA)>
<!ELEMENT limsDBName (#PCDATA)>
<!ELEMENT creationTS (#PCDATA)>
<!ELEMENT DTDVersion (#PCDATA)>
<!ELEMENT CDSName (#PCDATA)>
<!ELEMENT CDSMethod (#PCDATA)>
<!ATTLIST CDSMethod
    ID CDATA #IMPLIED
    Rev CDATA #IMPLIED
    Library CDATA #IMPLIED
    Displayname CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT CDSInstrument (#PCDATA)>
<!ATTLIST CDSInstrument
    ID CDATA #IMPLIED
    Rev CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT sequence (Name, LIMSID?, CDSInstrument, Owner, Priority?, samples+)>
<ATTLIST sequence
    ID CDATA #IMPLIED
    Rev CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT Name (#PCDATA)>
<!ELEMENT LIMSID (#PCDATA)>
<!ELEMENT Owner (#PCDATA)>
    OwnerID CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT Priority (#PCDATA)>
<!ELEMENT samples (sample+)>
<!ELEMENT sample (LIMSID?, Name, sampleType, productCode, Description?,
    Submitter, sampleAmount?, CDSInstrument?, CDSMethod?, analyeAs,
    calibration? numberOfInj, Multipliers?, Devisors?,
    userDefVariables?,
    requiredResults, optionResults?)>
<!ATTLIST sample
    ID CDATA #REQUIRED
    Rev CDATA #IMPLIED
    status (underTest) | resultsExists | reviewed | peer reviewed |
    Accepted)
    "underTest">
<!ELEMENT Description (#PCDATA)>
<!ELEMENT sampleType (#PCDATA)>
<!ELEMENT productCode (#PCDATA)>
<!ELEMENT Submitter (#PCDATA)>
<!ATTLIST Submitter
    IC CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT sampleAmount (#PCDATA)>
<!ATTLIST sampleAmount
    units CDATA #IMPLIED>
<!ELEMENT analyzeAs (#PCDATA)>
<!ELEMENT calibration (#PCDATA)>
<!ATTLIST calibration
    type (average |replace) "replace"
    level CDATA #REQUIRED>
<!ELEMENT numberOfInj (#PCDATA)>
<!ELEMENT Multipliers (Multiplier+)>
<!ELEMENT Multiplier (#PCDATA)>>
```

```
<!--ATTLIST Multiplier
      alias CDATA #IMPLIED
      units CDATA #IMPLIED>
<!--ELEMENT alias (#PCDATA)>
<!--ELEMENT units (#PCDATA)>
<!--ELEMENT userDefVariables (userDefVariable+)>
<!--ELEMENT userDefVariable (name, value)>
<!--ATTLIST userDefVariable
      units CDATA #IMPLIED>
<!--ELEMENT name (#PCDATA)>
<!--ELEMENT value (#PCDATA)>
<!--ELEMENT required Results ((result | result table)+)>
<!--ELEMENT optionalResults ((result | resultTable)+)>
<!--ELEMENT result (name, value, Description?, units, requiredBy)>
<!--ATTLIST result
      LIMSresultID CDATA #IMPLIED>
<!--ELEMENT tableName (#PCDATA)>
<!--ELEMENT columnDefinitions (columnDefinition+)>
<!--ELEMENT columnDefinition (name, unit?)>
<!--ELEMENT resultTableRows (resultTableRow+)>
<!--ELEMENT resultTableRow (columns)>

<!--ATTLIST resultTableRow
      resultRowID CDATA #IMPLIED>
<!--ELEMENT columns (column+)>
<!--ELEMENT column (value)>
<!--ATTLIST column
      columnID CDATA #IMPLIED> <!--ELEMENT checkSum (#PCDATA)>
```

DTD ファイルの使用法については、<http://www.w3.org> にある
マニュアルを参照してください。

サンプルシーケンス XML ファイル

```
<?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
<!--DOCTYPE limsData SYSTEM "CernityCDSdtd.dtd"-->
<limsData>
  <limsSystemName>limssys-xyz</limsSystemName>
  <limsDBName>DB1</limsDBName>
  <creationTS>Feb 15 2000 9:40:00</creationTS>
  <DTDVersion>1.7</DTDVersion>
  <CDSName>Atlas-1</CDSName>
  <CDSMethod ID="Has it to be a number?"Rev="2">lc1seqmeth
  </CDSMethod>
  <CDSInstrument ID="1102" Rev="1"> lc1 </CDSInstrument>
  <sequence>
  <Name> mySequence </Name>
  <CDSInstrument ID="1102" Rev="1">Mio20</CDSInstrument>
  <Owner OwnerID="1102"> subbu </Owner>
  <samples>
```

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

記録の信頼性

```
<sample ID="Has sampleID to be a number" Rev="1">
<LIMSID>00-AA-00</LIMSID>
<Name>GB NewSample0</Name>
<sampleType>SMP</sampleType>
<productCode>yyy1</productCode>
<description>blah blah0</description>
<Submitter ID="internalID">Gudrun</Submitter>
<CDSInstrument ID="1102" Rev="1">Mio20</CDSInstrument>
<CDSMMethod ID="IN-01" Rev="1"> gb0215-ss-mio20 </CDSMMethod>
<analyzeAs> Blank </analyzeAs>
<numberOfInj>1</numberOfInj>
<Multipliers>
<Multiplier alias="Multiplier" units="g">34.5</Multiplier>
<Multiplier alias="dilution Factor" units="g">12.3</Multiplier>
</Multipliers>
<Divisors>
<Divisor alias="Purity" units="g">23.4</Divisor>
</Divisors>
</sample>
</samples>
</sequence>
<checksum/>
</limsData>
```

データのエクスポート

共通インタフェースオブジェクトは、データ形式に関係なく、オブジェクトデータに対する統一されたインタフェースを提供します。ユーザは、「クローズドループデータ入力」によって結果データを LIMS システムにエクスポートしたり、ANDI データファイルにエクスポートすることができます。

記録の保護

セリティ NDS におけるデータ完全性は、管理エージェントによる厳密な管理を要求します。オブジェクトを何らかの方法で変更するイベントのトレーサビリティを構成およびサポートすることは、管理者とユーザの両方が開始した操作の責任を保つ上で、データ完全性とラボの管理上で極めて重要です。セリティ NDS は、GMP のガイドラインに基づき、自動処理の一環としてデータをキャプチャ、解析、および保存します。

共有データの完全性のために、セリティ管理エージェントは、コンプライアンスに関する次の領域を管理します。

- オブジェクトへの同時アクセス
- データの破損
- デバイスチェック

オブジェクトへの同時アクセス (ロック)

ロックとは、データオブジェクトへの同時アクセスに対するメカニズムです。ロックは、手順とイベントを許可された順序で適用するためのシステムチェックの実装を要求する FDA 21 CFR part 11.10f を満たします。ロックは、ユーザとオブジェクトの対話が受け入れ可能な順序で行われるように、ユーザがオブジェクトにアクセスする際の正しい順番を確保します。

2 人のユーザが同じオブジェクトへのアクセスを試みると、ロック機能によって、そのオブジェクトに対して許可されているアクセスの順序とレベルが制御されます。最初にオブジェクトにアクセスしたユーザはロックを獲得し、もう一方のユーザの要求はブロックされます。ロックしているユーザは、オブジェクトへのアクセスを完了し、オブジェクトのロックを解除します。これで、ブロックされていたユーザがオブジェクトを要求できるようになります。これにより、両方のユーザがオブジェクトのメンバー関数に同時または交互にアクセスして矛盾した結果をもたらすことを防止できます。

ロックには、次の 2 つの機能があります。

- 共有オブジェクトへのリアルタイムのアクセスを調整する。
- データストアに保存されているオブジェクトの変更を制御する。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 記録の信頼性

ロック機能は、オブジェクト同時アクセス時の協調を実現するものであって、セキュリティを提供するメカニズムではありません。ロックは短時間でなければなりません。ユーザは、アクセスの同期と完全性の確保に必要な時間だけ、オブジェクトをロックすべきです。オブジェクトへのアクセス権を持つユーザは、そのオブジェクトのロックの必要条件を満たす場合に限り、オブジェクトにアクセスできます。

データ破損の検出

セリティプラットフォームには、セリティハードディスク上のリレーショナルデータベースや構造化ストレージに保存されているデータの矛盾を検出するデータ破損チェックユーティリティが用意されています。FDA 21 CFR part 11.10a は、正確度、信頼性、および無効または変更された記録を識別する機能を確保するために、システムバリデーションを要求します。リレーショナルデータベースに長期保存された各エン트리ごとに、対応する生データファイルがセリティハードディスクに保存されている必要があります。リレーショナルデータベース内にエントリが存在するが、セリティハードディスク上にそれがない場合、そのデータは破損しています。

データ破損チェックユーティリティは、次の2つのタスクを実行します。

- リレーショナルデータベースの各行に対応する生データファイルが存在することを確認します。
- 外部キーをチェックして、データ完全性を確認します。

データ整合性ユーティリティは、リレーショナルデータベース内のエントリに対応するデータファイルがセリティハードディスクに保存されているかどうかを確認します。ユーティリティは、リレーショナルデータベース内の各オブジェクトについて、すべての外部キーが有効かどうかをチェックします。オブジェクト内の任意の外部キーについて、対応するオブジェクトがリレーショナルデータベース内に存在する必要があります。

データ破損チェックユーティリティは、データ破損がないかどうかを確認するために、データの一貫性に関して選択されたテストを実行します。ユーティリティは、リレーショナルデータベースと生データファイルのデータに一貫性があるかどうかをチェックします。ユーザは、[テーブルの選択] リストで、実行するチェックの種類とチェックするテーブルを選択できます。データ破損チェックユーティリティは、データ破損を見つけると、ログファイルレポートを生成し、**log.csv** という名前でハードディスクに保存します。ユーザは、ログファイル名と、レポートを保存するディレクトリを指定できます。

デバイスチェック

FDA 21 CFR part 11.10h には、「データ入力または操作指令の妥当性を判断するため、必要に応じてデバイス (ターミナルなど) チェックを使用する」と記されています。デバイスチェックは、主に手動のデータ入力を参照して、**Chromatography Data System (CDS)** にリンクされたクロマトグラフ装置の適格性やデータ入力ソースを検証します。セリティは、次のデバイスチェックを実装しています。

- 装置のシリアル番号およびファームウェアリビジョンを追跡確認する (装置モデルによってサポートされる場合)。
- 数値パラメータの範囲または書式、およびセルロックがデータ入力項目の事前設定範囲にあるかどうかを検証し、適切でないフィールドを赤色でマークする。
- シグナル検出器出力からデータを取得するために使用されるアナログデジタル (A/D) コンバータのキャリブレーションテスト。
- クロマトグラフパラメータの適格性テスト。これには、ポンプ流量、オートサンプラの注入、カラムヒーターの温度、および検出器の波長の正確度が含まれる。
- 自動分析の一環としてのクロマトグラフ性能チェック。これは、リミット値チェックを実装し、分析結果が受け入れ可能かどうかを確認するためのシステムスータビリティが含まれる。
- セリティソフトウェア管理コンソールは、作業を実行するためのロールと権限を 1 つのシステムとして提供する。ロールと権限は、ラボで行われる作業に対するユーザのアクセスを制限する

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

記録の信頼性

- 稼働時適格性確認作業 (OQ) および性能バリデーション (PV) は、**Agilent Technologies** がセリティ NDS でサポートする 3 レベル (低、中、高) の自動テストを提供する。
- セリティ監査は、ユーザ入力および日時スタンプを自動的にログに記録し、電子署名によってユーザの操作を適格と認めることができる。

デバイスチェックは、装置の正確な操作を維持し、不適切なデータ入力を防止することで、セリティ NDS に入力されるソースデータの妥当性を確認する手段です。セリティソフトウェア管理コンソールは、資格のあるユーザだけがラボで作業を実行できるようにします。OQ/PV テストは、共有データの完全性の保護が正しく機能しており、装置が工業規格内で動作していることを保証します。セリティ NDS は、赤色のテキストボックスを示すことで、継続して手動のデータ入力を保護します。このテキストボックスの赤色表示は、ユーザに警告しデータを正しく入力するよう強制します。また、セリティファーマ QA/QC アプリケーションは、ユーザが使用権限を持たない機能をブロックしたり、ユーザがアプリケーション内で選択した項目に基づいて一部のオプションを利用できないようにします。セリティファーマ QA/QC アプリケーションはリミット値チェックを実装しており、サンプルデータを正確でスムーズに分析およびレビューするためのシステムスータビリティ計算が含まれています。最後に、セリティ NDS はユーザ入力を追跡して、ユーザが実行するすべての作業を自動的にログに記録します。セリティシステムは、電子記録が作成または変更された際に実行元のクライアント PC のホスト名を保存するため、不適切なデータ入力が行われた領域を簡単に分離できます。

また、装置のシリアル番号およびファームウェアリビジョンを検出および記録するデバイスチェックもあります。セリティ NDS は、1100 HPLC の分析カラム情報を追跡および記録するために、カラム ID タグを使用します。これらのデバイスチェックによって、正しく認定された装置を使って分析できることを保証および証明できます。

エラー処理

セリティ NDS は複雑な分散システムなので、共有データの完全性を保護するために、セリティのアプリケーションやユーティリティにとってエラー処理とステータス応答が重要な意味を持ちます。コンプライアンスアプリケーションは、**IQ** (適切な据付けの確認) と **OQ/PV** (ハードウェアとソフトウェアのテスト) を含んでおり、次の機能を保証します。

- 作業の遂行に必要な基本操作が正しく動作すること。
- 分析の順序に対する自動データ検証。これは、シーケンスエンジン、キャリブレーション計算、および再キャリブレーションをチェックする。
- ソフトウェア管理モジュールの対話式のバリデーション。
- 作業のアーカイブ、削除、およびリストアの対話式のバリデーション。

セリティ NDS の操作中に起きるエラーは、その操作または作業に適用されるログブックに記録されます。ほかのすべてのエラーはポップアップウィンドウに表示され、ユーザがシステムを新しい状態に戻せない場合に、エラーの状態が説明されます。これらのエラーは、ポップアップウィンドウに表示される関連エラーコード番号とともに、**Agilent** テクニカルサポートに報告してください。

トレーサビリティ

クローズドシステムにおける電子記録のトレーサビリティにはオーセンティケーション（本物であることの証明）が必要です。ラボのデータシステムのコンピュータ化された監査証跡は、記録に対して誰がいつ何をしたかについて必要な証拠を提供します。FDA 21 CFR part 11.10e は、「電子的記録を作成、変更、または削除する操作」に対する監査証跡と、それが「セキュリティで保護され、コンピュータによって生成され、タイムスタンプが付いている」ことを要求します。

監査証跡によって、セリティ NDS の変更履歴を管理、制御、および表示できます。たとえば、クライアントが結果を電子的に承認または却下する必要がある場合、監査証跡は不可欠です。ユーザのレビュー権限および結果の承認レベルに関するセリティ電子的結果承認プロセスは、セリティソフトウェア管理コンソール内で設定されます (FDA 21 CFR part 11.10f)。セリティ NDS の結果は、Agilent GMP ライセンスの仕様によって制限レビューフラグがセットされた状態で操作されます (FDA 21 CFR part 11.10e c73)。セリティ NDS によって行われる操作システムチェックの別の例として、記録削除があります。削除される記録は、すでにアーカイブされている必要があります。また、ユーザが記録を削除する権限は、セリティソフトウェア管理コンソールでの監査証跡設定項目の一部です。

監査

ユーザに対する監査証跡の追跡は、電子的記録による意志決定を検査およびレビューするための明確な追跡メカニズムを提供します。たとえば、メソッドログブックは、メソッドに適用されたすべての変更を追跡します。メソッドログブック、シーケンスログブック、システムログブック、メンテナンスログなどのサポート情報は、生データの妥当性のバリデーションやデータストアに保存されている分析の再構成に必要です。セリティ NDS によって作成された監査証跡がオペレータから独立して機能することが重要です。セリティ NDS で行われるすべての監査は、操作記録の改ざんを恒久的に防止します (FDA 21 CFR part 11.10e c73)。セリティ NDS は完全な監査証跡のリテンションを提供しており、元のデータをあいまいにすることなくすべてのデータ変更を表示します (FDA 21 CFR part 11.10e)。

Description	Comment	E-Sig	Timestamp	Source	Host
Change the 'Weighed Amount' from '0' to '15' for the 'biphenyl' in the Calibration.	Changing lab procedure	Signed	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Compound Calibration Type' from 'RF from Compound' to 'None' for the 'diethylphthalate' in the Calibration.	Changing lab procedure	Signed	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Set the 'Amount Unit' to 'ug' for the 'dimethylphthalate' in the Calibration.	Changing lab procedure	Signed	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Amount' from '0' to '10' for the 'dimethylphthalate' in the Calibration.	Changing lab procedure	Signed	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Weighed Amount' from '0' to '10' for the 'dimethylphthalate' in the Calibration.	Changing lab procedure	Signed	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Removed Compound New Compound3 , with Expected Time 3.66259689962296 , on Signal VWD1 A	Changing lab procedure	None	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Compound Name' from 'New Compound2' to 'biphenyl' for the 'Compound' in the Calibration.	Changing lab procedure	None	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Compound Name' from 'New Compound1' to 'diethylphthalate' for the 'Compound' in the Calibration.	Changing lab procedure	None	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Change the 'Compound Name' from 'New Compound' to 'dimethylphthalate' for the 'Compound' in the Calibration.	Changing lab procedure	None	25/09/2001, 20:09:48	AGILENT\MuskService	MUSKTSTPC14
Added Compound New Compound3 with					

図 9 メソッドログブック

トレーサビリティとは、監査機能に対応するシステムでの追跡確認活動を意味します。セリティ NDS は、次の追跡機能を実装しています。

- システム規模のアクティブ化 - ユーザの操作には、システムによるユーザ認証が必要です。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 トレーサビリティ

- **電子署名** - ユーザの操作に監査のための追加の認証が必要な場合は、電子形式でユーザ名とパスワードがコンピュータに記録されることにより、手書きの署名と同等に個人が識別および認証されます。
- **オブジェクトインスタンスのアクティブ化** - システムは、データストア内の各オブジェクトインスタンスについて、個別の監査フラグを管理します。特定のオブジェクトインスタンスの変更は、監査記録を必要とします。たとえば、ユーザが新しいメソッドを作成した場合、システムは新たな監査フラグを作成管理します。
- **ユーザ(またはロール)ごとのアクティブ化** - システムは、各ユーザ(またはロール)ごとに監査フラグを管理します。特定のユーザ(または、特定のグループのメンバー)によるオブジェクトの変更は、監査記録を必要とします。

システムがユーザに監査理由の入力を求める際は、[**変更をデータベースに保存**] ダイアログボックスが表示されます。

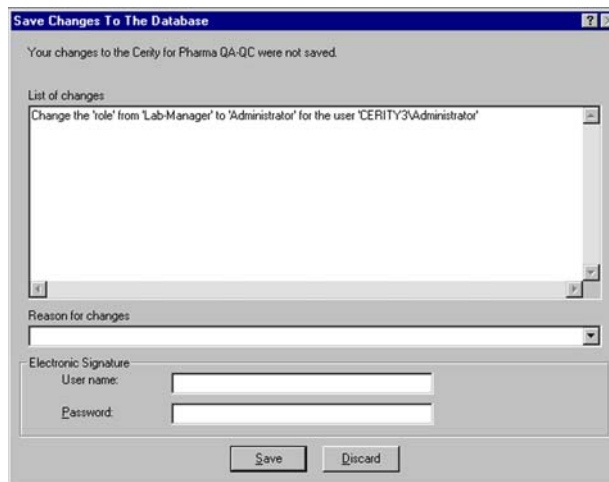


図 10 監査理由と電子署名

アドミニストレータがセリティソフトウェア管理コンソール
【監査】 ノードを変更操作している間は、変更が完了してオブジェクトがシステムに解放されるまで、セッションが監査証跡システムの構成をロックします。これらすべての変更は、自動的にデフォルトデータベースに保存されます。データストアには、記録されたすべてのオブジェクトの変更と、監査に必要なその他の関連するシステム動作が保存されます。これは、ユーザの電子署名を含む cGMP/GLP の必要条件を満たします (FDA 21 CFR part 11.70 and 11.200)。また、ログブックに記録されたシステムの動作とエラーに関する追加情報も記録されます。

監査証跡とログブック管理の作業

セリティアドミニストレータは、特定のユーザ作業に対する監査証跡を作成するために、次の作業を行う必要があります。

- 理由リストのパネルを準備する。
- ユーザが利用できる監査理由のリストを追加または削除する。

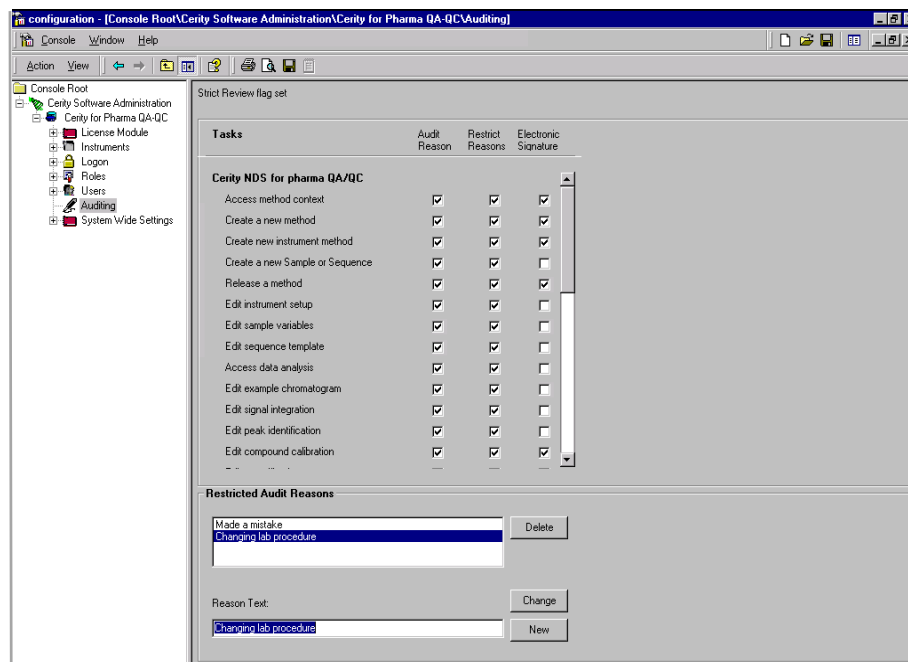


図 11 監査機能のコンフィグレーション

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 トレーサビリティ

セリティアドミニストレータは、セリティファーマ QA/QC ネットワークデータシステムのリストから作業の 1 つを選択して、その作業の定義済みの監査理由を構成したり、その作業を実行するために電子署名を添付することができます (FDA 21 CFR part 11.10g)。

注

ロールの作業リストは、監査理由が必要な作業のリストと同じではありません。セリティ NDS には、監査理由および電子署名の必要な作業とロール作業の両方の構成があります。

監査機能

オブジェクトの監査証跡の表示、監査証跡とオブジェクトのアーカイブ、およびオブジェクトの監査証跡への新しいエントリの追加はすべて、監査証跡の基本機能です。

監査証跡は、システム内の電子的記録の作成、変更、または削除に関連するすべての動作を記録します (FDA 21 CFR part 11.10e c75)。次のような動作が対象になります。

- 装置の動作
- データ取込
- データ処理
- エラー
- 警告
- 仕様に対するテストの合格 / 失敗の結果
- システム構成
- アクセスコントロールリスト (ACL) の変更

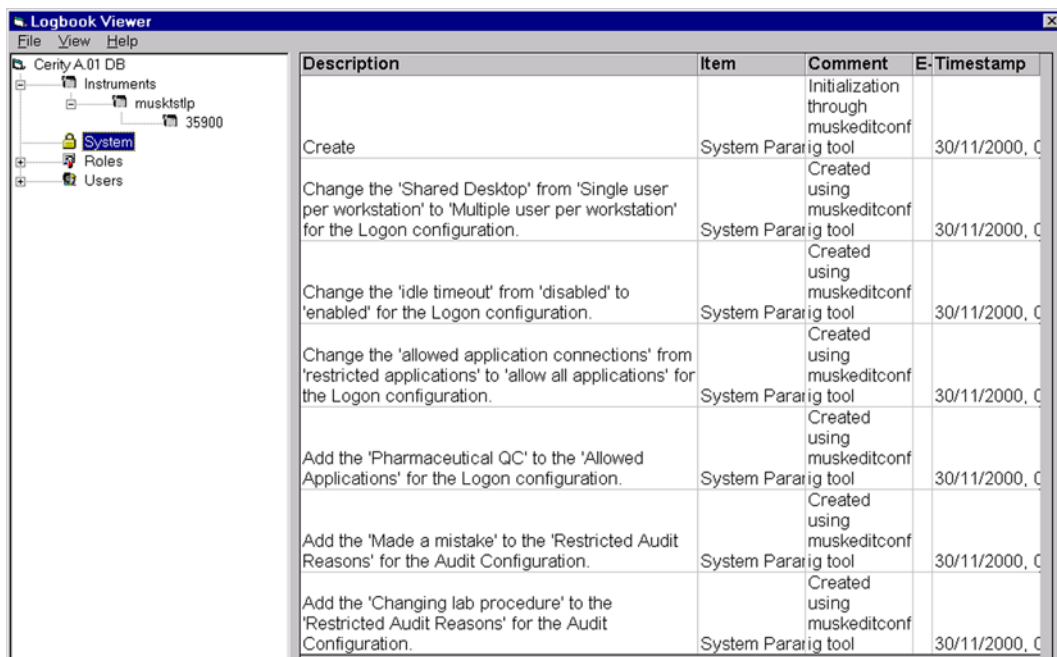
セリティソフトウェア管理コンソールの [ログオン]、[監査]、[システム全体の設定] の各ノードには、セリティシステムログブックにアクセスするためのショートカットメニューがあります。選択ツリーからこれらのノードを右クリックし、[ログブックの表示] をクリックします。ログブックビューアが起動し、セリティシステムログブックが表示されます。ツリービューには、データベース内にあるすべてのログブックのリストが表示されます (FDA 21 CFR part 11.10e)。

[ログオン]、[監査]、[システム全体の設定] の各ノードは、同じログブックを共有します。ほかに次のログブックがあります。

- ライセンスログブック
- 装置ログブック
- ロールログブック
- ユーザログブック
- メソッドログブック
- サンプルログブック
- シーケンスログブック
- アーカイブログブック
- リストアログブック
- 削除ログブック
- IQ/OQ/PV 用コンプライアンステストログ
- Windows NT イベントログ

イベントは自動的に装置ログブックに書き込まれるため、取込サーバにログブックはありません。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 トレーサビリティ



The screenshot shows the 'Logbook Viewer' application window. On the left is a tree view of the 'Certy A.01 DB' containing 'Instruments', 'Roles', and 'Users'. The 'Instruments' folder is expanded, showing 'muskstip' with a value of 35900. The main area displays a table of system configuration changes.

Description	Item	Comment	E-Timestamp
Create	System Paratig tool	Initialization through muskeditconf	30/11/2000, 0
Change the 'Shared Desktop' from 'Single user per workstation' to 'Multiple user per workstation' for the Logon configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0
Change the 'idle timeout' from 'disabled' to 'enabled' for the Logon configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0
Change the 'allowed application connections' from 'restricted applications' to 'allow all applications' for the Logon configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0
Add the 'Pharmaceutical QC' to the 'Allowed Applications' for the Logon configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0
Add the 'Made a mistake' to the 'Restricted Audit Reasons' for the Audit Configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0
Add the 'Changing lab procedure' to the 'Restricted Audit Reasons' for the Audit Configuration.	System Paratig tool	Created using muskeditconf	30/11/2000, 0

図 12 システムログブック

リビジョン管理

セリティ NDS は、2 つの監査メカニズムを提供しています。

- 監査ログ
- データオブジェクトのリビジョン管理

FDA 21 CFR part 11.10e は、理由のいかんにかかわらず、完全で正確な履歴を維持するため、存在する記録に対するすべての変更を記録するように要求しています。セリティ NDS の監査ログは、すべてのイベントとデータ変更を、日時、監査理由、および電子署名とともに記録します。たとえば、ユーザがサンプルに対する現在のメソッドを変更するたびに、セリティシステムは適切な監査証跡ログに自動的に詳細情報を記録します。

データオブジェクトのリビジョン管理によって、イベントとデータ変更に対する自動的な内部リテンションが提供されます。セリティ NDS は、変更されてデータストアに保存される各データオブジェクトの履歴を保存します (FDA 21 CFR part 11.10e c73)。

データオブジェクトの履歴

セリティ NDS は、各データオブジェクトの履歴をリビジョン番号とともに管理します (FDA 21 CFR part 11.10e c75)。リビジョン番号によって、特定のデータオブジェクトのリビジョンサイクルを追跡できます。データオブジェクトの識別子スキームは、各データオブジェクトの完全性を維持します。内部識別子スキーム (データオブジェクトの 3 要素) は、次のフィールドからなります。

- オブジェクトのグローバル一意識別子 (GUID)
- リビジョン番号
- オブジェクトタイプ

GUID は、特定のデータオブジェクトに関連付けられる一意の識別子です。リビジョン番号は、初期リビジョン番号の 1 から始まる long integer 型であり、各リビジョンごとに 1 ずつ増加します。タイプとは、シーケンス、サンプル、メソッド、論理的に設定された装置などのデータオブジェクトの種類を指します。古いリビジョンのデータオブジェクトは編集できません。したがって、それらが現在のリビジョンのデータオブジェクトの一部になることはありません。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性 トレーサビリティ

サンプルやメソッドなどの一部のデータオブジェクトには、内部識別子と外部識別子の両方があります。外部識別子は、メソッド名またはサンプル名として表示されます。

オブジェクトリビジョンのプロパティ

セリティアアプリケーションでは、データオブジェクトの現在のリビジョンだけを編集できます。セリティアアプリケーションで、現在のリビジョンでないデータオブジェクトを取得して編集しようとすると、エラーが返されます。

以前のリビジョンは、参照目的でのみ取得できます。以前のリビジョンを再利用する場合は、新しいオブジェクト ID が必要です。以前のリビジョンを再利用するには、以前のバージョンのコピーを作成します。これで、システムがそのオブジェクトに新しい内部オブジェクト ID を指定します。たとえば、既存のメソッドを使用する場合は、新しいメソッドに別の名前を付ける必要があります。新しい名前は、内部オブジェクト ID に対応する外部識別子になります。

電子署名

クローズドシステムで電子的記録の信頼性、完全性、および機密性を確保するために設計された手段として、電子署名があります。電子署名は、署名付きの記録を署名者が間違いだと主張できないことを保証します。FDA 21 CFR part 11.50 は、電子署名に次の情報が含まれていることを要求します。

- 1 著名者の氏名
- 2 署名が行われた日時
- 3 署名の意味

セリティア NDS は、署名者名と日時を適切なログブックに自動的に記録します。ログブック情報は、電子署名の意味またはコンテキストを確立します。ログブック内の署名は、電子的記録の一部として保存されます。

FDA 21 CFR part 11.70 は、記録が削除、コピー、または偽造目的で転送されないように、各記録に有効な電子署名が添付されていることを要求します。セリティ NDS で電子署名が必要なすべてのデータ入力、コンピュータによって生成され、認証され、タイムスタンプが付けられて、ログブックまたはログファイルに保存されます。

FDA 21 CFR part 11.200 は、アプリケーションに単一の連続する制御されたアクセスを行う間に一連の電子署名を実行する場合、最初の署名はすべての電子署名の要素を使って行い、以降の署名は少なくとも 1 つの電子署名の要素を使って行うことをユーザに要求します。セリティ NDS は、アプリケーションにログオンするために、電子署名の認証に必要な要素を入力することをユーザに要求します。さらに、すべての電子署名の要素を使って以降の署名が行われます。セリティ NDS は、セリティ電子署名の要素として、Windows オペレーティングシステムのユーザ ID およびパスワードポリシーを使用します。セリティユーザが電子署名を使用するには、セリティソフトウェア管理コンソールでユーザ ID とパスワードを設定するために、セリティアドミニストレータの協力が必要です。セリティアドミニストレータだけが、セリティソフトウェア管理コンソールにアクセスできます。

FDA 21 CFR part 11.300 は、ユーザのセキュリティと完全性を確保するため、ID とパスワードの制御を要求します。この制御によって、ID とパスワードの組み合わせの一意性を維持する必要があります。FDA は、ID とパスワードの発行が定期的なチェック、取り消し、および改訂されることの保証を要求します。

- ラボは、セリティ NDS のために、Windows オペレーティングシステムで ID とパスワードのポリシーを管理できる。
- ラボは、権限のないパスワード使用を防止するために、Windows オペレーティングシステムでパスワードの暗号化ポリシーを使用できる。
- Windows オペレーティングシステムでは、システムへのログオンが一定の回数失敗した場合に、アカウントをロックアウトできる。
- システム上のユーザの現在および未使用の ID とパスワードを継続的に取り消しまたは改訂するために、Windows オペレーティングシステムでパスワードの有効期限を設定できる。

RCFR 21 Part 11 の必要条件を満たすセリティ NDS の機能

表 1 システムセキュリティとデータ完全性を確保するための手順および制御

FDA CFR 21 Part 11 の必要条件	必要条件を満たすセリティの機能
21 CFR part 11.10a - 正確度、信頼性、本来の性能の一貫性、および無効または変更された記録を識別する機能を確保するために、システムバリデーションを提供する。	- a ハードウェアおよびソフトウェアに利用できる適格性サービス (P 29) - b Agilent Technologies ソフトウェアライフサイクル (P 29) - c 部門品質システム (P 29) - d データ破損の検出 (P 38) - e エラー処理 (P 41)
21 CFR part 11.10b - 正確で完全な記録のコピーを生成する機能を保証する。	- a セリティアークाइブ・リストアツール (P 30) - b メタデータ (P 30)
21 CFR part 11.10c - 記録リテンション期間をととして正確で迅速な取得が可能ないように記録を保護する。	- a 電子的記録の厳密な管理 (P 30) - b データのリテンション (P 32)
21 CFR part 11.10d - システムアクセスを、権限を持つ個人に制限する。	- a アクセス管理 (P 23) - b 権限のチェック (P 27)
21 CFR part 11.10e - オペレータによる電子的記録を作成、変更、削除する操作および入力を記録するために、セキュリティで保護され、コンピュータによって生成され、タイムスタンプが付けられた監査証跡を使用する。記録の変更によって、以前に記録された情報があいまいになってはならない。	- a セリティ監査証跡 (P 42) - b ログブック (P 43) - c リビジョン管理 (P 49) - d 電子記録のアーカイブ、リストア、削除 (P 30)
21 CFR part 11.10e Comment 73 - 監査証跡は、オペレータとは無関係に、コンピュータシステムによって作成される必要がある。	- a セリティ制限レビュー (P 42) - b セリティ監査証跡 (P 45) - c リビジョン管理 (P 49)
21 CFR part 11.10e Comment 75 - 理由のいかんにかかわらず、完全に正確な履歴を維持し、個人の責任を記録し、記録の偽造を検出できるように、既存の記録に対するすべての変更を記録する必要がある。	- a データのアーカイブ、削除、リストア (P 29) - b セリティ監査証跡 (P 45) - c リビジョン管理 (P 49)

表 1 システムセキュリティとデータ完全性を確保するための手順および制御 (続き)

FDA CFR 21 Part 11 の必要条件	必要条件を満たすセリティの機能
21 CFR part 11.10f - 手順とイベントを所定の順序で実行するためにシステムチェックを実装する。	a 結果の承認または却下に必要なレベル (P 42) b データは、削除する前にアーカイブする必要がある (P 31) c オブジェクトアクセスの同期 (ロック) (P 37)
21 CFR part 11.10g - 権限を持つ個人だけがシステムを使用したり、記録に電子署名したり、記録を変更していることを確認するために権限のチェックを行う。	a アクセス管理 (P 23) b 承認のチェック (P 27) c システム上の複数のユーザ (P 25) d セリティ 監査証跡 (P 45)
21 CFR part 11.10h - システムは、データ入力ソースの妥当性を判断するため、デバイスチェックを実装する必要がある。	デバイスチェック (P 39)
電子署名	
オープンシステムの制御	
21 CFR part 11.30a	
署名	
21 CFR part 11.50a - 署名付きの電子的記録は次の情報を含む必要がある。	セリティ 電子署名 (P 50)
- 署名者の氏名 - 署名が行われたローカルの日時 (c101) - 署名の意味 (長い説明は必要ない) (c105)	
21 CFR part 11.50b - 11.50a の条項は、電子的記録と同じ制御の対象になり、人が判読できる形式の電子的記録の一部に含まれる。	セリティ 電子署名 (P 50)
21 CFR part 11.70 - 記録が削除、コピー、または偽造目的で転送されないように、各記録に有効な電子署名が添付されている必要がある。	a セリティ 電子署名 (P 50) b セリティ 監査証跡 (P 45)

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

RCFR 21 Part 11 の必要条件を満たすセリティ NDS の機能

表 1 システムセキュリティとデータ完全性を確保するための手順および制御 (続き)

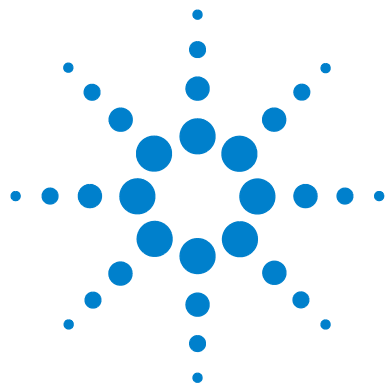
FDA CFR 21 Part 11 の必要条件	必要条件を満たすセリティの機能
21 CFR part 11.200(1) - バイオメトリックに基づかない電子署名は、ID とパスワードなど、少なくとも 2 つの異なる ID 確認要素を採用する。	a セリティ電子署名 (P 50) b セリティセッションロック (P 23)
21 CFR part 11.200i - 個人がアプリケーションに単一の連続する制御されたアクセスを行う間に一連の電子署名を実行する場合、最初の署名はすべての電子署名の確認要素を使って行い、以降の署名は少なくとも 1 つの電子署名の確認要素を使って行う必要がある。また、それらの確認要素は、署名する個人だけが実行でき、その個人だけが使用するように設計されている必要がある。	
21 CFR part 11.200 (2) (3) - バイオメトリックに基づかない電子署名は、真の所有者以外が電子署名を使用しようとする場合に 2 人以上の協力が必要になるように、管理および実行される必要がある。	セリティ監査証跡 (P 45)
ID/ パスワードの制御	
21 CFR part 11.300a - 制御によって、ID とパスワードの組み合わせの唯一性を維持する必要がある。	セリティ電子署名 (P 50)
21 CFR part 11.300b - ID とパスワードの発行が定期的にチェック、取り消し、および改訂されることを保証する。	a セリティ電子署名 (P 50) b Windows NT のログオンポリシー (P 50)
21 CFR part 11.300d - 権限のないパスワードの使用を防止するためにトランザクション保護を使用する。	セリティ電子署名 (P 50)
システムで電子署名が使用される場所。それぞれの電子署名の使用時にシステムが保存する情報。	a セリティ監査証跡 (P 45) b セリティログブック (P 45)

表 1 システムセキュリティとデータ完全性を確保するための手順および制御 (続き)

FDA CFR 21 Part 11 の必要条件	必要条件を満たすセキュリティの機能
分析およびレポートがシステム内でレビューおよび承認されているか？	セキュリティは、3 レベルの結果の承認を提供します。最初の分析者は分析者レビューを実行し、2 番目の個人がピアレビュー後に署名し、3 番目の個人が最終レビュー後に署名するように、一連のレビューステップを構成できます。権限を持つユーザは、セキュリティ結果レビュー作業領域で承認 / 却下の機能を利用できます (P 42)。
パスワードエイジングのサポート	Windows NT のログオンポリシー (P 50)
ユーザアカウントを無効または再度有効にする機能	システムは、オペレーティングシステムで定義されているセキュリティポリシーとパスワードポリシーを再利用します。
システムへのログオンが一定の回数失敗した後のアカウントのロックアウト	Windows NT のログオンポリシー (P 50)
失敗したログオンを記録する方法。システムアドミニストレータが失敗したログオン情報にアクセスする方法。それ以外のセキュリティの問題を識別、記録、およびアクセスする方法。	失敗したログオンはイベントビューアに記録されます。

1 システムセキュリティおよびデータ完全性

RCFR 21 Part 11 の必要条件を満たすセキュリティ NDS の機能



2 積分

概要	58
用語の定義	63
基本動作	65
ピーク認識	66
ベースラインの割り当て	76
ピーク分離コード	88
ピーク面積の測定	90
積分イベント	93
自動積分	97
手動積分	99

この章では、ピークを認識および積分する方法について説明します。



概要

クロマトグラムを積分するため、インテグレータは次の処理を行います。

- 1 初期ベースラインを定義する。
- 2 ベースラインを継続して追跡および更新する。
- 3 各ピークの開始時間を決定し、そのポイントに縦のチェックマークを付ける。
- 4 各ピークの頂点を検出し、リテンションタイム / マイグレーションタイムを出力する。
- 5 各ピークの終了時間を決定し、そのポイントに縦のチェックマークを付ける。
- 6 ベースラインを構築する。
- 7 各ピークの面積、高さ、およびピーク幅を計算する。

このプロセスは、**積分イベント**によって制御されます。最も重要なイベントは、**初期スロープ感度**、**ピーク幅**、**エリアリジェクト**、および**ピーク高さリジェクト**です。このソフトウェアでは、これらを含むイベントの初期値を設定できます。初期値は、クロマトグラムの開始時点で有効になります。さらに、自動積分機能には、最適化が可能な初期イベントセットが用意されています。

多くの場合は、初期イベントによって、クロマトグラム全体に対する適切な積分結果を得ることができますが、積分の進行状況によってもっと多くのコントロールが必要になる場合もあります。

このソフトウェアでは、クロマトグラムの適切な時間で新しい積分イベントをプログラムすることにより、積分の実行方法を制御できます。

詳細については、93 ページの「**積分イベント**」を参照してください。

初期ベースラインを定義する

ベースラインの状態はアプリケーションおよび検出器ハードウェアによって異なるため、インテグレータは、メソッドとデータファイルの両方のパラメータを使ってベースラインを最適化します。

インテグレータは、ピークを積分する前に、**ベースラインポイント**を設定する必要があります。分析の開始時には、最初のデータポイントを仮のベースラインポイントにすることで、初期ベースラインレベルを確立します。次に、入力シグナルの平均値に基づいて、この初期ベースラインポイントを再定義します。初期ベースラインポイントが再定義されなかった場合、インテグレータは、最初のデータポイントを潜在的な初期ベースラインポイントとして維持します。

ベースラインを追跡する

インテグレータは、分析の進行とともに初期ピーク幅または計算ピーク幅によって決定される速度でデジタルデータをサンプリングします。インテグレータは、各データポイントを潜在的なベースラインポイントと見なします。

インテグレータは、ベースラインのスロープから**ベースライン包絡線**を決定します。この場合に使用されるベースライン追跡アルゴリズムでは、一次微分によってスロープが決定され、二次微分によって曲率が決定されます。ベースライン包絡線は、現在のデータポイントを頂点とする円錐として表示されます。円錐の上下の承認レベルは次のとおりです。

+ アップスロープ + 曲率 + ベースラインバイアスは、スレッシュホールドレベルより低い必要があります。

- アップスロープ - 曲率 + ベースラインバイアスは、スレッシュホールドレベルより正 (負でない) 方向の値である必要があります。

新しいデータポイントが受理されると、ブレイクアウトになるまで円錐が前に移動します。

データポイントがベースラインポイントとして受理されるには、次の条件を満たす必要があります。

- そのデータポイントが、定義されたベースライン包絡線の中にある。
- そのデータポイントでのベースラインの曲率（微分フィルタによって決定）が、現在のスロープ感度設定で決定される臨界値より下である。

分析の開始時に確立された初期ベースラインポイントは、ピーク幅によって決定される周期で継続的に、ピーク幅によって決定される期間全体でベースライン包絡線の中にあるデータポイントの移動平均にリセットされます。インテグレータは、ピークのアップスロープが検出されるまで、ドリフトを補正するためにベースラインを追跡し、定期的のリセットします。

ベースラインを割り当てる

インテグレータは、ピーク幅によって決定される周期で、分析中にクロマトグラフのベースラインを割り当てます。インテグレータは、一定数のデータポイントをサンプリングすると、ベースラインを初期ベースラインポイントから現在のベースラインポイントにリセットします。インテグレータは、次のデータポイントセットまでのベースラインの追跡を再開し、再度ベースラインをリセットします。このプロセスは、インテグレータがピークの開始位置を決定するまで続きます。

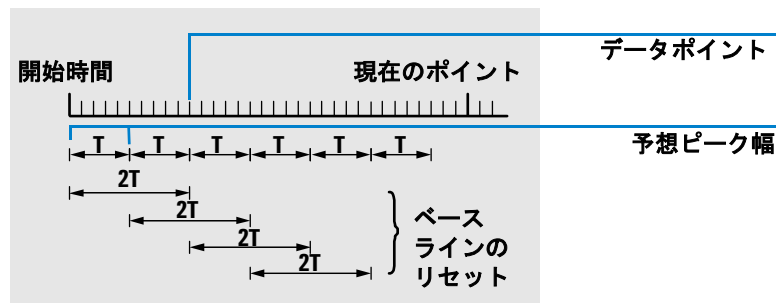


図 13 ベースライン

分析の開始時、このベースライン設定が初期ベースラインとして使用されます。まだベースラインポイントが設定されていない場合は、最初のデータポイントが使用されます。その後、このベースラインポイントは、次の方法に従って周期的にリセットされます。

面積は、時間 T (予想ピーク幅) 全体で合計されます。この時間が 1 データポイントより短くなることはありません。これは、ベースライン状態が存在する限り続きます。スロープおよび曲率も測定されます。スロープと曲率の両方がスレッショールドより小さい場合は、2 つの合計面積が加算されて、前のベースラインと比較されます。新しい値が前のベースラインより小さい場合は、新しい値がただちに古い値の代わりに使用されます。新しい値が前の値より大きい場合、新しい値は仮の新しいベースラインとして保存され、さらに 1 つ値を追加してスロープと曲率が平坦さの基準を満たすかどうかを確認されます。この後者の制限は、負のピークが許可されている場合は有効ではありません。ベースラインでは、溶媒の急速な立ち上がりもチェックしています。溶媒の立ち上がりは急速なためアップスロープの検出ができません (アップスロープが確認された場合は、溶媒の判定基準は無効になります)。当初、最初のデータポイントがベースラインです。シグナルが前に進むと、これが $2T$ の平均で置き換えられます。その後、ベースラインは、間隔 T でリセットされます (60 ページの [図 13](#) を参照)。

ピークのカージナルポイントを決定する

潜在的ベースラインポイントがベースライン包絡線を外れ、ベースラインの曲率がスロープ感度パラメータで決定された一定値を超えると、インテグレータは、ピークが始まると判断します。この状態が続くと、インテグレータは、これをピークのアップスロープであると認識して、このピークを処理します。

開始

- 1 スロープと曲率が範囲内にある：ベースライン追跡を続行する。
- 2 スロープと曲率が範囲を超える：ピークの可能性がある。
- 3 スロープが範囲を超えたまま：ピークと認識され、カージナルポイントが定義される。
- 4 曲率が負になる：ピーク上昇の変曲点である。

頂点

- 5 スロープが 0 から負になる：ピークの頂点であり、カージナルポイントが定義される。
- 6 曲率が正になる：ピーク下降の変曲点。

終了

- 7 スロープと曲率が範囲内にある：ピークの終了に近づいている。
- 8 スロープと曲率が範囲内のまま：ピーク終了であり、カージナルポイントが定義される。
- 9 インテグレータがベースラインの追跡モードに戻る。

用語の定義

カージナルポイント

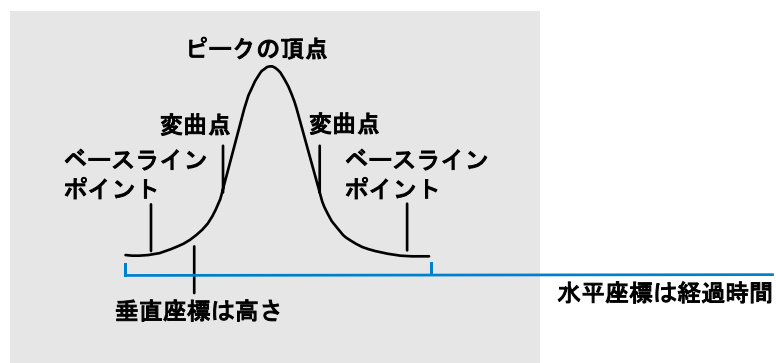


図 14 カージナルポイント

カージナルポイントとは、ピークを定義および定量するためにインテグレータによって選択されたポイントです。ベースラインポイント、谷ポイント、ピークの頂点、および変曲点がカージナルポイントとして指定され、保存されます。各カージナルポイントには、経過時間（水平座標）、ベースラインからの高さ（垂直座標）、およびその他のパラメータ（ピークタイプ、分離コード、潜在的ピークの開始 / 終了値、対応する高さ、面積とスロープの読み取り値など）があります。インテグレータは、これらのパラメータをピーク面積の計算に使用します。

溶媒ピーク

溶媒ピークは、一般に分析には重要な意味を持たない大きなピークで、積分されないのが普通です。ただし、分析対象の小さなピークが溶媒ピークの近く、たとえば、溶媒ピークのテールに溶出する場合は、特別な積分条件を設定して、溶媒ピークのテールの分を補正した面積を計算できます。

ショルダ (フロント、リア)

ショルダは、2つのピークが非常に近くに溶出するためにピーク間に谷間がなく、ピークが分離されない場合に発生します。ショルダは、ピークのリーディングエッジ (ピーク上昇) にもトレイリングエッジ (ピーク下降) にも発生します。ショルダが検出された場合は、それらをタンジェントスキムまたはドロップラインによって積分できます。

スロープ

ピークのスロープは、時間に対する成分の濃度の変化を表します。ピークのスロープは、ピークの開始ポイント、頂点、および終了ポイントの決定に使用されます。

基本動作

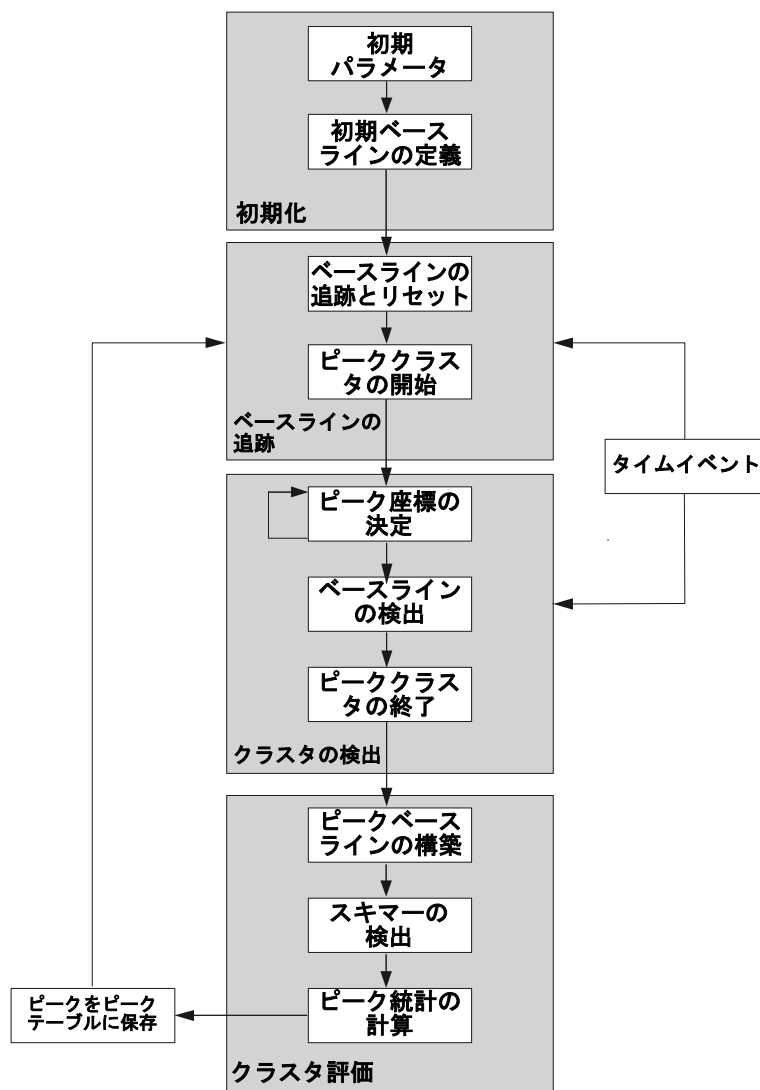


図 15 インテグレータのフローダイアグラム

ピーク認識

インテグレータは、次のツールを使用して、ピークを認識し、特性を調べます。

- ピーク幅
- ピーク認識フィルタ
- バンチング
- ピーク認識アルゴリズム
- ピーク頂点アルゴリズム
- 非ガウス計算 (テーリング、重なり合ったピークなど)

ピーク幅

積分では、ピーク幅はピーク面積と高さから次の式で計算されます。

$$\text{幅} = \text{面積} / \text{高さ}$$

または、変曲点が利用できる場合は、変曲点間の幅から計算されます。

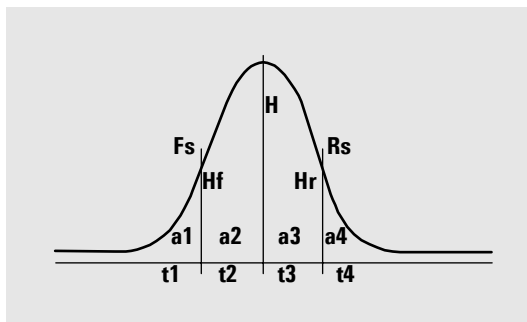


図 16 ピーク幅の計算

図 16 で、合計面積 A は、面積 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、 $a4$ の合計です。Fs はピーク上昇スロープの変曲点、Rs はピーク下降スロープの変曲点です。どちらかの変曲点が検出されない場合、ピーク幅は次のように定義されます。

$$\text{幅} = \text{補正後の面積} / \text{補正後の高さ}$$

ピーク幅の設定は、インテグレータがベースラインノイズからピークを検出する機能を制御します。高いパフォーマンスを得るには、ピーク幅を実際のクロマトグラフピークの幅に近く設定する必要があります。

ピーク幅は、次の 3 つの方法で変更されます。

- 分析の前にあらかじめ初期ピーク幅を指定しておく。
- 分析中、インテグレータは、ピーク認識フィルタによく合致するように、必要に応じて自動的にピーク幅を更新する。
- 分析中、タイムプログラムイベントを使用して、ピーク幅をリセットまたは変更する。

システムスータビリティ計算で使用するピーク幅の定義については、第 7 章の 214 ページの「[ピーク幅](#)」を参照してください。

ピーク認識フィルタ

インテグレータには、連続するデータポイントでスロープと曲率の変化を検出してピークを認識するツールとして、3 つのピーク認識フィルタがあります。これらのフィルタは、インテグレータによって調査されているデータポイントの一次微分（スロープを測定）と二次微分（曲率を測定）を含みます。次の認識フィルタがあります。

- | | |
|---------------|--|
| フィルタ 1 | 2 (3) つの連続したデータポイントのスロープ (曲率) |
| フィルタ 2 | 4 つの連続したデータポイントのスロープおよび 3 つの不連続なデータポイントの曲率 |
| フィルタ 3 | 8 つの連続したデータポイントのスロープおよび 3 つの不連続なデータポイントの曲率 |

実際に使用されるフィルタは、ピーク幅の設定によって決まります。たとえば、分析の開始時には、フィルタ 1 が使用されます。分析中にピーク幅が増加すると、フィルタはフィルタ 2、フィルタ 3 へと変更されます。認識フィルタから十分な性能を得るには、ピーク幅を実際のクロマトグラフのピーク幅に近く設定する必要があります。分析中、インテグレータは、積分を最適化するために必要に応じてピーク幅を更新します。

インテグレータは、装置の構成に基づいて、更新するピーク幅を次のさまざまな方法で計算します。

LC 構成の場合は、複合計算を使ってデフォルトのピーク幅が計算されます。

$$0.3 \times (\text{右変曲点} - \text{左変曲点}) + 0.7 \times \text{面積} / \text{高さ}$$

GC 構成の場合は、面積 / 高さを使ってデフォルトのピーク幅が計算されます。この計算では、1/2 高さポイントを超えてピークが重なり合っている場合に、ピーク幅が大きめに評価されません。

ある種の分析（定温 GC 解析、定組成 LC 解析など）では、分析が進むにつれてピークが著しく広がることがあります。これを補正するために、分析中にピークが広がると、インテグレータがピーク幅を自動的に更新します。更新が無効にされるか、ピーク幅がタイムイベントによって特定の値に設定されない限り、これは自動的に行われます。

ピーク幅は、次のような重み付きで更新されます。

$$0.75 \times (\text{既存のピークの幅}) + 0.25 \times (\text{現在のピークの幅})$$

タイム積分イベントによってピーク幅が無効になるか、ピーク幅が特定の値に設定されると、ピーク幅の自動調整は無効になります。

バンチング

バンチングは、幅の広がってゆくピークを、ピーク認識フィルタの有効範囲内に保つ手段です。これによりインテグレータは適切な選択性を維持することができます。

インテグレータは、広がってゆくピークに対応してピーク幅を無制限に増大させることはできません。最後には、ピークが広くなりすぎて、ピーク認識フィルタで検出できなくなってしまう。この制限を回避するには、いくつかのデータポイントを一緒にバンチングして、同じ面積を維持しながら実質的にピークを狭めます。

データをバンチングすると、データポイントは2のバンチング回数乗だけバンチングされます。つまり、バンチングなし=1倍、バンチング1回=2倍、バンチング2回=4倍などとなります。

バンチングは取込速度とピーク幅に基づきます。インテグレータは、適切な数のデータポイントが得られるバンチングファクタを設定するために、これらのパラメータを使用します(表2を参照)。

バンチングは、予想ピーク幅または実際のピーク幅に基づいて2の累乗で実行されます。表2にバンチングアルゴリズムの概要を示します。

表2 バンチングの基準

予想ピーク幅	使用されるフィルタ	バンチング回数
0 ~ 10 のデータポイント	第 1	なし
8 ~ 16 のデータポイント	第 2	なし
12 ~ 24 のデータポイント	第 3	なし
16 ~ 32 のデータポイント	第 2	1 回
24 ~ 48 のデータポイント	第 3	1 回
32 ~ 96 のデータポイント	第 3、第 2	2 回
64 ~ 192 のデータポイント	第 3、第 2	3 回

ピーク認識アルゴリズム

インテグレータは、ピーク認識アルゴリズムによって決定されるベースラインポイントを使ってピーク開始を決定します。ピーク認識アルゴリズムは、最初にピーク認識フィルタの出力を初期スロープ感度の値と比較して、アップスロープアキュムレータを増やすまたは減らします。インテグレータは、アップスロープアキュムレータの値が 15 以上のポイントを、ピークの開始位置を示すポイントと宣言します。

図 17 にピーク認識アルゴリズムを示します。

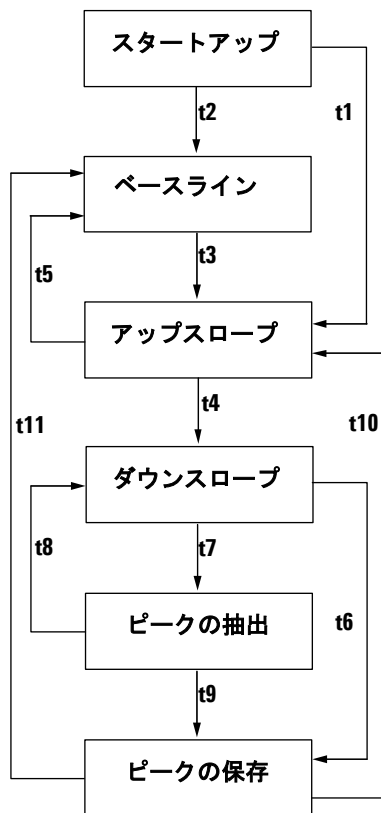


図 17 ピーク認識

基準を次に示します。

- t1** アップスロープカウンタが 1 以上
- t2** アップスロープカウンタが 0
- t3** アップスロープカウンタが 2 以上
- t4**
 - a** ピークトップが見つかり、ハーフピーク幅が見つかる
 - b** または、ピークトップが見つかり、ダウンスロープカウンタが 2 以上
- t5**
 - a** ピークが無効になる
 - b** または、ベースラインがリセットされる
- t6**
 - a** ピークの谷が見つかり、アップスロープカウンタが 2 以上
 - b** または、ダウンスロープシグマがピーク終了シグマの 2 倍より大
 - c** または、ベースラインがリセットされた
 - d** または、ベースライン (次の谷へ) がリセットされ、ピークの谷が見つかる
- t7** ダウンスロープ基準が満たされなくなった
- t8** ダウンスロープ基準が再び満たされた
- t9**
 - a** ピークの谷が見つかり、アップスロープカウンタが 2 以上
 - b** または、ダウンスロープカウンタが 0
 - c** または、ダウンスロープシグマがピーク終了シグマより大
 - d** または、ベースラインがリセットされた
 - e** ベースライン (次の谷へ) がリセットされる
- t10** アップスロープカウンタが 2 以上
- t11** アップスロープカウンタが 1 以下

ピーク開始

表 3 では、予想ピーク幅によって、スロープ感度と比較されるフィルタのスロープと曲率の値が決定されています。たとえば、予想ピーク幅が小さい場合は、フィルタ 1 の数値がアップスロープアキュムレータに追加されます。予想ピーク幅が広がると、順にフィルタ 2 の数値、フィルタ 3 の数値が使用されます。

アップスロープアキュムレータの値が 15 以上の場合、アルゴリズムはピークの開始と判断します。

表 3 アップスロープアキュムレータの増分値

微分フィルタ 1～3 の 出力対スロープ感度	フィルタ 1	フィルタ 2	フィルタ 3
スロープ > スロープ感度	+8	+5	+3
曲率 > スロープ感度	+0	+2	+1
スロープ < (-) スロープ感度	-8	-5	-3
スロープ > スロープ感度	-4	-2	-1
曲率 < (-) スロープ感度	-0	-2	-1

ピーク終了

表 4 では、予想ピーク幅によって、スロープ感度と比較されるフィルタのスロープと曲率の値が決定されています。たとえば、予想ピーク幅が小さい場合は、フィルタ 1 の数値がダウンスロープアキュムレータに追加されます。予想ピーク幅が広がると、順にフィルタ 2 の数値、フィルタ 3 の数値が使用されます。

ダウンスロープアキュムレータの値が 15 以上の場合、アルゴリズムはピークの終了と判断します。

表 4 ダウンスロープアキュムレータの増分値

微分フィルタ 1～3 の 出力対スロープ感度	フィルタ 1	フィルタ 2	フィルタ 3
スロープ > スロープ感度	+8	+5	+3
曲率 > スロープ感度	+0	+2	+1
スロープ < (-) スロープ感度	-11	-7	-4
スロープ > スロープ感度	-28	-18	-11
曲率 < (-) スロープ感度	-0	-2	-1

ピーク頂点アルゴリズム ピークの頂点は、データポイントの最高点を通過する放物線の近似曲線を当てはめることによって、クロマトグラム内の最高点と認識されます。

非ガウス計算

重なり合ったピーク

ピーク終了が見つかる前に新しいピークが始まると、重なり合ったピークが発生します。図 18 に、インテグレータが重なり合ったピークを処理する例を示します。

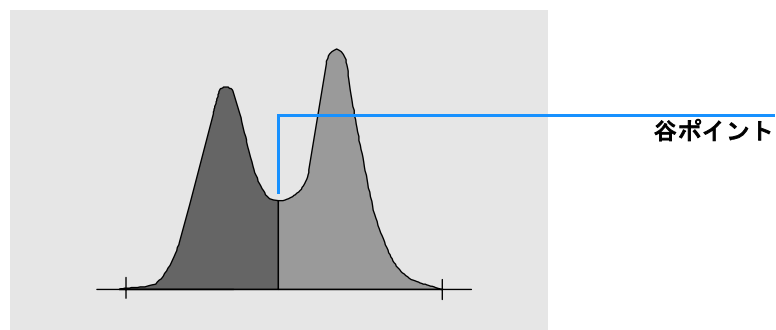


図 18 重なり合ったピーク

2 積分 ピーク認識

インテグレータは、次の方法で重なり合ったピークを処理します。

- 1 インテグレータは、谷ポイントに達するまで最初のピークの面積を合計する。
- 2 谷ポイントで最初のピークの面積合計が終了し、2 番目のピークの面積合計が始まる。
- 3 2 番目のピークの終了が検出されると、インテグレータは面積合計を停止する。このプロセスでは、2 つのピーク間の谷ポイントから垂線を引くことによって、重なり合ったピークの分離を表すことができる。

ショルダ

ショルダは、大きなピークのリーディングエッジまたはトレーリングエッジにおける分離されないピークです。ショルダが存在する場合、負のスロープの後に正のスロープが続くという本来の谷がありません。ピークのフロントまたはリアには、任意の数のショルダがある可能性があります。

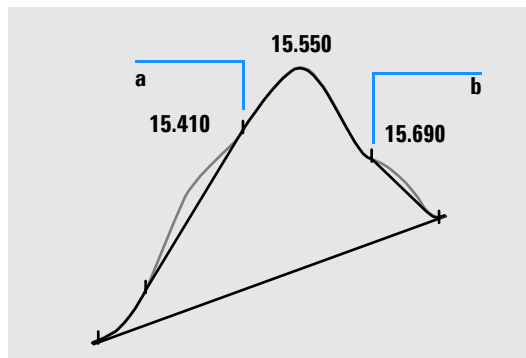


図 19 ピークショルダ

ショルダは、二次微分によって与えられるピークの曲率から検出されます。曲率が 0 になると、図 19 の a および b のように、インテグレータは変曲点を決定します。

- ピーク頂点より前に第 2 の変曲点が検出された場合は、潜在的なフロントショルダが存在します。ショルダが確認された場合、ショルダ開始ポイントは、変曲点より前にある最大の正の曲率ポイントに設定されます。
- ピークの終了または谷より前に第 2 の変曲点が検出された場合は、潜在的なリアショルダが存在します。ショルダが確認された場合、ショルダ開始ポイントは、開始ポイントから曲線への対象ポイントの位置に設定されます。

リテンションタイムは、ショルダの最大の負の曲率ポイントから決定されます。インテグレータは、プログラム積分イベントによって、ショルダピークの変曲点にドロップラインがある通常のピークとして、ショルダ面積を計算することもできます。

ショルダ面積がメインピークから差し引かれます。

ピークショルダは、積分タイムイベントを使用することで、通常のピークとして処理できます。

2 積分

ベースラインの割り当て

ベースラインの割り当て

一群のピークが出終わって、ベースラインに復帰した後、インテグレータは、ベースライン割り当てアルゴリズムを呼び出して、釘と紐の手法を使ってベースラインを割り当てます。このアルゴリズムは、台形面積補正と比例高さ補正を使用して、最低のベースラインを正規化および維持します。ベースライン割り当てアルゴリズムには、メソッドのパラメータと、検出器やアプリケーションを特定するデータファイルも入力されます。インテグレータは、これらを計算の最適化に使用します。

デフォルトのベースライン構築

最も単純な場合、インテグレータは、ベースラインを次のポイントを結ぶ一連の線分として構築します。

- ベースラインの開始
- チェックマーク
- ピークの終了

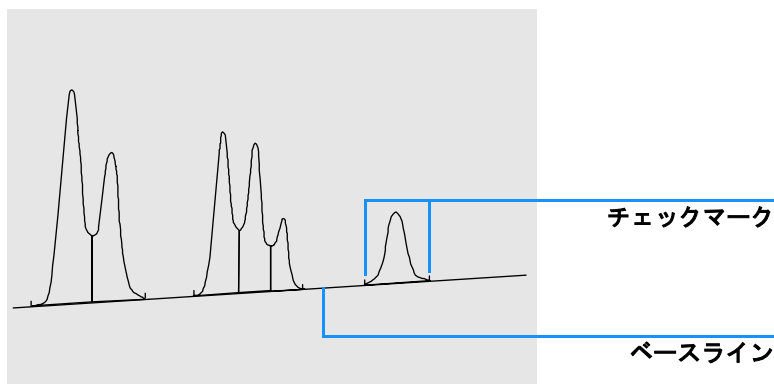


図 20 デフォルトのベースライン構築

ベースラインの開始

分析開始時にベースラインが検出されない場合、ベースラインの開始は次のいずれかの方法で設定されます。

- 分析開始ポイントが最初のベースラインポイントより低い場合は、分析開始ポイントから最初のベースラインポイントまで
- 分析開始が最初の谷ポイントより低い場合は、分析開始から最初の谷まで
- 最初の谷が分析開始から最初のベースラインまでの仮想ラインと交わっている場合は、分析開始から最初のベースラインポイントまで
- 分析開始から、最初のベースラインポイントに伸ばした水平方向のベースラインまで

チェックマーク

チェックマークはピークの開始と終了を示します。それらの位置は、ピークテーブルに保存されたピークの開始時間とピークの終了時間によって決定されます。

ベースラインの終了

ベースラインの終了を指定するために、最後の有効なベースラインポイントが使用されます。分析がベースライン上で終了しない場合、ベースラインの終了は、最後の有効なベースラインポイントから設定されたベースラインドリフトまでによって計算されます。

ピークが明らかな谷で終了していても次のピークがエリアリジェクトより下にある場合、ベースラインは、ピークの開始から次の真のベースラインポイントへ伸張されます。ピークの開始部分においても、同じ規則が適用されます。

2 積分

ベースラインの割り当て

ベースラインの落ち込み

構築されたベースライン (図 21 のポイント **a**) を、シグナルが下回る場合は、落ち込みが発生します。ベースラインの落ち込みが発生すると、図 21 のポイント **b** で示すように、通常、その部分のベースラインが再構築されます。

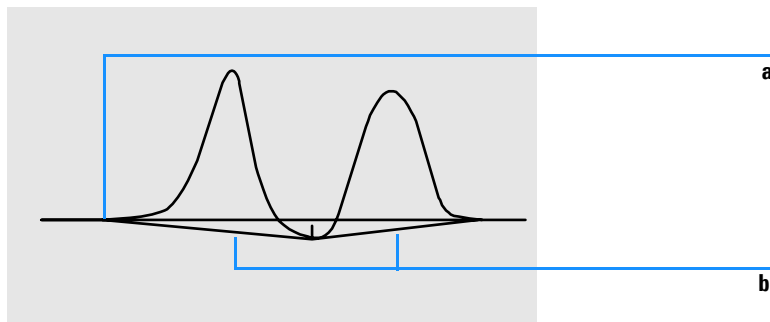


図 21 ベースラインの落ち込み

次の追跡オプションを使用して、ベースラインの落ち込みをすべて取り除くことができます。

ベースライン追跡 (落ち込みなし)

このオプションを選択すると、各ピーククラスタにベースラインの落ち込みがないかどうかを検索されます。落ち込みが見つかり、ピークの開始/終了ポイントは、落ち込みがなくなるまでシフトされます。図 22 と図 21 のベースラインを比較してください。

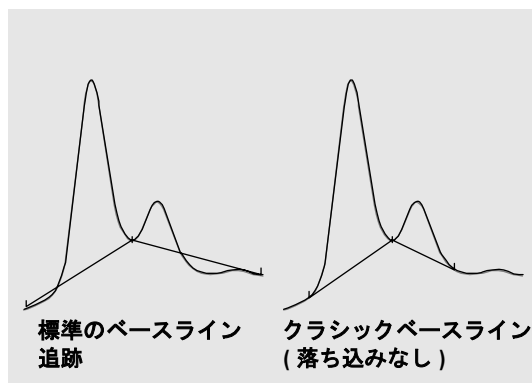


図 22 標準のベースライン追跡およびベースライン追跡 (落ち込みなし)

注

ベースライン追跡 (落ち込みなし) は、子ピークやショルダがある溶媒ピークでは利用できません。

アドバンスドベースライン追跡

アドバンスドベースライン追跡モードでは、インテグレータがピークの開始および終了位置の最適化、ピーククラスタのベースラインの再設定、およびベースラインの落ち込みの除去を試みます (78 ページの「[ベースラインの落ち込み](#)」を参照)。多くの場合は、アドバンスドベースライン追跡モードによって、スロープ感度に依存しない安定したベースラインを得ることができます。

ピーク谷比

このユーザ指定パラメータは、アドバンスドベースライン追跡モードの構成要素です。ピーク谷比は、ベースライン上で分離されない2つのピークを、ドロップラインまたは谷ベースラインのどちらを使って分離するかを決定するために使用されます。インテグレータは、ベースライン補正された谷の高さとベースライン補正された小さな方のピークの高さの比率を計算します。ピーク谷比がユーザの指定値より小さい場合は、ドロップラインが使用されます。それ以外の場合は、最初のピークのベースラインから谷に向かってベースラインが引かれ、さらに谷から2番目のピーク終了のベースラインに向かってベースラインが引かれます。図 22 と図 23 を比較してください。

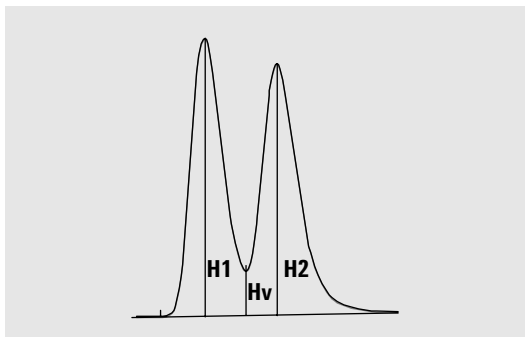


図 23 ピーク谷比

ピーク谷比は、次の式を使って計算されます。

$$H1 \geq H2, \text{ ピーク谷比} = H2/Hv$$

および

$$H1 < H2, \text{ ピーク谷比} = H1/Hv$$

図 24 に、ユーザ指定のピーク谷比の値によって、ベースラインが変わるようすを示します。

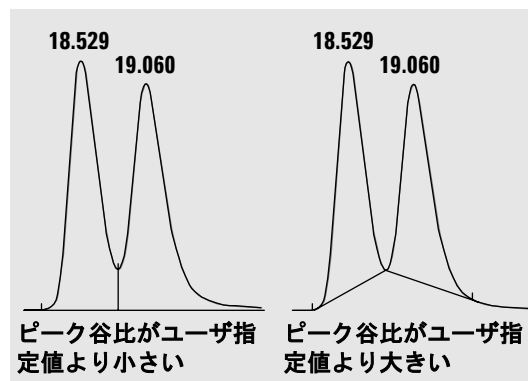


図 24 ピーク谷比によるベースラインの変化

タンジェントスキム

タンジェントスキムは、ピークのアップスロープまたはダウンスロープ上にあるピークに対して構築されるベースラインです。タンジェントスキムが有効な場合は、適切なピーク面積を計算するために 4 つのモデルを利用できます。

- 指数曲線スキム (新モード)
- 指数曲線スキム
- 直線スキム
- 指数 / 直線の複合計算による最良のスキム (標準スキム)

新モードの指数曲線スキム このスキムモデルは、親ピークのリーディング / トレーリングエッジを近似する指数関数を使って曲線を描きます。曲線は、親ピークに続く 1 つ以上のピーク (子ピーク) の下を通過します。スキム曲線より下の面積は子ピークから差し引かれ、メインピークに追加されます。同じ指数モデルを使って複数の子ピークをスキムできます。最初の子ピークの後のすべてのピークは、ドロップラインによって分離されます。ドロップラインは、最初の子ピークの終了からスキムに下ろされます (図 25 を参照)。この方法でスキムされたピークには、ピークタイプコード **E** が割り当てられます。

2 積分

ベースラインの割り当て

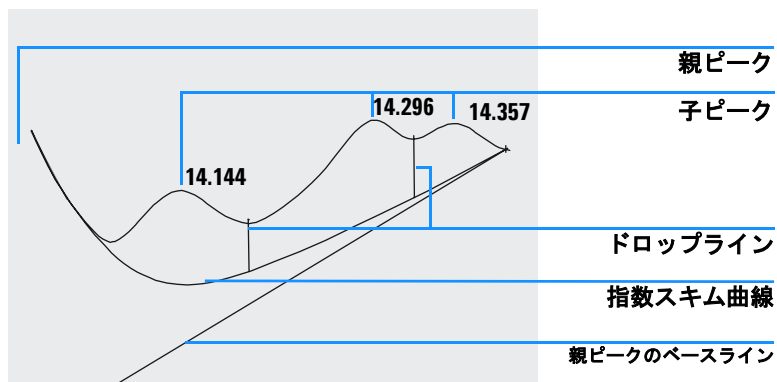


図 25 新モードの指数スキム

指数曲線スキム (旧モード) このスキムモデルでは、子ピークの開始および終了位置を通過する指数関数を使って曲線を描きます。子ピークの開始位置の高さは、親ピークのスロープに合わせて補正されます。この曲線は、親ピークの後の各子ピークの下を通過します。スキム曲線より下の面積は子ピークから差し引かれ、親ピークに追加されます (図 26 を参照)。

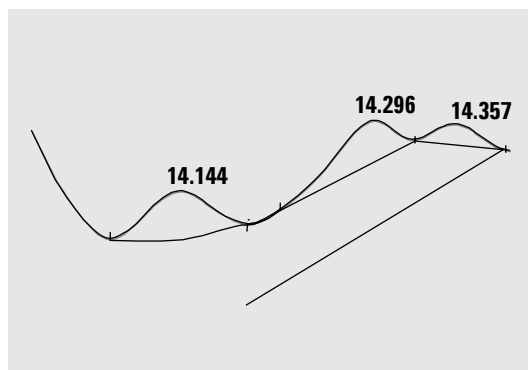


図 26 指数スキム (旧モード)

直線スキムこのスキムモデルは、子ピークの開始ポイントと終了ポイントを直線で結びます。子ピークの開始ポイントの高さは、親ピークのスロープに合わせて補正されます。直線より下の面積は子ピークから差し引かれ、親ピークに追加されます (図 27 を参照)。

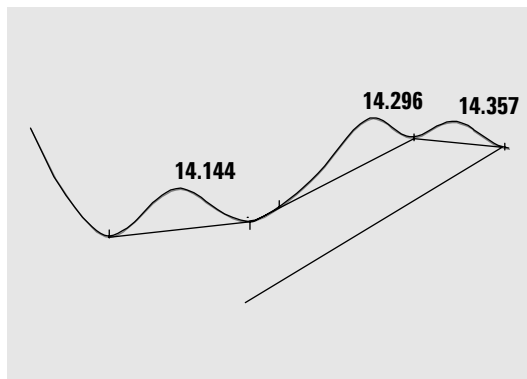


図 27 直線スキム

標準スキムアプリケーションごとに適切な計算方法が選択されます。デフォルトでは、指数計算と直線計算を組み合わせた最良の適合が選択されます。

指数計算から直線計算への切替は、高さまたは面積の不連続が発生しないように行われます。

- シグナルがベースラインよりかなり上にある場合、テール適合計算は指数になります。
- シグナルがベースライン包絡線の内部の場合、テール適合計算は直線になります。

複合計算は、指数スキムまたはタンジェントスキムとして報告されます。

スキム基準

親ピークのトレーリングエッジに溶出する子ピークの面積を計算する際に、スキム線を使用するかどうかを決定するため、次の2つの基準が使用されます。

- テールスキム高さ比
- 谷高さ比

指数曲線スキムのタイムイベントが有効な場合、または親ピーク自身が子ピークの場合、これらの基準は使用されません。親ピークと子ピークの分離コードは、谷タイプである必要があります。

テールスキム高さ比これは、ベースライン補正された親ピークの高さ (図 28 の H_p) とベースライン補正された子ピークの高さ (図 28 の H_c) の比です。この比は、スキムされる子ピークの指定値より大きい必要があります。

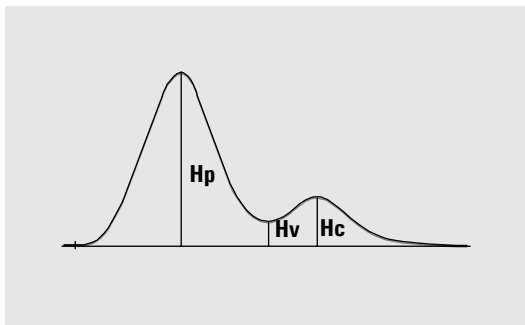


図 28 スキム基準

テールスキム高さ比の値を大きな値または 0 に設定することによって、分析全体で指数スキムを無効にできます。

谷高さ比これは、ベースラインより上の子ピークの高さ (図 28 の H_c) とベースラインより上の谷の高さ (図 28 の H_v) の比です。この比は、スキムされる子ピークの指定値より小さい必要があります。

指数曲線スキムによるスキムの計算

指数スキムの計算には次の式が使用されます (図 29 を参照)。

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

各用語の意味は次のとおりです。

Hb = 時間 Tr における指数スキムの高さ

Ho = 指数スキムの開始位置の高さ (ベースラインから)

B = 指数関数の減衰ファクタ

To = 指数スキムの開始位置の時間

A = 親ピークのベースラインのスロープ

C = 親ピークのベースラインのオフセット

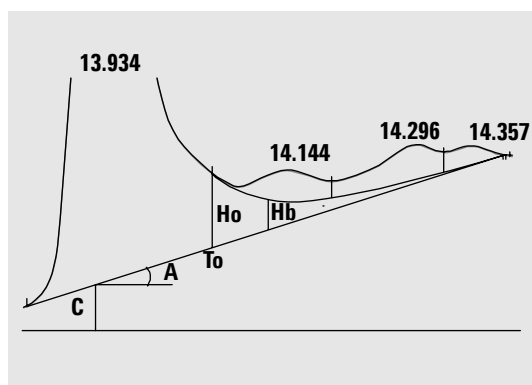


図 29 指数スキムの計算に使用される値

2 積分

ベースラインの割り当て

指数モデルは、最初の子ピークの直前の親ピークのテール部分に当てはめられます。図 30 に、タンジェントスキムによって補正された子ピーク曲線を示します。

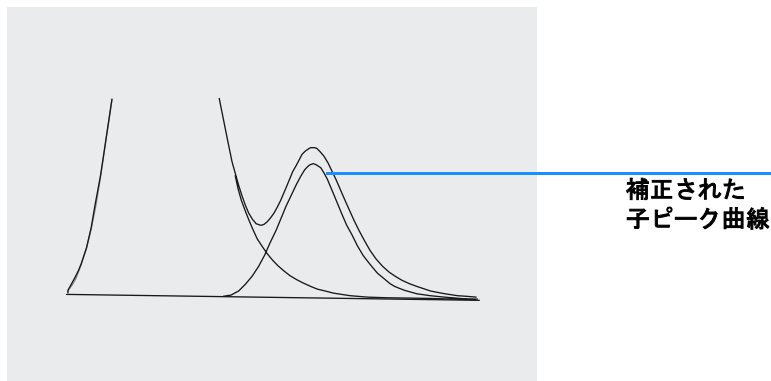


図 30 テール補正された子ピーク

フロントピークスキム

親ピークのテールにある子ピークと同様に、ピークのフロント / アップスロープにある一部のピークには特別な積分が必要です。図 31 を参照してください。



図 31 フロントピークスキム

フロントピークスキムは、テールピークスキムと同じスキムモデルを使用して、同じ方法で処理されます。

次のスキム基準を使用します。

- フロントスキム高さ比
- 谷高さ比

谷高さ比は、フロントピークスキムとテールピークスキムで同じ値になります (84 ページの「[谷高さ比](#)」を参照)。フロントスキム高さ比は、テールスキム高さ比と同じ方法で計算されますが (84 ページの「[テールスキム高さ比](#)」を参照)、異なった値にすることができます。

アンアサインドピーク

ベースライン構築によっては、ベースラインより上でシグナルより下にある、どの認識ピークにも属さない小さな面積が存在します。通常、このような領域は測定もレポートもされません。[アンアサインドピーク] をオンにすると、これらの領域がアンアサインドピークとして測定およびレポートされます。そのような領域のリテンションタイムは、[図 32](#) に示すように、領域の開始と終了の中間点です。

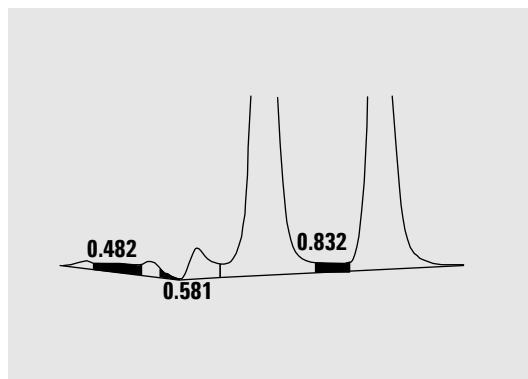


図 32 アンアサインドピーク

ピーク分離コード

レポートでは、それぞれのピークに、シグナルベースラインが引かれた方法を説明する 2 ～ 4 文字のコードが割り当てられています。

文字 1 と文字 2

最初の文字はピーク開始のベースラインを説明し、2 番目の文字はピーク終了のベースラインを説明します。

- B** ピークはベースライン上で開始または終了しました。
- V** ピークは谷のドロップラインで開始または終了しました。
- P** ピークはベースラインの落ち込みの間に開始または終了しました。
- H** ピークは強制水平ベースライン上で開始または終了しています。
- F** ピークは強制ポイントで開始または終了しています。
- M** ピークは手動で積分されました。
- U** ピークは割り当てられていません。

ほかのフラグが追加されることもあります (優先順)。

文字 3

- D** ピークは歪んでいます。
- A** 積分は中断されました。
- U** アンダーレンジ状態が発生しました。
- O** オーバーレンジ状態が発生しました。

文字 4

4 番目の文字は次のピークタイプを説明します。

- S** 溶媒ピーク。
- N** ネガティブピーク。
- +** 面積合計ピーク。
- T** タンジェントスキムピーク (標準スキム)。
- X** タンジェントスキムピーク (旧モードの指数スキム)。
- E** タンジェントスキムピーク (新モードの指数スキム)。
- m** 手動ベースラインによって定義されたピーク。
- n** 手動ベースラインによって定義されたネガティブピーク。
- t** 手動ベースラインによって定義されたタンジェントスキムピーク。
- R** 再計算された溶媒ピーク。
- f** フロントショルダタンジェントによって定義されたピーク。
- b** リアショルダタンジェントによって定義されたピーク。
- F** フロントショルダドロップラインによって定義されたピーク。
- B** リアショルダドロップラインによって定義されたピーク。
- U** ピークは割り当てられていません。

2 積分

ピーク面積の測定

ピーク面積の測定

ピーク積分の最後のステップは、ピーク最終面積の決定です。

ピーク面積は、カージナルポイントファイルの内容から計算されます。カージナルポイントとは、ピークを定義および定量するためにインテグレータによって選択されたポイントです(61ページの「[ピークのカージナルポイントを決定する](#)」を参照)。カージナルポイントには、ベースラインポイント、谷ポイント、ピーク頂点、および 1/2 高さポイントが含まれます。各カージナルポイントには、経過時間(水平座標)、ベースラインからの高さ(垂直座標)、面積など、インテグレータがピーク面積の計算に使用するパラメータがあります。

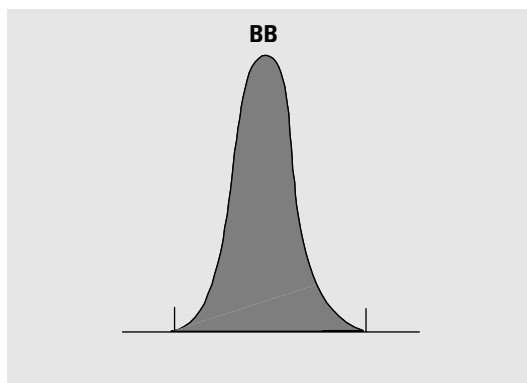


図 33 ベースラインで開始終了するピークの面積測定

簡単な独立ピーク (BB) の場合、面積はピークの開始から終了(チェックマークで識別)までのベースラインより上の面積の累積によって決定されます。

面積の決定

積分中にインテグレータが計算する面積は、次のように決定されます。

- ベースラインで開始終了する (BB) ピークでは、90 ページの図 33 のように両側のチックマークの間にあるベースラインより上の面積。
- 谷間 (VV) ピークでは、チェックマークから下ろされた垂直ドロップラインによって区分される、ベースラインより上の面積 (図 34 を参照)。

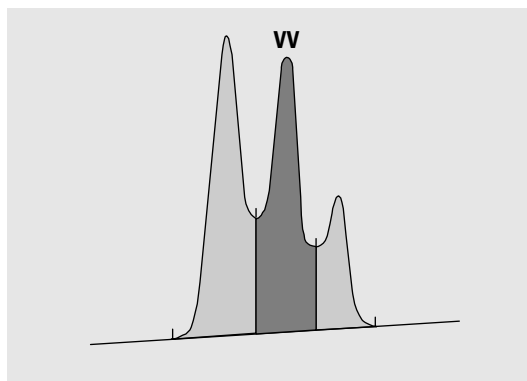


図 34 谷間ピークの面積測定

- タンジェント (T) ピークでは、リセットベースラインより上の面積。
- 溶媒 (S) ピークでは、最後に検出されたベースラインポイントから水平に延長した線より上で、タンジェント (T) ピークのリセットベースラインより下の面積。溶媒ピークの上昇が遅くて溶媒ピークと認識されなかったり、分析中にいくつかのピークが見つかり、複数のライダーを持つ溶媒として処理したほうがよいと思われる場合があります。このような場合は、複数の重なり合ったピークがあるのが普通で、最初のピークが残りのピークよりはるかに大きくなっています。単純なドロップラインの処理では、残りのピークが実際には最初のピークのテール上にあるため、それらのピークが誇張されることがあります。最初のピークを強制的に溶媒として認識させることにより、残りのピークはテールからスキムオフされます。

2 積分

ピーク面積の測定

- ベースラインより下にあるネガティブピークの面積は、[図 35](#)のように正の面積で示されます。

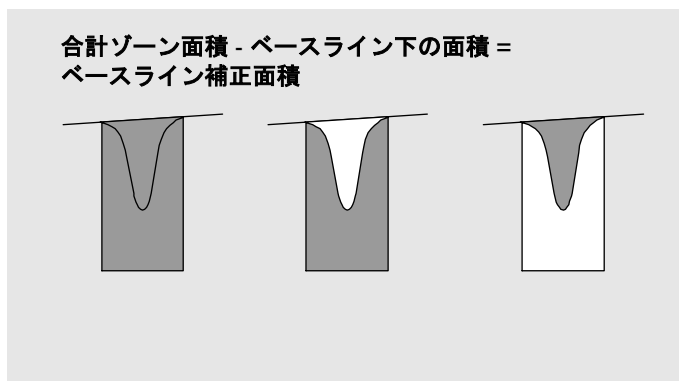


図 35 ネガティブピークの面積測定

単位および変換ファクタ

外部出力として、データには一連のデータポイントが含まれており、それらはサンプリングデータまたは積分データのどちらかです。積分データの場合、各データポイントは、高さ × 時間で表される面積に対応します。サンプリングデータの場合、各データポイントは高さに対応します。

したがって、積分データの場合、高さは計算によって求められる要素であり、面積を前のデータポイントからの経過時間で除算することで得ることができます。サンプリングデータの場合は、データを前のデータポイントからの経過時間で乗算することで面積が計算されます。

積分計算は、両方の要素を使用します。インテグレータで内部的に使用される単位は、カウント × ミリ秒（面積）およびカウント（高さ）です。これは、必要に応じて共通の位で整数を切り捨てるためです。時間、面積、および高さの測定値は、ソフトウェアでの測定、計算、および保存の方法に関係なく、実際の物理単位で報告されます。

積分イベント

インテグレータには、さまざまな初期インテグレートイベントおよびタイムインテグレートイベントがあります。多くのイベントは、オン / オフまたは開始 / 停止のペアになっています。

初期イベント

- | | |
|----------------------|--|
| 初期ピーク幅 | 分析のスタート時には初期ピーク幅によって、インテグレータのピーク幅がこの値に設定されます。この初期ピーク幅は、ピークのアップスロープ、ダウンスロープ、およびテーリングを検出するアキュムレータのスケールを決めるために使用されます。分析中、インテグレータは、積分を最適化するために必要に応じてピーク幅を更新します。最初に予想されるピーク (溶媒ピークを除く) の 1/2 高さのピーク幅に対応するピーク幅を時間単位で指定します。 |
| スロープ感度 | スロープ感度は、ピーク感度の設定に使用します。これは、直線的に変化する設定です。 |
| 高さ
リジェクト | 高さリジェクトによって、最終高さによるピークリジェクトが設定されます。高さが最小高さより小さなピークは、レポートされません。 |
| エリア
リジェクト | エリアリジェクトによって、最終面積によるピークリジェクトが設定されます。面積が最小面積より小さなピークは、レポートされません。 |
| ショルダ検出 | ショルダ検出をオンにすると、インテグレータは二次微分によって与えられたピークの曲率を使ってショルダを検出します。インテグレータは曲率が 0 に達した時点で、この変曲点をショルダ候補として識別します。ピークの頂点に達する前に、さらに別の変曲点が識別された場合は、ショルダが検出されたことになります。 |

ピーク幅

ピーク幅の設定は、インテグレータがベースラインノイズからピークを検出する感度を制御します。高いパフォーマンスを得るには、ピーク幅を実際のクロマトグラフピークの 1/2 高さの幅に近く設定する必要があります。分析中、インテグレータは、積分を最適化するために必要に応じてピーク幅を更新します。

ピーク幅の選択

シグナル内の情報を変形せずに、ノイズがピークとして解釈されることを回避するために必要十分なフィルタ設定を選択します。

- 1 つのピークのみを測定する場合に適切な初期ピーク幅を選択するには、参照基準としてそのピークの時間幅を使用する。
- 複数のピークを測定する場合に適切な初期ピーク幅を選択するには、最も狭いピークのピーク幅を初期ピーク幅に設定すると、最適なピーク感度が得られる。

選択された初期ピーク幅が小さすぎると、ノイズがピークとして解釈される可能性があります。広いピークと狭いピークが混じっている場合は、ランタイムプログラムイベントを使用して、一部のピークに対してピーク幅を調整することもできます。たとえば、定温 GC 解析や定組成 LC 解析では、分析の進行とともにピークが著しく広がることがあります。これを補正するために、分析中にピークが広がると、インテグレータがピーク幅を更新します。タイムイベントによって、ピーク幅が設定されるか、更新が無効にされない限り、これは自動的に行われます。

ピーク幅は、次のような重み付きで更新されます。

$$0.75 \times (\text{既存のピーク幅}) + 0.25 \times (\text{現在のピークの幅})$$

タイム積分イベントによってピーク幅が無効になるか、ピーク幅が特定の値に設定されると、ピーク幅の自動調整は無効になります。

高さリジェクトとピーク幅

ピーク幅と高さリジェクトは、積分プロセスで非常に重要です。これらの値を変更することによって、異なる結果を得ることができます。

- 高ノイズ環境で高濃度の主要成分を検出して定量する場合は、ピーク高さリジェクトとピーク幅の両方を増やします。ピーク幅を増やすことによってノイズのフィルタ効果が上がり、高さリジェクトを増やすことによってランダムノイズが無視されます。
- ピークの高さがノイズとあまり変わらない痕跡量成分を検出して定量する場合は、高さリジェクトとピーク幅を減らします。ピーク幅を減らすことによってシグナルのフィルタ効果が下がり、高さリジェクトを減らすことによって小さなピークも高さが足りないためにリジェクトされなくなります。

ピーク幅が変化するピークが含まれている分析では、ピーク幅は狭いピークのピーク幅に設定し、高さリジェクトは減少させて、高さが小さくなったことによって広いピークが無視されないようにします。

積分の調整

積分をカスタマイズするには、スロープ感度、ピーク幅、高さリジェクト、およびエリアリジェクトの値を変更すると便利です。

図 36 では、これらのパラメータがシグナルの 5 つのピークにどのような影響を与えるかを示します。

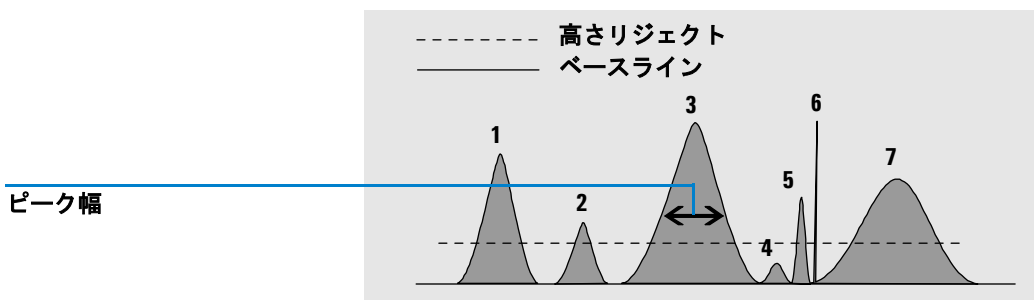


図 36 初期イベントの使用

2 積分
積分イベント

ピークは、4つの積分パラメータがすべて満たされる場合にのみ積分されます。図 36 に示すように、ピーク 3 のピーク幅、エリアリジェクト、およびスロープ感度を使用すると、ピーク 1、3、5、7 だけが積分されます。

- ピーク 1** 4つの積分パラメータがすべて満たされるため、積分される。
- ピーク 2** 面積がエリアリジェクト値より小さいため、リジェクトされる。
- ピーク 3** 4つの積分パラメータがすべて満たされるため、積分される。
- ピーク 4** ピーク高さがピーク高さリジェクトより低いため、積分されない。
- ピーク 5** 面積がエリアリジェクト値より小さいため、リジェクトされる。
- ピーク 6** 積分されない。フィルタとバンチングによってピークが非表示になる。
- ピーク 7** 積分される。

表 5 高さおよび面積リジェクト値

積分パラメータ	ピーク 1	ピーク 2	ピーク 3	ピーク 4	ピーク 5	ピーク 7
高さリジェクト	上	上	上	下	下	上
エリアリジェクト	上	下	上	下	下	上
ピークの積分	はい	いいえ	はい	いいえ	いいえ	はい

タイムイベント

デフォルトの構築が適切でない場合は、タイムイベントを使用して、シグナルベースライン構築をカスタマイズできます。このようなイベントは、最終ピーク面積を合計したり、短期および長期的なベースラインのずれを補正するために便利です。積分イベントの詳細については、93 ページの「[積分イベント](#)」を参照してください。

自動積分

概要

自動積分機能は、初期イベントを設定する際のスターティングポイントとして使用できます。これは、新しいメソッドを実装する場合特に便利です。最初にタイムイベントが含まれていないデフォルトの積分イベントテーブルを使用して、次に自動積分機能が汎用として提示するパラメータに最適化します。

基本動作

自動積分機能は、クロマトグラムデータを読み取り、クロマトグラムオブジェクト内の各シグナルに対する初期積分パラメータの最適値を計算します。

このアルゴリズムでは、クロマトグラムの開始および終了で 1% のデータを調べて、その部分のノイズとスロープを決定します。ノイズは、線形回帰の標準偏差の 3 倍を、回帰に使用されたポイント数の割合 (%) の平方根で除算して決定されます。これらの値は、高さリジェクトおよび積分スレッショールドに適切な値を割り当てるために使用されます。アルゴリズムは次に、クロマトグラムの長さに基づき、その 0.5%(LC の場合) および 0.3% ~ 0.2%(GC の場合) という一時的な値をピーク幅として割り当てます。初期エリアリジェクトが 0 に設定され、トライアルの積分が実行されます。少なくとも 5 つのピークが検出されるか、初期高さリジェクトが 0 の積分が実行されるまで、毎回パラメータを調整しながら必要に応じてトライアルが数回繰り返されます。トライアルを 10 回行っても上の条件が満たされない場合、トライアルの積分は終了します。

積分の結果が調べられ、検出されたピークのピーク幅に基づき、初期ピークに合うように計算が修正されて、ピーク幅が調整されます。検出されたピークのピークシンメトリーを使用して、シンメトリーが 0.8 ～ 1.3 に入るピークだけがピーク幅計算に含まれます。十分なシンメトリーのピークが見つからない場合は、制限が最小シンメトリー /1.5 ～最大シンメトリー ×1.5 の範囲に広がられます。次に、ピーク間のベースラインが調べられて、前の高さリジェクトとスレッシュホールドの値が再設定されます。エリアリジェクトは、トライアルの積分中に検出された最大シンメトリーピークの最小面積の 90% に設定されます。

クロマトグラムは、これらの積分パラメータの最終値を使って再積分され、積分結果が保存されます。

自動積分パラメータ

自動積分機能では、次のパラメータが設定されます。

- 初期スレッシュホールド
- 初期高さ
- 初期ピーク幅
- 初期エリアリジェクト

手動積分

概要

この積分では、ピークやピークグループを選択して積分できます。手動積分の指定範囲内では、初期エリアリジェクトの値を除き、ソフトウェアのイベント積分が無視されます。手動積分の結果の1つ以上のピークがエリアリジェクトスレッシュホールドより小さい場合、その手動積分は取り消しされます。手動積分イベントは、絶対タイム値を使用します。シグナルドリフトは調整されません。

手動積分では、ピークの開始および終了位置を定義し、定量やレポートに再計算された面積を含めることができます。手動で積分されたピークには、レポートでピーク分離コード **M** のラベルが付きます。

手動積分には次の機能があります。

ピークのベースラインを描く	[ピークのベースラインを描く] では、1 つ以上のピークのベースラインを引く場所を指定します。また、範囲内のピークをすべての谷ポイントで自動的に分離するかどうかを指定できます。
ネガティブピーク	[ネガティブピーク] では、ベースラインより下の領域をネガティブピークとして処理する条件を指定します。また、範囲内のピークをすべての谷ポイントで自動的に分離するかどうかを指定できます。
タンジェントスキムピーク	[タンジェントスキムピーク] では、メインピークからタンジェントスキムオフされたピーク的面積を計算します。タンジェントスキムピーク的面積は、メインピーク的面積から引かれます。
スプリットピーク	[スプリットピーク] では、ピークをドロップラインで分割するポイントを指定します。
ピークの削除	1 つ以上のピークを積分結果から削除します。

手動積分ピークのピーク分離コード

- 手動積分ピークは、積分レポートでピークコード **MM** のラベルが付きます。
- 手動積分されたピークの前にピークがあり、このピークの終了が手動積分によって変化する場合は、コード **F** (強制) が付きます。
- タンジェントスキムなど、手動積分の影響を受けた溶媒ピークには、**R** (再計算溶媒) のラベルが付きます。

マニュアル積分イベントの記録

手動積分イベントの適用後に生成された結果は保存され、手動積分操作の監査ログが作成されます。手動積分イベントは、リテンションタイムと高さが絶対値で指定されるため、これらのイベントはクロマトグラムに固有です。したがって、手動積分イベントがほかのクロマトグラムに自動的に適用されることはありません。



3 キャリブレーション

概要	102
用語の定義	103
キャリブレーションの原理	106
初回キャリブレーション	108
リキャリブレーション	114
リテンションタイムの更新	118
キャリブレーションポイントの更新	122
キャリブレーション計算式	125
キャリブレーション曲線を評価する	134
エラーメッセージと警告メッセージ	139

この章では、キャリブレーションのプロセスについて説明します。



概要

キャリブレーションプロセスは、2つの異なるプロセスに分けることができます。それぞれのプロセスは、分析の状況に応じて異なる条件の下で行われます。

初回キャリブレーションは、新しい分析メソッドの開始プロセスです。レスポンスファクタ（検出器のレスポンスと化合物濃度の関係）は、特別に用意された標準サンプルを使用して、各化合物ごとに決定されます。このレスポンスファクタを使用して、測定したサンプルに含まれている化合物の絶対濃度が計算されます。化合物のレスポンスデータと濃度データは、ピーク同定のリテンションタイムのデータとともに、キャリブレーションテーブルに保存されます。

分析メソッドのキャリブレーションテーブルが設定された後、キャリブレーションテーブル内のキャリブレーション情報（レスポンスとリテンションタイム）は、標準サンプルの新たな注入に基づいて更新されます。これがリキャリブレーションのプロセスです。このプロセスはいつでも実行できます。オプションで、既存のキャリブレーションデータを更新の計算に含めることもできます。

用語の定義

キャリブレーション

キャリブレーション用に調製した標準サンプルを注入して、成分の絶対濃度の計算に使用されるレスポンスファクタを決定するプロセスのことです。

リキャリブレーション

リキャリブレーションとは、新しく注入される標準サンプルに基づいてキャリブレーションテーブル内のキャリブレーション情報（レスポンスおよびリテンションタイム）を更新するプロセスです。リキャリブレーションはいつでも実行できます。キャリブレーション情報の更新では、既存のキャリブレーションデータを含めることも、除外することもできます。

化合物

化合物は、複数シグナルキャリブレーションでは複数のピーク（通常、シグナルごとに1つ）を含むことがあります。シングルシグナルキャリブレーションでは、1つのピークを含みます。

キャリブレーションレベル

1つのキャリブレーションレベルは、1つの標準サンプルの濃度に対する複数のキャリブレーションポイントからなります。複数シグナルキャリブレーションでは、キャリブレーションポイントが複数のシグナルにまたがって割り当てられることがあります。

キャリブレーションポイント

キャリブレーションポイントは、検量線上のピークに対応するアmountとレスポンスの対です。

キャリブレーション標準サンプル

標準サンプルは、定量する化合物を既知量だけ含むサンプルです。このソフトウェアでは、キャリブレーション用バイアルから標準サンプルを注入することを「標準サンプル」と呼びます。

標準サンプルは、試薬販売業者から購入するか、または高純度化合物を正確に秤量して自分で調製することができます。標準サンプルに含まれる化合物のアマウントは、通常は濃度 (ng/μl) で表されます。

シングルレベルキャリブレーション

シングルレベルキャリブレーションの場合は、検出器のレスポンスが対象サンプルの濃度の測定範囲内で直線であると仮定されます。単一の標準サンプルを分析し、キャリブレーション標準のレスポンスと原点を使って直線の検量線を作ります。検量線のスロープは、レスポンスファクタを表します。

マルチレベルキャリブレーション

マルチレベルキャリブレーションでは、検量線の特徴が、さまざまな濃度で解析された複数の標準サンプルのレスポンスを使って検出されます。この検量線は、すべてのポイントに沿うように構築され、通常、非線形になります。

キャリブレーションテーブル

さまざまな濃度におけるさまざまな対象化合物のレスポンスを定義する多次元の表のことです。

検量線

検量線は、さまざまな濃度の対象化合物に対する検出器のレスポンスを定義します。

$$\text{レスポンス} = f(\text{アマウント})$$

キャリブレーションテーブル内の対象化合物のアマウントとレスポンスのデータをグラフィカルに表現します。

相対レスポンスファクタ

対象化合物の相対レスポンスファクタは、レスポンスファクタの特性が正しく検出される別の化合物（通常は主要成分）に相対的なレスポンスです。相対レスポンスファクタは、標準サンプルを使用できない場合に使用されます。

キャリブレーション精度

可変アマウントキャリブレーションでは、キャリブレーション精度をレスポンスファクタの相対標準偏差 (RSD) として計算できます。

固定アマウントキャリブレーション

固定アマウントキャリブレーションでは、キャリブレーションが実行されるたびに、注入される標準サンプルのアマウントが各レベルでキャリブレーションテーブル内のエントリと同じになります。リキャリブレーション中にレスポンスファクタを置き換えまたは平均できます。

可変アマウントキャリブレーション

可変アマウントキャリブレーションでは、標準サンプルの重量または濃度をキャリブレーションごとに個別に入力します。可変アマウントキャリブレーションを使用すると、キャリブレーション履歴を維持したり、キャリブレーション精度を計算することができます。

キャリブレーションの原理

図 37 に、キャリブレーションプロセスの主要なステップを示します。

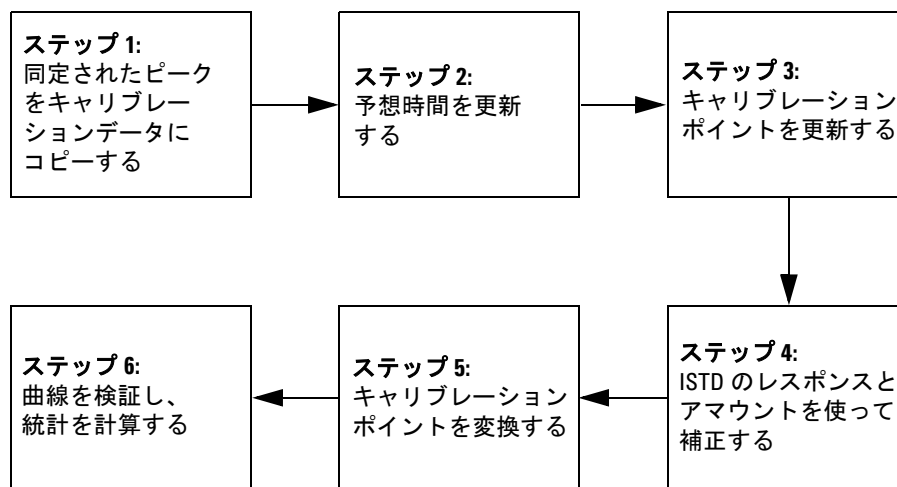


図 37 キャリブレーションのフローダイアグラム

ステップ 1: 同定されたピークをキャリブレーションデータにコピーする

キャリブレーションプロセスの最初のステップは、同定されたピーク探し出し、それをピーク同定結果からキャリブレーションデータにコピーすることです。すべてのピークがコピーされます。たとえば、無効なピーク（内部標準がないなど）には、フラグが付けられます。

ステップ 2: 予想時間を更新する

ステップ 2 では、予想ピークと同定されたピークのタイムウィンドウが更新されます。メソッドの設定中に指定された場合は、予想ピークタイムの前後にある最も近いピークの測定時間を補間することで、検索されなかった予想ピークの予想タイムウィンドウも更新されます。

ステップ 3: キャリブレーションポイントを更新する

ステップ 3 では、検索されたすべての有効なピークのキャリブレーションポイントが更新または再計算されます。固定アマウントキャリブレーションでは、キャリブレーションポイントが、メソッドで指定されたパラメータに応じて平均されるか、置き換えられます。この値を持つキャリブレーションポイントが存在しない場合は、新しいポイントが追加されます。可変アマウントキャリブレーションでは、新しいキャリブレーションポイントがピークに追加され、すべての測定されたキャリブレーションポイントに基づいて検量線が再計算されます。

ステップ 4: ISTD のレスポンスとアマウントを使って補正する

ISTD メソッドの場合、ステップ 4 では、内部標準レスポンスおよびアマウントを参照してキャリブレーションポイントが補正されます。ESTD メソッドの場合は、何の補正も行われません。相対アマウントと相対レスポンスが計算されます。

ステップ 5: 検量線を変換する

検量線重み付けファクタも考慮して、すべてのピークのキャリブレーションポイントを、指定された検量線タイプに一致させます。

ステップ 6: 曲線を検証し、統計を計算する

ステップ 6 では、検量線タイプおよび原点の処理方法が、多数のキャリブレーションポイントに照らして検証されます。検証が終わると、検量線係数が計算および評価され、曲線の統計情報が計算されます。

初回キャリブレーション

キャリブレーションテーブル

キャリブレーションテーブルでは、ピーク面積または高さを、選択した計算手順に従って選択した単位に換算する方法を指定します。テーブルには、キャリブレーション分析から得られたリテンションタイムのリストが含まれています。これらのリテンションタイムは、サンプル分析時のピークのリテンションタイムと比較されます。リテンションタイムが一致すると、サンプル内のそのピークは、キャリブレーションテーブル内の成分と同じ成分を表すと見なされます(第4章の「ピーク同定」を参照)。分析中またはレポートの生成中に、各ピークに入力されたアmountを使用して、レポート作成に選択された計算方法によりアmountが計算されます。キャリブレーションテーブルの作成に必要な情報の種類と量は、目的の計算方法のタイプによって異なります。

キャリブレーションテーブルを作成するには、次の情報が必要です。

- 各キャリブレーションミクスチャー成分ピークのリテンションタイム
- キャリブレーションミクスチャーの作成に使用された各成分のアmount (単位が一貫していること)

検量線

検量線とは、1回以上の標準サンプル分析から得られた化合物のアmountとレスポンスのデータをグラフィカルに表示したものです。

通常、標準サンプルの一定量が注入されてシグナルが得られ、ピークの面積または高さを計算してレスポンスが決定されます(図 38 を参照)。

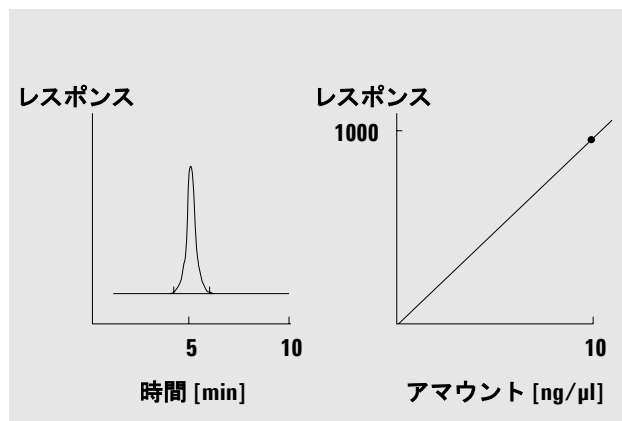


図 38 標準サンプル (10 ng/μl) とその検量線

サンプル

サンプルには、定量する化合物が未知のアマウントだけ含まれています。

未知サンプルにその化合物がどれだけ含まれているかを決定するには、次の手順が必要です。

- 1 その化合物の検量線を作成します。
- 2 未知サンプルの一定量を注入して、標準サンプルとまったく同じ方法で分析を実行します。
- 3 シグナルからレスポンスを決定します。このレスポンスはその化合物の不明なアマウントに対応するピーク面積またはピーク高さです。
- 4 検量線を使用して、未知サンプルに含まれている化合物のアマウントを計算します。

たとえば、未知サンプルのピークの面積が 500 の場合、図 39 に示すキャリブレーション曲線を使用して、未知サンプルに含まれている化合物のアマウントが 5 ng/μl であると決定できます。

3 キャリブレーション 初回キャリブレーション

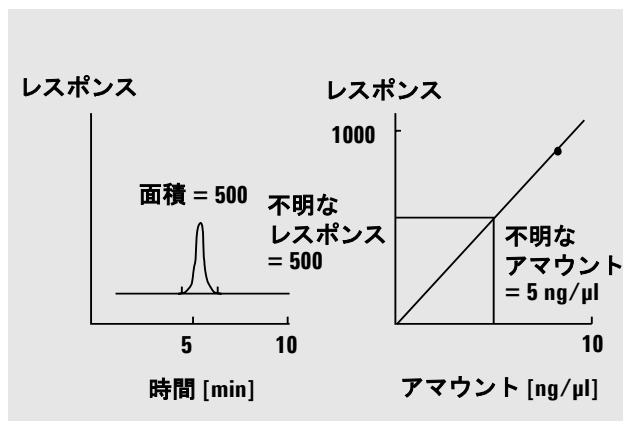


図 39 未知サンプルのシグナルおよび検量線

キャリブレーションのタイプ

このソフトウェアには、シングルレベルとマルチレベルの2つのキャリブレーションタイプが用意されています。

シングルレベルキャリブレーション

図 40 で示される検量線には、ポイントが1つ含まれており、シングルレベルです。シングルレベルキャリブレーションでは、検出器のレスポンスが対象サンプルの測定範囲濃度で直線であると仮定されます。特定の成分ピークのレスポンスファクタは、そのポイントと原点を通る検量線ラインのスロープの逆数で与えられます。シングルレベルキャリブレーションの欠点は、サンプル濃度に対する検出器レスポンスは直線性があり、濃度に対するレスポンスのプロットは原点を通ると仮定されていることです。この仮定が常に正しいとは限らないため、結果が不正確になる可能性があります。

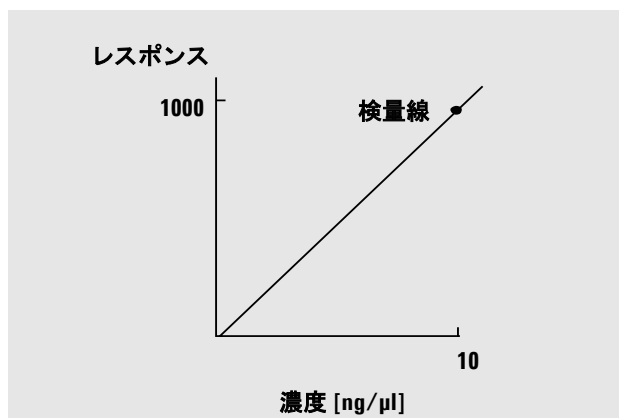


図 40 シングルレベル検量線

マルチレベルキャリブレーション

正確な定量結果を得るには、少なくとも 2 レベル以上の検量線が必要です。未知サンプルに含まれている化合物のアマウントは、これらのレベルの間に含まれている必要があります。

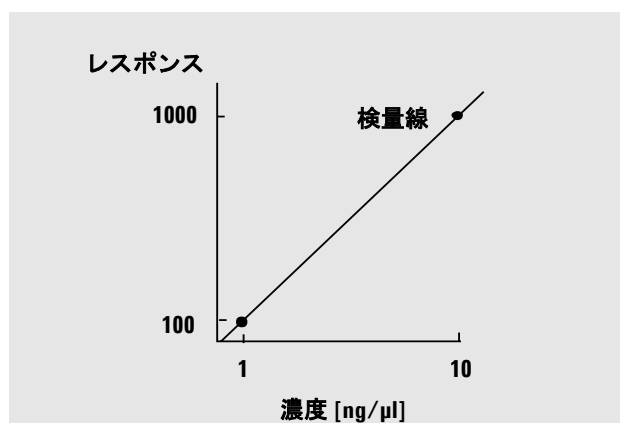


図 41 2 レベルの検量線

たとえば、未知サンプルに含まれている定量すべき化合物が 1-10ng/μl の範囲にあると予想される場合は、図 41 に示すような、少なくとも 2 レベル以上を含む検量線が必要です。

3 キャリブレーション 初回キャリブレーション

マルチレベルキャリブレーションは、成分が直線的なレスポンスを示すと仮定すると不正確になる場合、またはキャリブレーション範囲の直線性を確認できない場合に使用できます。各キャリブレーションレベルは、標準サンプルに含まれている化合物の特定の濃度に対応しています。標準サンプルの調製においては各成分の濃度が、未知サンプルで予想される濃度範囲全体をカバーしている必要があります。これにより、濃度の違いによる検出器レスポンスの変化を補償したり、それに応じてレスポンスファクタを計算できるようになります。

図 42 に示すマルチレベル検量線は 3 つのレベルを持っており、原点を通る直線近似になっています。この原点を通過する直線近似のメソッドは、シングルポイントキャリブレーションに似ています。濃度に対する検出器レスポンスは、直線であると見なされます。このキャリブレーションタイプが、シングルポイントキャリブレーションと異なるのは、直線近似では、多数のポイントを通過する最適な近似から検出器レスポンスのスロープが決定されるという点です。

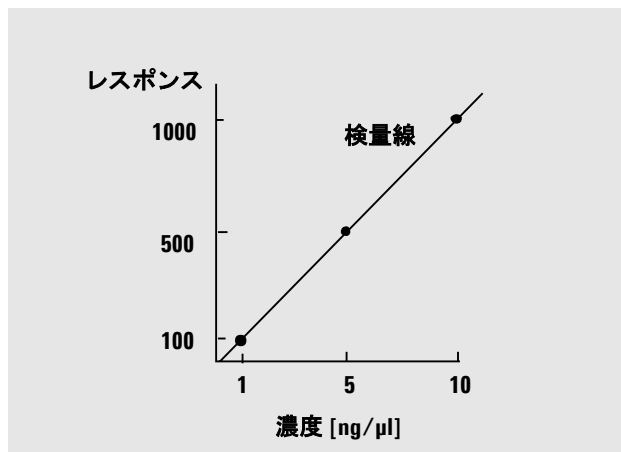


図 42 3 レベルのマルチレベル検量線

対応するキャリブレーションテーブルは、表 6 のようになります。これは、上の曲線の生成に使用された情報を表形式で示したものです。

表 6 キャリブレーションテーブル

レベル	アmount (ng/μl)	レスポンス (面積カウント)
1	1	100
2	5	500
3	10	1000

この例では、3つのレベルの生成に使用されるキャリブレーション用標準サンプルがレベル 1、2、3として表されています。

キャリブレーション範囲

各マルチレベルキャリブレーションは、標準サンプルで使用されている濃度の範囲全体で有効です。キャリブレーション曲線の外挿は、(特に直線性が無い場合)良くても概算値にすぎません。

キャリブレーション曲線近似

マルチレベルキャリブレーションでは、次のさまざまな曲線近似計算を使用できます。

- 折れ線
- 直線
- 対数
- べき乗
- 指数
- 二次式
- 三次式
- 平均スロープ

非直線近似

サンプル濃度の変化に対する検出器レスポンスが直線でない場合があります。このようなタイプの分析では、線形回帰キャリブレーションメソッドは適切ではなく、マルチレベル非直線キャリブレーション計算を使用する必要があります。非直線キャリブレーション曲線の計算では、線形最小二乗近似 (LSQ) が適用されます (125 ページの「[キャリブレーション計算式](#)」を参照)。

リキャリブレーション

リキャリブレーションとは、キャリブレーション曲線のレベルを更新するプロセスです。リキャリブレーションする場合、オリジナルと同じキャリブレーション化合物を含む別のサンプルを分析します。固定アマウントキャリブレーションを使用するメソッドの場合は、各々のキャリブレーション化合物を同じアマウントにすることが大変重要です。キャリブレーション標準サンプルを分析すると、更新されたレスポンスファクタとリテンションタイムが取得されます。また、多数のキャリブレーション分析全体でレスポンスファクタを平均し、レスポンスファクタが等しく加重されるようにすることもできます。

リキャリブレーションする理由

ほとんどのキャリブレーションは、有効期間が限られており、これは、完全には装置制御できない分析条件の変化のためです。リキャリブレーションは、分析の正確度を維持するために必要です。たとえば、カフェイン化合物のキャリブレーションテーブルを作成したとします。カフェインを含むサンプルを定量する場合は、常にこのテーブルを使用します。その後、カラム / キャピラリを交換するとします。まったく同じタイプのカラムに交換したとしても、新しいカラムは、最初にカフェインのキャリブレーションテーブルを作成したときとまったく同じようには挙動しません。したがって、一貫性を保つため、新しいカラムを使って不明なアマウントのカフェインを含むサンプルを分析する前に、キャリブレーションテーブル内の各レベルをリキャリブレーションする必要があります。これにより、キャリブレーションと同じシステム条件の下でサンプルを分析して定量できます。

手動リキャリブレーション

ピークキャリブレーション情報を手動で入力して、キャリブレーションテーブルをノーマライズできます。通常、新しいキャリブレーションメソッドを作成するには、標準サンプルミクスチャーを分析し、キャリブレーションテーブルを作成し、キャリブレーションされたすべてのピークのアマウントを入力してレスポンスファクタを得ます。この方法は、石油化学工業などで使用される一部のアプリケーションでは効率的ではありません。石油化学工業では、長年同じ化合物が分析されており、さまざまな化合物と検出器のレスポンスファクタをいつでも利用できます。

キャリブレーションテーブルを手動で作成するには、ピークとそのレスポンスファクタをキャリブレーションテーブルに入力し、少なくとも 1 つのレスポンスリファレンスピークが含まれている標準を使ってメソッドをリキャリブレーションします。

固定アマウントキャリブレーションのリキャリブレーションオプション

キャリブレーションテーブル内のレスポンスを新しいキャリブレーションデータで更新する場合は、いくつかの方法を選択できます。

注 固定アマウントキャリブレーションは必ずキャリブレーションテーブルを上書きするため、固定アマウントキャリブレーションのキャリブレーション履歴はありません。

平均

すべてのキャリブレーション分析の平均は、次の式を使って計算されます

$$\text{レスポンス} = \frac{n \times \text{レスポンス} + \text{MeasResponse}}{n + 1}$$

各用語の意味は次のとおりです。

n = 前のキャリブレーションの数

MeasResponse = 測定されたレスポンス

この新しい平均レスポンスが前の値に代わって使用されます。

3 キャリブレーション リキャリブレーション

置換

新しいレスポンスの値が古い値に代わって使用され、カウンタ n は 1 にリセットされます。

更新なし

このポイントをキャリブレーションポイントとして使用しません。

可変アマウントキャリブレーションのリキャリブレーション オプション

可変アマウントリキャリブレーションのリキャリブレーションオプションは、固定アマウントリキャリブレーションと同じですが、操作モードは異なります。

平均

前のレスポンス値はすべて維持され、このリストに新しい値が追加されます。

置換

以前に保存されたレスポンス値はすべて削除され、新しいレスポンス値がキャリブレーションに使用されます。

更新なし

このポイントをキャリブレーションポイントとして使用しません。

リキャリブレーションの方法

このソフトウェアでは、自動分析のシーケンス中にリキャリブレーションする方法が3つあります。

- シングル更新 - 各キャリブレーション用標準サンプルの後にキャリブレーションテーブルが更新されます。
- ブラケット - サンプルグループの前後の一連の標準サンプルを使用して、サンプルグループが分析されます。
- 総ブラケット - シーケンス内の標準サンプルすべてを使用して、すべてのサンプルが分析されます。

シーケンスを使ってリキャリブレーションする場合は、キャリブレーション方法を指定すると、ソフトウェアが自動的に適切なポイントでリキャリブレーションを行います。詳細については、『コンセプトガイド』の「メソッドの設定」を参照してください。

リテンションタイムの更新

キャリブレーション計算は、キャリブレーション情報内の予想リテンションタイムを設定または更新します。キャリブレーション分析のランダムエラーを平均したり、分析条件のドリフトを補正するために、さまざまな計算を利用できます。

平均では、複数のキャリブレーション分析から得られたキャリブレーションデータをランダムエラーの補正に使用できます。既存のキャリブレーションデータを新しく測定された値と置換したり、浮動平均を計算することで、ドリフトの補正を向上させることができます。

ピークタイムの更新は、キャリブレーションポイントの更新に依存しません。この計算は、初回キャリブレーションおよびリキャリブレーションと同じです。リキャリブレーション計算は、最後にキャリブレーション値が置換された後のキャリブレーションデータに基づきます。

移動平均

移動平均は、加重された測定値を使って新しいキャリブレーション値を計算します。計算を次に示します。

$$\text{Exp Time} = (1 - \text{Time Update Weight} / 100) \times \text{Exp Time} + \text{Time Update Weight} / 100 \times \text{Meas Time}$$

$$\text{Exp Rel Time} = (1 - \text{Time Update Weight} / 100) \times \text{Exp Rel Time} + \text{Time Update Weight} / 100 \times \text{Rel Time}$$

各用語の意味は次のとおりです。

Exp Time および *Exp Rel Time* は、キャリブレーション情報の予想時間および予想相対時間です

Time Update Weight は、新しい測定値の加重ファクタです。*Meas Time* および *Rel Time* は、ピーク結果の測定時間および相対時間です

置換

置換は、現在の予想ピークタイムを新しい測定値で置き換えて、ピークタイム更新カウンタを1にリセットします。

同定されていないピークの更新

ピーク同定の結果で見つからない予想ピークは、すでに見つかった隣接するピークのタイムドリフトを使って更新できます。見つからなかったピークのタイムドリフトは、前後の時間に見つかったピークの予想時間と測定時間から補間されます。前の時間にピークがない場合は、0時間から最も前の時間のピークに向けて補間されます。後の時間にピークがない場合は、0時間から最も後の時間のピークに向けて外挿されます。ピークがない場合は、警告が生成されます。

キャリブレーションされたピークと化合物の並べ替え

ピークは、予想ピークタイムを基準に並べ替えられます。化合物は、プライマリ（メイン）ピークタイムを基準に並べ替えられます。

タイムウィンドウリミット値の計算

ピークタイムウィンドウリミット値は、予想ピークタイムの更新後に再計算されます。

タイムリファレンスピークと ISTD リファレンスピークの絶対時間の計算は、次の式で行われます。

$$\begin{aligned} & \text{時間下限} \\ &= (\text{Exp 時間} - \text{Ref タイム ウィンドウ}_{Abs}/2) \\ & - (\text{Ref タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp 時間}/200) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{時間上限} \\ &= (\text{Exp 時間} + \text{Ref タイム ウィンドウ}_{Abs}/2) \\ & + (\text{Ref タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp 時間}/200) \end{aligned}$$

タイムリファレンスピークと ISTD リファレンスピークの相対時間の計算は、次の式で行われます。

$$\begin{aligned} & \text{時間下限} \\ &= \text{Exp Rel 時間} - \text{Ref タイム ウィンドウ}_{Abs} \times \text{Exp Rel 時間} \\ & / \text{Exp 時間} - (\text{Ref タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp Rel 時間}/200) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{時間上限} \\ &= \text{Exp Rel 時間} + \text{Ref タイム ウィンドウ}_{Abs} \times \text{Exp Rel 時間} \\ & / \text{Exp 時間} + (\text{Ref タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp Rel 時間}/200) \end{aligned}$$

ほかのすべてのピークの絶対タイムの計算は、次の式で行われます。

$$\begin{aligned} & \text{時間下限} \\ &= (\text{Exp 時間} - \text{タイム ウィンドウ}_{Abs}/2) \\ &- (\text{タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp 時間}/200) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{時間上限} \\ &= (\text{Exp 時間} + \text{タイム ウィンドウ}_{Abs}/2) \\ &+ (\text{タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp 時間}/200) \end{aligned}$$

相対時間の計算は、次の式で行われます。

$$\begin{aligned} & LRel \text{ 時間下限} \\ &= \text{Exp Rel 時間} - \text{タイム ウィンドウ}_{Abs} \times \text{Exp Rel 時間} / \\ &\text{Exp 時間} - (\text{タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp Rel 時間} / 200) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & Rel \text{ 時間上限} \\ &= \text{Exp Rel 時間} + \text{タイム ウィンドウ}_{Abs} \times \text{Exp Rel 時間} / \\ &\text{Exp 時間} + (\text{タイム ウィンドウ}_{Rel} \times \text{Exp Rel 時間} / 200) \end{aligned}$$

上の式で、各略語の意味は次のとおりです。

Exp = 予想

Rel = 相対

Abs = 絶対

Ref = リファレンス

キャリブレーションポイントの更新

キャリブレーション計算は、キャリブレーション情報内のレスポンスとアmountを設定または更新します。キャリブレーションポイントの更新は、ピークタイムの更新に依存しません。リキャリブレーションの計算は、キャリブレーション値が最後に置換された後のキャリブレーションデータに基づきます。

固定アmountキャリブレーション

固定アmountキャリブレーションでは、注入される標準サンプルのアmountが、毎回のキャリブレーションの各レベルでキャリブレーションテーブルのエントリと同じになります。この場合は、キャリブレーションポイントを更新するために、2つのキャリブレーションメソッドを利用できます。

平均では、複数のキャリブレーション分析から得られたキャリブレーションデータをランダムエラーの補正に使用できます。既存キャリブレーションデータを新しい測定値と置換することで、ドリフトの補正が向上します。

注

固定アmountキャリブレーションは必ずキャリブレーションテーブルを上書きするため、固定アmountキャリブレーションのキャリブレーション履歴はありません。

平均

最後にキャリブレーション値が置換された後の平均の計算は、次のように行われます。

$$\text{面積} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{キャリブレーションポイント面積} + \text{Meas Area}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

$$\text{高さ} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{キャリブレーションポイント高さ} + \text{Meas Height}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

$$\text{アmount} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{アmount} + \text{Known Amount}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

各用語の意味は次のとおりです。

Meas Area および *Meas Height* は、測定されたピークの面積および高さです。

Known Amount は、標準サンプル内の化合物のアマウントです。

各リキャリブレーションによって *値カウンタ* が増加します。

置換

置換は、現在の面積または高さの値を新しい測定値で置き換えて、レスポンス更新カウンタを 1 にリセットします。最初に時間の値が計算および更新され (118 ページの「[リテンションタイムの更新](#)」を参照)、次にレスポンスが更新されます。

更新なし

このポイントをキャリブレーションポイントとして使用しません。

ISTD メソッド

ISTD 計算では、高さ、面積、およびアマウントの生データが、その化合物と ISTD のレスポンス比に置換されます。キャリブレーション曲線は、キャリブレーションポイントのレスポンス比とアマウント比から計算されます。たとえば、平均の計算は次のように行われます。

$$\text{面積比} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{キャリブレーションポイント面積比} + \text{測定された面積比}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

$$\text{高さ比} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{キャリブレーションポイント高さ比} + \text{測定された高さ比}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

$$\text{アマウント比} = \frac{\text{値カウンタ} \times \text{アマウント比} + \text{測定されたアマウント比}}{\text{値カウンタ} + 1}$$

各用語の意味は次のとおりです。

$$\text{Meas Area Ratio} = \text{面積}_x / \text{面積}_{\text{ISTD}}$$

$$\text{Meas Height Ratio} = \text{高さ}_x / \text{高さ}_{\text{ISTD}}$$

$$\text{Meas Amount Ratio} = \text{アマウント}_x / \text{アマウント}_{\text{ISTD}}$$

可変アマウントキャリブレーション

キャリブレーションポイントのレスポンスとアマウントの平均が固定アマウントキャリブレーションで計算される場合、それまでの測定値は失われます。つまり、キャリブレーション曲線の計算を検証することは困難になります。キャリブレーションポイントの平均による問題を防止するため、すべての測定を別のポイントとして保存できます。このモードでは、各ポイントに異なるアマウントとレスポンスがあり、これが実際の状況に対応しています。実際の状況では、各キャリブレーション用標準サンプルの濃度がわずかに異なっています。

平均

可変アマウントキャリブレーションを使用する場合は、キャリブレーションの更新によって、常に新しいキャリブレーションポイントが追加されます。

置換

置換は、現在の面積、高さ、およびアマウントの値を新しい測定値で置き換えて、レスポンス更新カウンタを 1 にリセットします。最初に時間の値が計算および更新され (118 ページの「[リテンションタイムの更新](#)」を参照)、次にレスポンスが更新されます。

注

可変アマウントキャリブレーションでは、置換されたレベルのすべてのキャリブレーション履歴エントリが削除されます。

更新なし

このポイントをキャリブレーションポイントとして使用しません。

キャリブレーション計算式

マルチレベルキャリブレーションは、分析プロセスの非直線性を検証したり、補正するために使用されます。非直線レスポンスまたはゼロポイントオフセットは、既知量のアマウントと測定レスポンスのペア（キャリブレーションポイント）に一致するキャリブレーション曲線を使ってモデル化されます。濃度未知ピークのアマウントは、固定レスポンスファクタの代わりに曲線計算式を使って計算されます。

曲線をキャリブレーションに一致させることによって、最適なキャリブレーション曲線が計算されます。この曲線は、最小二乗近似 (LSQ) に基づいて計算されます。LSQ は、残差の平方の総和を最小化する多項式を使用します。この曲線近似が、加重されたレスポンスとアマウントに適用されます。

$$\sum (\text{加重} \times (\text{面積} - \text{計算された面積})^2)$$

または

$$\sum (\text{加重} \times (\text{高さ} - \text{計算された高さ})^2)$$

各用語の意味は次のとおりです。

加重は、検量線重み付けファクタです (131 ページの「[キャリブレーションポイントの加重](#)」を参照)。

面積および**高さ**は、測定されたレスポンスです。

計算された面積および**計算された高さ**は、そのキャリブレーションポイントアマウントで、キャリブレーション曲線から読み取られたレスポンスです。

非線形曲線、対数、指数、およびべき乗の計算は、次の手順に従います。

- 1 最初に軸が非線形スケールに変換される。
- 2 線形 LSQ 近似が適用される。
- 3 結果の曲線が元の非線形座標に変換される。

3 キャリブレーション

キャリブレーション計算式

キャリブレーションされたすべてのピークには独自のキャリブレーション曲線があり、それらを個別に選択できます。

原点の処理

キャリブレーション曲線の計算時には、原点を処理する方法を次の4つから選択できます。

**原点を
無視する**

原点は無視されます。

原点を含める

ポイント (0,0) がキャリブレーションポイントの1つに追加されます。

**原点を
強制する**

曲線のオフセット項を0にします。

**原点と
接続する**

曲線の計算では原点が無視されます。原点と最低のアマウントポイントの間に線分が引かれます。

次の式で、 x はアマウントまたはアマウント比 (ISTD メソッドの場合)、 y はレスポンス (面積、高さ) またはレスポンス比 (面積比、高さ比)、 wt は加重ファクタ (デフォルトは 1) にそれぞれ対応します。

直線近似

$$y = a + bx$$

各用語の意味は次のとおりです。

$$a = \frac{\sum (x^2 \times wt) \times \sum (y \times wt) - \sum (x \times y \times wt) \times \sum (x \times wt)}{\sum (wt) \times \sum (x^2 \times wt) - \sum (x \times wt)^2}$$

$$b = \frac{\sum (wt) \times \sum (x \times y \times wt) - \sum (x \times wt) \times \sum (y \times wt)}{\sum (wt) \times \sum (x^2 \times wt) - \sum (x \times wt)^2}$$

直線近似には、少なくとも2つのキャリブレーションポイントが必要です。

原点を含める

原点を含めると、ポイント (0,0) が追加され、その他のポイントの加重の中間値で加重されます。つまり、 $\Sigma(wt)$ の項が、その他のポイントの加重の中間値だけ増えます。

原点を強制する

原点を強制する場合、曲線の計算式は次のようになります。

$$y = bx$$

各用語の意味は次のとおりです。

$$b = \frac{\sum (x \times y \times wt)}{\sum (x^2 \times wt)}$$

原点を含めるか、原点を強制する場合、必要なキャリブレーションポイントは 1 つだけです。

二次近似および三次近似

二次および三次の曲線近似の計算式は次のとおりです。

二次近似

$$y = a + bx + cx^2$$

三次近似

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3$$

ここで、各係数は次の連立一次方程式から得られます。

二次近似

$$\sum (wt) \times a + \sum (x \times wt) \times b + \sum (x^2 \times wt) \times c = \sum (y \times wt)$$

$$\sum (x \times wt) \times a + \sum (x^2 \times wt) \times b + \sum (x^3 \times wt) \times c = \sum (x \times y \times wt)$$

$$\sum (x^2 \times wt) \times a + \sum (x^3 \times wt) \times b + \sum (x^4 \times wt) \times c = \sum (x^2 \times y \times wt)$$

三次近似

$$\begin{aligned} & \sum (wt) \times a + \sum (x \times wt) \times b + \sum (x^2 \times wt) \times c + \sum (x^3 \times wt) \times d \\ &= \sum (y \times wt) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum (x \times wt) \times a + \sum (x^2 \times wt) \times b + \sum (x^3 \times wt) \times c + \sum (x^4 \times wt) \times d \\ &= \sum (x \times y \times wt) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum (x^2 \times wt) \times a + \sum (x^3 \times wt) \times b + \sum (x^4 \times wt) \times c + \sum (x^5 \times wt) \times d \\ &= \sum (x^2 \times y \times wt) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum (x^3 \times wt) \times a + \sum (x^4 \times wt) \times b + \sum (x^5 \times wt) \times c + \sum (x^6 \times wt) \times d \\ &= \sum (x^3 \times y \times wt) \end{aligned}$$

二次近似には少なくとも 3 つ、三次近似には少なくとも 4 つのキャリブレーションポイントが必要です。

原点を含める

原点を含めると、ポイント (0,0) が追加され、その他のポイントの加重の中間値で加重されます。つまり、 $\Sigma(wt)$ の項が、その他のポイントの加重の中間値だけ増えます。

原点を強制する

原点を強制する場合は、連立一次方程式を解く際に定数項 **a** が 0 に設定されます。

原点を含めるか、原点を強制する場合、二次曲線近似には 2 つ、三次曲線近似には 3 つのキャリブレーションポイントが必要です。

対数近似、指数近似、べき乗近似

対数、指数、およびべき乗の曲線近似の計算式は次のとおりです。

対数

$$y = a + b \times \ln(x)$$

指数

$$y = a \times \exp(b \times x)$$

べき乗

$$y = a \times x^b$$

対数近似、指数近似、およびべき乗近似を計算する場合は、アマウントとレスポンスのスケールが $\ln()$ 関数を使って変換されます。変換されたデータに直線近似と加重ファクタが適用され、曲線は、変換されたデータに基づいて計算されます。曲線が高度に非線形の場合は、最小二乗法で近似されます。

変換計算式を次に示します。

対数

アマウントスケールが変換されます。

$$x' = \ln(x), y' = y$$

指数

レスポンススケールが変換されます。

$$x' = x, y' = \ln(y)$$

べき乗

アマウントスケールとレスポンススケールが変換されます。

$$x' = \ln(x), y' = \ln(y)$$

原点の処理

ln() 関数は原点の扱いが他と異なり、原点を含めるオプションと原点を強制するオプションは無効です。べき乗曲線は、選択されたオプションにかかわらず常に原点を通ります。

折れ線近似 (固定アマウントのみ)

折れ線の計算によって、キャリブレーションポイントの間に線分が構築されます。このアルゴリズムは、キャリブレーションポイントから、測定ポイントの上下にある最も近いレスポンスのポイントを検索します。ポイント間近似を使用すると、任意のキャリブレーションポイントのセットを通過するキャリブレーション曲線を構築できます。

すべてのレベルより上の線分は、2つの最高レベル間の線分から外挿されます。

最低の線分の構築は、原点の処理方法に依存します。

原点を無視する

最低の線分は、2つの最低のキャリブレーションポイントを使って外挿されます。計算式は次のとおりです。

$$y = a + bx$$

原点を含める、原点を強制する、原点と接続する

最低の線分は、原点と最低レスポンスのキャリブレーションポイントの間に構築されます。計算式は次のとおりです。

$$y = bx$$

測定されたレスポンスが不明なので、リキャリブレーション中に折れ線は計算できません。線分の検索と計算は、定量プロセスの間に行われます。

平均レスポンスファクタ近似

すべてのキャリブレーションポイントのレスポンスファクタ (レスポンス / アマウント) の加重平均が計算されます。曲線の公式は次のとおりです。

$$y = bx$$

各用語の意味は次のとおりです。

$$b = \frac{\sum((y/x) \times wt)}{\sum(wt)}$$

原点の設定は無視されます

キャリブレーションポイントの加重

さまざまなキャリブレーションアマウントでのレスポンスの変化を補正するために、曲線の生成に使用されるさまざまなキャリブレーションポイントの相対加重値 (重要度) を指定できます。次の加重オプションを選択できます。

- 均等** すべてのキャリブレーションポイントの加重を等しくします。
- # キャリブレーション** キャリブレーションポイントは、そのポイントのリキャリブレーションの回数に従って加重されます。リキャリブレーションの回数による加重は、固定アマウントキャリブレーションでのみ利用できます。
- 直線 (x)** キャリブレーションポイントは、1/ アマウント をファクタとして加重され、最大加重ファクタが 1 になるように最小アマウントにノーマライズされます。原点が含まれる場合、原点には、その他のキャリブレーションポイントの加重の平均が割り当てられます。
- 直線 (y)** キャリブレーションポイントは、1/ レスポンス をファクタとして加重され、最大加重ファクタが 1 になるように最小レスポンスにノーマライズされます。原点が含まれる場合、原点には、その他のキャリブレーションポイントの加重の平均が割り当てられます。

3 キャリブレーション

キャリブレーション計算式

二次式 (x) キャリブレーションポイントは、 $1/\text{アマウント}^2$ をファクタとして加重され、最大加重ファクタが 1 になるように最小アマウントにノーマライズされます。二次検量線重み付けを使用すると、たとえば、分散したキャリブレーションポイントを調整できます。これにより、原点に近いキャリブレーションポイント (通常、より正確に測定される) には、原点から遠くて分散したキャリブレーションポイントより大きな加重値が与えられます。

二次式 (y) キャリブレーションポイントは、 $1/\text{レスポンス}^2$ をファクタとして加重され、最大加重ファクタが 1 になるように最小レスポンスにノーマライズされます。二次検量線重み付けを使用すると、たとえば、分散したキャリブレーションポイントを調整できます。これにより、原点に近いキャリブレーションポイント (通常、より正確に測定される) には、原点から遠くて分散したキャリブレーションポイントより大きな加重値が与えられます。

Log (x) キャリブレーションポイントは、 $1/\log_{10}(\text{アマウント})$ をファクタとして加重されます。

Log (y) キャリブレーションポイントは、 $1/\log_{10}(\text{レスポンス})$ をファクタとして加重されます。

Ln (x) キャリブレーションポイントは、 $1/\log_e(\text{アマウント})$ をファクタとして加重されます。

Ln (y) キャリブレーションポイントは、 $1/\log_e(\text{レスポンス})$ をファクタとして加重されます。

ユーザ定義 加重値を設定できます。これは再計算されません。

キャリブレーションポイントの加重に使用される式は次のとおりです。

均等 $wt = 1$

$$\# \text{ キャリブレーション } wt = \frac{\text{Min. 更新カウンタ}}{\text{更新カウンタ}}$$

$$\text{直線 (x)} wt = \frac{\text{Min. アマウント}}{\text{アマウント}}$$

$$\text{直線 (y)}_{wt} = \frac{\text{Min. レスポンス}}{\text{レスポンス}}$$

$$\text{二次式 (x)}_{wt} = \frac{\text{Min. (レスポンス)}^2}{(\text{アmount})^2}$$

$$\text{二次式 (y)}_{wt} = \frac{\text{Min. (レスポンス)}^2}{(\text{レスポンス})^2}$$

$$\text{Log (x)}_{wt} = \frac{\text{Min. (log(アmount))}}{\text{log(アmount)}}$$

$$\text{Log (y)}_{wt} = \frac{\text{Min. (log(レスポンス))}}{\text{log(レスポンス)}}$$

$$\text{Ln (x)}_{wt} = \frac{\text{Min. (ln(アmount))}}{\text{ln(アmount)}}$$

$$\text{Ln (y)}_{wt} = \frac{\text{Min. (ln(レスポンス))}}{\text{ln(レスポンス)}}$$

上の各式で、*Min.* は、キャリブレーション曲線上のすべてのポイントの最小値です。

使用する検量線重み付けは、メソッドの必要条件に基づいて決定する必要があります。

3 キャリブレーション

キャリブレーション曲線を評価する

キャリブレーション曲線を評価する

キャリブレーションポイントに対するキャリブレーション曲線の近似の品質、および異常値の存在（測定値が曲線から遠く外れている）は、統計計算を使って評価できます。キャリブレーション曲線の計算によって、各曲線の相関係数や相対標準偏差のほか、各キャリブレーションポイントの相対残差値を得ることができます。

相関係数

相関係数とは、データポイント間のキャリブレーション曲線の近似性を示す尺度です。次の式を使って計算されます。

$$\text{Correlation coefficient} = \frac{\sum ((y_i - y) \times (Y_i - Y) \times wt_i)}{\sqrt{\sum ((y_i - y)^2 \times wt_i) \times \sum ((Y_i - Y)^2 \times wt_i)}}$$

各用語の意味は次のとおりです。

y_i は、測定されたレスポンス（面積または高さ）です。

Y_i は、予測されたレスポンス（キャリブレーション曲線を使用）です。

wt_i は、データポイントの加重です。

y および Y は、レスポンスの測定値と予測値の平均値です。次の式で計算されます。

$$y = \frac{\sum (y_i \times wt_i)}{\sum (wt_i)} \quad \text{および} \quad Y = \frac{\sum (Y_i \times wt_i)}{\sum (wt_i)}$$

原点を強制する曲線タイプの計算では、ポイントが原点の周囲に集まる（第3象限に反射される）と仮定され、平均値は0に設定されます。

完全な近似の場合、またはポイントが曲線の周りに対称に分散している場合、相関係数は 1 です。キャリブレーションポイントの分散が対称的でなくなるほど、相関係数は小さくなります。一般的な相関係数値は 0.99 ~ 1 です。相関係数は、曲線の品質を敏感に反映する尺度ではありません。

残差標準偏差

残差標準偏差 (RSD、平均二乗誤差) は、次の式を使って計算されます。

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{(\text{自由度})}}$$

各用語の意味は次のとおりです。

y_i は、測定されたレスポンス (面積または高さ) です。

Y_i は、予測されたレスポンス (キャリブレーション曲線を使用) です。

自由度は、次のとおりです。

($n-2$): 直線

($n-3$): 二次曲線

($n-4$): 三次曲線

原点を含めるか、原点を強制するキャリブレーション曲線タイプの場合は、原点 (0,0) が RSD 計算のポイントに含まれます。 y 値は加重されません。

RSD は、相関係数より曲線の品質を敏感に反映する尺度です。完全な近似の場合、RSD は 0 です。キャリブレーションポイントが曲線から離れるにつれ、値は増加します。

3 キャリブレーション

キャリブレーション曲線を評価する

相対残差

各キャリブレーションポイントの相対残差は、次の式を使って計算されます。

$$\text{相対残差} = (y_i - y) / y$$

各用語の意味は次のとおりです。

y_i は、測定されたレスポンス (面積または高さ) です。

y は、測定されたレスポンスの平均値です。次の式で計算されます。

$$y = \frac{\sum (y_i \times wt_i)}{\sum (wt_i)}$$

範囲曲線

範囲曲線はキャリブレーション曲線の上下にプロットされ、異常値のリミット値をビジュアルに示したり、統計的なリミット値に照らして測定データを評価するために使用できます。測定データの変動は、キャリブレーションテストの変動と同じであると想定されます。限界 (残差) 曲線で利用できるオプションは次のとおりです。

StdDev 範囲曲線は、キャリブレーション曲線の上下の標準偏差の位置にプロットされます。

2TStdDev 範囲曲線は、キャリブレーション曲線の上下の標準偏差の 2 倍の位置にプロットされます。

3TStdDev 範囲曲線は、キャリブレーション曲線の上下の標準偏差の 3 倍の位置にプロットされます。

加重ファクタがない直線の場合のみ

- 80% t 検定** 測定値の 80% がこのリミット値内に入ります。
- 90% t 検定** 測定値の 90% がこのリミット値内に入ります。
- 95% t 検定** 測定値の 95% がこのリミット値内に入ります。
- 99% t 検定** 測定値の 99% がこのリミット値内に入ります。

t 検定値は、137 ページの表 7 に示されています。この値は、キャリブレーション曲線の自由度に依存します。t 検定値は、曲線の実際の自由度に基づいて、表 7 (出典 : *Albert H. Bowker & Gerald J. Lieberman, Engineering Statistics, p. 603*) の値の間が補間されます。

表 7 t 検定リミット値テーブル

t 検定値				
80%	90%	95%	99%	自由度
3.078	6.314	12.706	63.657	1
1.886	2.920	4.303	9.925	2
1.638	2.353	3.182	5.841	3
1.533	2.132	2.776	4.604	4
1.476	2.015	2.571	4.032	5
1.440	1.943	2.447	3.707	6
1.415	1.895	2.365	3.499	7
1.397	1.860	2.306	3.355	8
1.383	1.833	2.262	3.250	9
1.372	1.812	2.228	3.169	10
1.363	1.796	2.201	3.106	11
1.356	1.782	2.179	3.055	12
1.350	1.771	2.160	3.012	13
1.345	1.761	2.145	2.977	14
1.341	1.753	2.131	2.947	15

3 キャリブレーション

キャリブレーション曲線を評価する

表 7 t 検定リミット値テーブル (続き)

t 検定値				
80%	90%	95%	99%	自由度
1.337	1.746	2.120	2.921	16
1.333	1.740	2.110	2.898	17
1.330	1.734	2.101	2.878	18
1.328	1.729	2.093	2.861	19
1.325	1.725	2.086	2.845	20
1.323	1.721	2.080	2.831	21
1.321	1.717	2.074	2.819	22
1.319	1.714	2.069	2.807	23
1.318	1.711	2.064	2.797	24
1.316	1.708	2.060	2.787	25
1.315	1.706	2.056	2.779	26
1.314	1.703	2.052	2.771	27
1.313	1.701	2.048	2.763	28
1.311	1.699	2.045	2.756	29
1.310	1.697	2.042	2.750	30
1.303	1.684	2.021	2.704	40
1.296	1.671	2.000	2.660	60
1.289	1.658	1.980	2.617	120
1.282	1.645	1.960	2.576	無限

エラーメッセージと警告メッセージ

キャリブレーション中には、次のエラーメッセージや警告メッセージが表示されます。

定量中に未知データタイプがあります
定量でメモリ不足
定量でメモリ解放に失敗しました
ISTD レスポンスが 0 です
0 または負のキャリブレーション曲線スロープ
不正なキャリブレーション曲線
ISTD 化合物がありません
異なるシグナルの ISTD が化合物に使用されました
ISTD 化合物は全レベルでキャリブレーションされていません
キャリブレーション化合物が見つかりません
キャリブレーションピークが見つかりません
キャリブレーション化合物が見つかりません
ISTD アマウントが 0 です
カーブにはさらにキャリブレーションポイントが必要です
アマウントリミット値が正しくありません
ピークタイムウィンドウが重なっています
不正なキャリブレーションポイントがあります
不正なキャリブレーション (キャリブレーションテーブルリストを確認)

キャリブレーション情報の整合性チェックのエラー

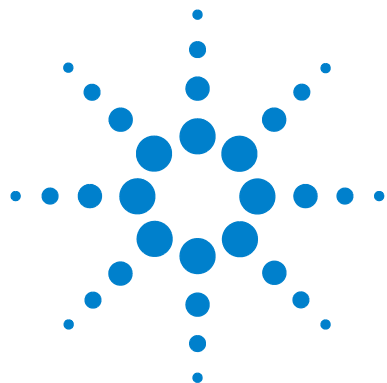
キャリブレーションデータが見つかりません
キャリブレーションデータオブジェクトがありません
キャリブレーションデータにアクセスできません
キャリブレーションデータの初期化に失敗しました
キャリブレーションデータは既に割り当てられています
キャリブレーションデータの解放に失敗しました
キャリブレーションデータにアクセスできません
キャリブレーションデータがありません
キャリブレーションデータが矛盾します
不正なキャリブレーションデータ
化合物にピークがありません
グループに化合物がありません
シグナルにピークがありません
タイムリファレンスグループに化合物がありません
ISTD 化合物がありません
レベルにはキャリブレーションポイントがありません
ピークに化合物がありません
ピークにシグナルがありません
ピークにはキャリブレーションポイントがありません
キャリブレーションポイントにはレベルがありません
キャリブレーションポイントにはピークがありません
化合物名がありません

定量の結果の整合性チェックのエラー

結果が見つかりません
 結果オブジェクトがありません
 結果にアクセスできません
 結果の初期化に失敗しました
 結果はすでに割り当てられています
 結果の解放に失敗しました
 結果にアクセスできません
 結果なし
 結果が矛盾しています
 不正な結果

3 キャリブレーション

エラーメッセージと警告メッセージ



4 ピーク同定

概要	144
用語の定義	146
ピーク同定の原理	148
ピーク同定規則	151
ピーク同定のテクニック	152
絶対リテンションタイムを使ってピークを同定する	153
補正リテンションタイムを使ってピークを同定する	155
相対リテンションタイムを使ってピークを同定する	158
マルチシグナル分析におけるピーク同定	159
同定の競合を解決する	159
シグナル相関: マルチシグナル分析で濃度未知ピークを割り当てる	160
ピークのグループ化	161
エラーメッセージと警告メッセージ	162

この章では、キャリブレーションされたピークを同定する方法について説明します。



概要

ピーク同定では、未知サンプルに含まれている成分を同定します。これは、既知のキャリブレーション用標準サンプルを分析してあらかじめ決定されたクロマトグラフ特性に基づいています。リファレンスクロマトグラムには測定対象のすべての化合物が含まれており、選択され、クロマトグラム例として作業領域に表示されます (図 43 を参照)。

定量を含む分析メソッドでは、これらの成分を同定しておく必要があります。目的の各成分のシグナル特性は、メソッドのキャリブレーションテーブルに保存されます。

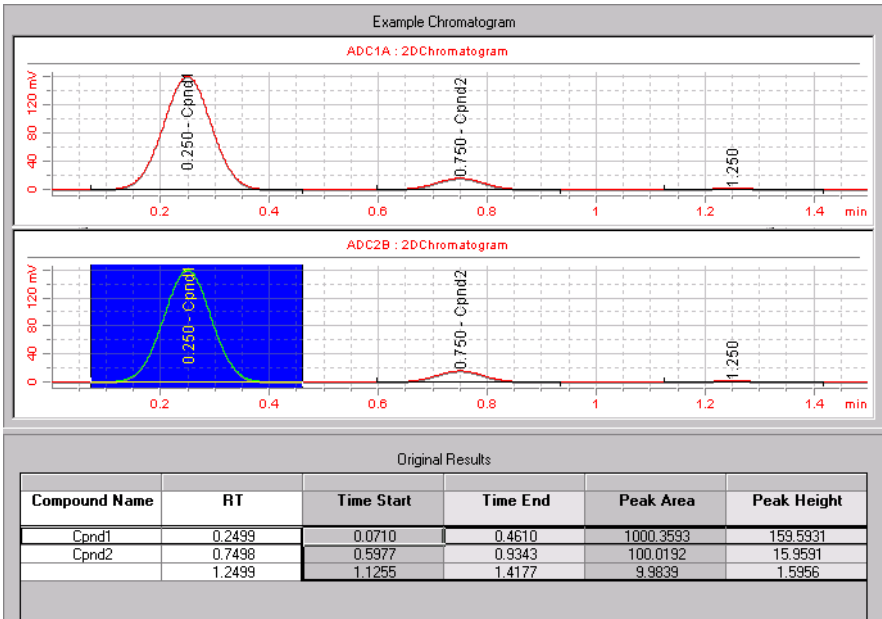


図 43 クロマトグラム例

ピーク同定プロセスとは、シグナル内の各ピークを、同定テーブルに保存されているピークと比較することです。

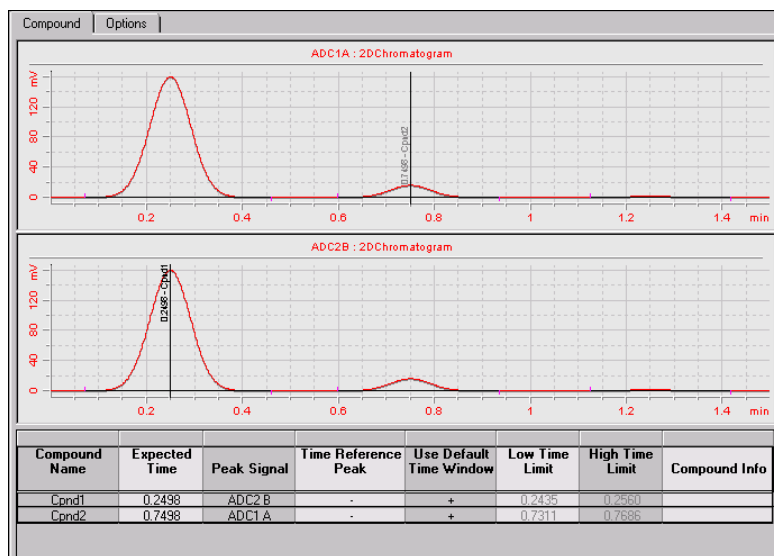


図 44 ピーク ID テーブル

同定テーブルは、クロマトグラムの下にピーク同定作業領域に表示され(図 44 を参照)、同定する成分の予想リテンションタイムが含まれています。同定テーブル内のピークのリテンションタイムに一致するピークには、その成分の属性(名前やレスポンスファクタなど)が示されます。同定テーブル内のどのエントリにも一致しないピークは、同定されていないピークに分類されます。このプロセスは、次のデータによって制御されます。

- 同定テーブル内の、タイムリファレンスピークとして指定されたピークのリテンションタイム
- リファレンスピークに割り振られたリテンションタイムウィンドウ
- 同定テーブル内の、タイムリファレンスピークでないピークのリテンションタイム
- 非リファレンスピークに割り振られたリテンションタイムウィンドウ

用語の定義

ピークおよび化合物

ピークは、シグナル内の積分クロマトグラフの包絡線です。化合物は、1つのピーク、または複数のシグナルや検出器などによる複数のピークで構成されます。

メインピーク

その化合物に複数のピークがある場合は、その中の1つのピーク（通常は最大のピーク）が化合物同定のメインピークに指定されます。その他のピークは、二次ピークに分類されます。

ピーク同定テーブル

ピーク同定テーブルは、分析におけるさまざまな化合物の予想されるリテンションタイムとシグナル識別情報（シグナルの名前または説明）が記載されたデータベースです。

予想されるリテンションタイム

ピークの溶出が予想される時間です。予想されるリテンションタイムは、ピーク同定テーブルに示されるピークのリテンションタイムであり、タイムリファレンスピーク（ある場合）によって決定されるドリフト補正で補正されます。

相対リテンションタイム

相対リテンションタイムは、副次成分を同定するために多くの規定メソッドで指定されます。相対リテンションタイムは、メインリファレンスピークを基準とした相対値が計算されます。

タイムリファレンスピーク

タイムリファレンスピークは、そのリテンションタイムを使ってドリフトを補正するためのピークです。

タイムウィンドウ

タイムウィンドウは、ピークの予想リテンションタイムを含む時間枠です。該当ピークは、このタイムウィンドウ内に現れると予想されます。タイムウィンドウは、ピークの予想リテンションタイムについて非対称にすることができます。

シグナル

シグナルは、分析中に一定の時間間隔で測定された検出器のレスポンスです。複数の測定チャンネルを出力できる検出器（ダイオードアレイ検出器または複数波長検出器など）の場合、各レスポンスは異なるシグナルと見なされます。

シグナル相関

シグナル相関は、特定のタイムウィンドウ内にある異なる検出器シグナルで測定された2つのピークを同じ化合物に割り当てます。シグナル相関がオフの場合、同じリテンションタイムで溶出する異なる検出器シグナルのピークは、異なる化合物として処理されます。

ピーク同定の原理

図 45 に、ピーク同定プロセスの主要なステップを示します。

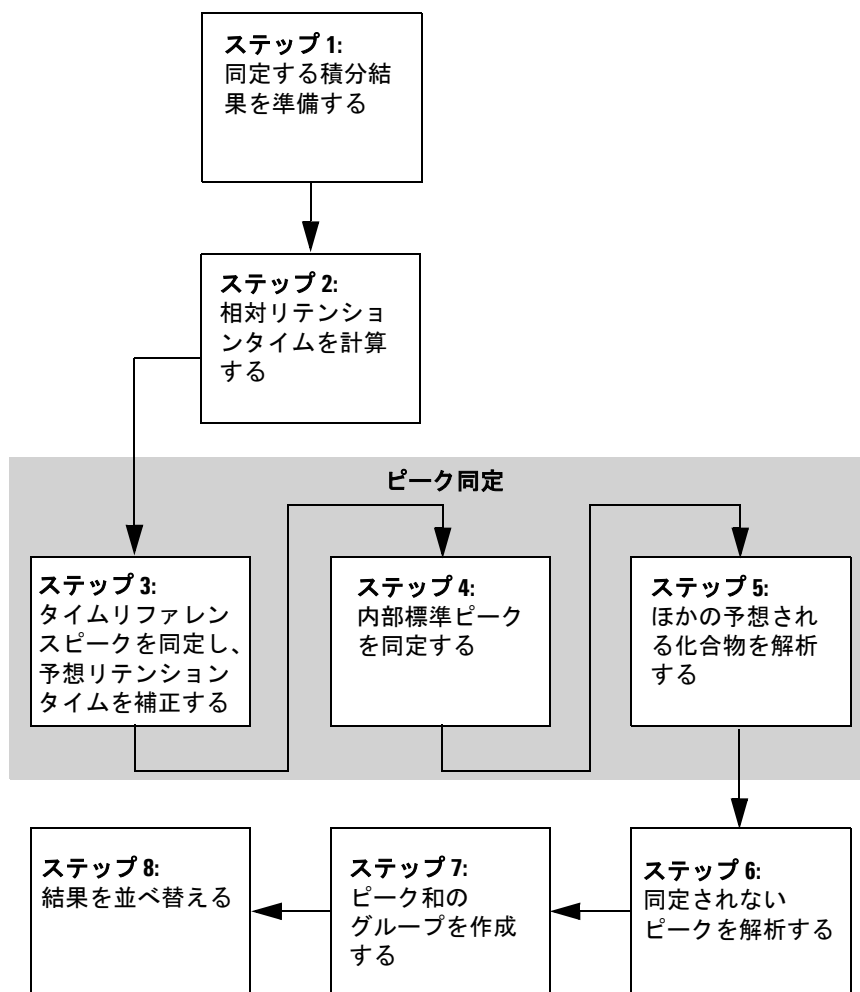


図 45 ピーク同定のフローダイアグラム

ステップ 1: 同定する積分結果を準備する

同定プロセスの最初のステップでは、同定パラメータをキャリブレーション情報から同定結果にコピーして初期化します。

ステップ 2: 相対リテンションタイムを計算する

ステップ 2 では、相対リテンションタイムを計算するためのリファレンスピークが検索され、各ピークの相対リテンションタイムが計算されます。リファレンスピークが見つからない場合は、同定結果に保存された時間が計算に使用されます。

ステップ 3 ~ 5: ピーク同定

ピーク同定のプロセスでは、キャリブレーション情報と積分されたピークから 3 つのパスで化合物を調べます。

最初のパスのステップ 3 では、キャリブレーション情報内のタイムリファレンスピークが結果の中から同定されます。タイムリファレンスピークのドリフトを使用して、ほかのキャリブレーションされたピークの予想リテンションタイムが補正されます。これが各シグナルごとに行われます。

第 2 パスのステップ 4 では、結果の中で内部標準が同定されます。

第 3 パスのステップ 5 では、キャリブレーションデータ内のその他の予想化合物が解析されます。

ピーク同定プロセスは、見つかった予想ピークの情報を測定されたピークにコピーして、それらのピークを、対応する予想化合物とシグナルにリンクします。予想されたが見つからなかったピークに対しては、新しい空のエントリが作成されます。

ステップ 6: 濃度未知ピークを解析する

ステップ 6 では、濃度未知ピークが、同定された既存の化合物にそれぞれ結び付けられます。ただし、濃度未知ピークがタイムウィンドウ内にあり、同じシグナル内でその化合物にほかのピークがないことが条件です。既存の化合物に結び付けることができない濃度未知ピークがある場合は、同じタイムウィンドウ内にある複数のシグナルのピークどうしが、同定されていない化合物として新しくグループ化されます。

ステップ 7: ピーク和のグループを作成する

このステップでは、化合物テーブルからピーク和化合物がスキャンされます。ピーク和化合物の各ピークは、ピーク和の作成対象になっているクロマトグラムのセクションを表します。ピーク和ピークのタイムウィンドウリミット値内のピークが解析され、それらのレスポンスが合計されます。

ステップ 8: 結果を並べ替える

最終ステップでは、測定されたリテンションタイム（利用できない場合は予想リテンションタイム）を基準にピークが並べ替えられます。化合物は、メインピークの順序で並べ替えられます。

ピーク同定規則

ピーク同定プロセスでは、次の規則が適用されます。

- サンプルピークが同定テーブル内の成分ピークの予想ピークタイムウィンドウ内にあり、シグナル識別情報（シグナル名または説明）が同じである場合、そのピークには、その成分の属性が与えられます。
- 予想ピークウィンドウ内に複数のサンプルピークがある場合は、予想リテンションタイムに最も近いピークが、目的の成分として同定されます。
- リファレンスタimeウィンドウまたは内部標準ウィンドウ内に複数のピークがある場合は、ウィンドウ内の最大ピークが、目的の成分として同定されます。
- サンプルピークがどのピークのウィンドウにも入らない場合、そのサンプルピークは、同定されていない成分としてリストされます。

ピーク同定のテクニック

サンプルピークと同定テーブル内のピークを一致させるために、さまざまなテクニックを使用できます。

絶対リテンションタイムを使用する

サンプルピークのリテンションタイムは、同定テーブル内の各成分に指定された予想リテンションタイムと比較されます。

補正リテンションタイムを使用する

成分ピークの予想リテンションタイムは、1つ以上のリファレンスピークの実際のリテンションタイムを使って補正され、これらの補正リテンションタイムを使ってマッチングが行われます。リファレンスピークが同定テーブル内で指定されている必要があります。

相対リテンションタイムを使用する

サンプルピークに対する相対リテンションタイムが計算されます。次に、同定テーブル内の各成分に指定された相対リテンションタイムと比較されます。

絶対リテンションタイムを使ってピークを同定する

このピーク同定プロセスでは、キャリブレーション情報内の各予想化合物に基づいて、対応する化合物を積分結果から検索します。各予想化合物には1つ以上のピークがあります。化合物に複数のピークがある場合は、最初にメインピークが同定され、次に二次ピークが同定されます。

ポジティブ同定の場合は、測定された時間がタイムウィンドウ内にあり、測定されたピークのシグナル識別情報がキャリブレーションされたピークのシグナル識別情報と一致する必要があります。

測定されたピークが検索されるタイムウィンドウは、ピークの予想時間を含む時間間隔です。これは、分析システム内でのドリフトを許容するために使用されます。この時間間隔は、予想ピークタイムについて非対称にすることができます。つまり、予想されたピークタイムがタイムウィンドウの中心にある必要はありません。タイムリファレンスピークが指定されている場合は、補正タイムウィンドウが使用されます(155 ページの「[補正リテンションタイムを使ってピークを同定する](#)」を参照)。

図 46 に、ピーク 2 のリテンションタイムウィンドウを示します。ピーク 2 は、1.809 ～ 2.631 分の間にあり、予想リテンションタイムは 2.22 分です。ピーク 2 のリテンションタイムには、2 つの可能性があります。1 つは 1.85 分で、もう 1 つは 2.33 分です。

- 予想ピークがリファレンスピークでない場合は、予想リテンションタイムの 2.22 分に最も近いピークが選択されます。
- 予想ピークがタイムリファレンスまたは内部標準の場合は、ウィンドウ内の最大ピークが選択されます。

どちらの場合でも、2.33 分のピークが選択されます。ウィンドウ内の 2 つのピークが同じサイズである場合は、ウィンドウの中央に最も近いピークが選択されます。

4 ピーク同定

絶対リテンションタイムを使ってピークを同定する

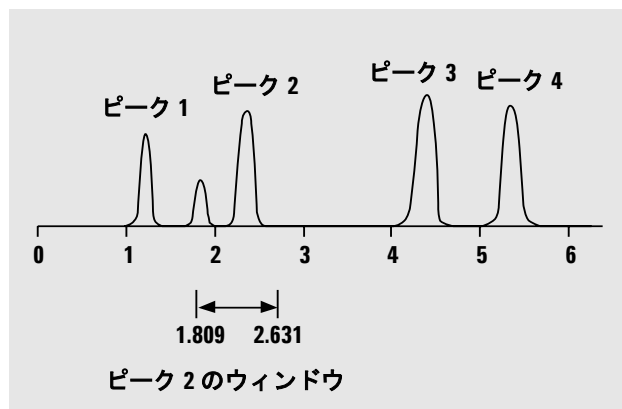


図 46 リテンションタイムウィンドウ

複数の一致

ほとんどの場合、予想ピークのタイムウィンドウおよびシグナル識別情報に一致するピークは 1 つだけです。この場合は、キャリブレーションピーク情報が結果にコピーされ、そのピークが、対応する予想化合物にリンクされます。

予想ピークタイムウィンドウ内に、測定されたピークが複数見つかった場合は、予想時間に最も近いピークが選択されます。

リファレンスタイムウィンドウ (タイムリファレンスまたは内部標準) 内に、測定されたピークが複数見つかった場合は、ウィンドウ内の最大ピークが選択されます。

測定されたピークが複数のピークタイムウィンドウに適合する場合、各ウィンドウに複製が作成され、複製としてマークされます。

最もよく一致するピーク以外のピークと複製ピークは削除され、最もよく一致するピークだけが残されます。

見つからないピーク

測定されたピークが予想ピークタイムウィンドウ内に見つからない場合は、予想ピーク情報がキャリブレーションデータから結果にコピーされ、予想化合物にリンクされて、「見つからない」というフラグが付けられます。

補正リテンションタイムを使ってピークを同定する

絶対リテンションタイムによるピーク同定は、常に信頼できるとは限りません。条件や方法を少し変更するだけでも、各リテンションタイムが変化してしまう可能性があるためです。その結果、ピークがピークマッチングウィンドウの外側に外れてしまい、同定されない可能性があります。

絶対リテンションタイムで起きる不可避の変動を補正するためのテクニックとして、1つまたは複数のリファレンスピークを基準として成分のリテンションタイムを相対的に表現することができます。

リファレンスピークは同定テーブルで同定されます。相対的ピークのマッチングテクニックでは、リファレンスピークのリテンションタイムを使ってピークマッチングウィンドウの位置を変更し、サンプルピークのリテンションタイムシフトを補正します。

リファレンスピークを指定していない、あるいは分析中にリファレンスピークが1つも認識されない場合、絶対リテンションタイムを使用してピークが同定されます。

シングルリファレンスピーク

リファレンスピークのリテンションタイムウィンドウは、そのリテンションタイムを中心に作成されます。このウィンドウ内の最大のピークがリファレンスピークとして同定されます。同定テーブル内のほかのすべてのピークの予想リテンションタイムは、次のように、リファレンスピークの実際のリテンションタイムと予想リテンションタイムの比に比例して補正されます。

$$\text{修正予想ピークタイム} = \text{予想ピークタイム} \times \frac{\text{実リファレンスタイトム}}{\text{予想リファレンスタイトム}}$$

4 ピーク同定

補正リテンションタイムを使ってピークを同定する

複数のリファレンスピーク

シングルリファレンスピークに基づいてリテンションタイムを補正する場合は、予想されるリテンションタイムに対する実際のリテンションタイム片寄りが、分析の進行とともに一定に直線的に変化すると仮定されています。ただし、長い分析では、リテンションタイムが一様に変化しないことがあります。そのような場合は、分析全体で一定間隔に置かれた複数のリファレンスピークを使用すると、よりよい結果を得ることができます。これにより、シグナルが複数のゾーンに分割されます。各ゾーンでは、リテンションタイムの変動が比例的に変化すると見なされますが、変化の割合はゾーンごとに個別に決定されます。

補正には次の式を使用します。

$$\text{修正予想ピークタイム} = b + m \times \text{予想ピークタイム}$$

各用語の意味は次のとおりです。

b は、タイム補正ゾーンのオフセットです。

m は、タイム補正ゾーンのスロープです。

注

複数のリファレンスピークのリテンションタイムが互いに近すぎたり、分析時間全体に分散していない場合は、タイム補正アルゴリズムが失敗することがあります。

マルチシグナルのリテンションタイムの補正

マルチシグナル分析 (159 ページの「[マルチシグナル分析におけるピーク同定](#)」を参照) では、それらのシグナルが同じ検出器または異なる検出器のどちらから得られた場合でも、すべての検出器に対して一律に、または検出器ごとに個別にリテンションタイムを補正できます。

すべての検出器に対する補正

すべての検出器から得られたすべてのシグナルに対して、同じ補正曲線を使って補正が行われます。1 つの検出器から得られたシグナル内の 1 つのリファレンスピークのリテンションタイムシフトによって、すべての検出器のすべてのシグナルのリテンションタイムウィンドウが補正されます。

この方法は、同じ検出特性を持ち (ダイオードアレイ検出器と可変波長検出器など)、同じカラムから溶出する対象化合物を検出する複数の検出器を使用する分析に便利です。

各検出器ごとの補正

1 つの検出器の各シグナルごとに異なるタイム補正曲線が使用されます。1 つの検出器から得られたシグナル内の 1 つのリファレンスピークのリテンションタイムシフトによって、その検出器のシグナルのリテンションタイムウィンドウだけが補正されます。

この方法は、分岐したカラムによる分析の場合に重要です。分岐したカラムによる分析は、異なる検出特性を持つ検出器 (ダイオードアレイ検出器と質量分析検出器など) を使用する分析です。

4 ピーク同定

相対リテンションタイムを使ってピークを同定する

相対リテンションタイムを使ってピークを同定する

多くの規定メソッドでは、副次成分、既知の不純物、または分解生成物を同定するために相対リテンションタイムを使用するように指定しています。相対リテンションタイムは安定したパラメータで、メインリファレンスピークのリテンションタイムを基準にして次の式で計算されます。

$$RRT_i = (k'_i + 1)/(k'_{ref} + 1) = (RT_i)/(RT_{ref})$$

各用語の意味は次のとおりです。

RRT_i は、成分の相対リテンションタイムです。

k'_i は、成分の保持容量ファクタです。

k'_{ref} は、リファレンスの保持容量ファクタです。

RT_i は、成分のリテンションタイムです。

RT_{ref} は、リファレンスのリテンションタイムです。

ピーク同定プロセスで相対リテンションタイムを使用する場合は、キャリブレーションデータ内の予想リテンションタイムが予想相対リテンションタイムで置き換えられます。ピーク同定プロセスが開始される前に、相対リテンションタイムの計算に使用されるメインリファレンスピークが同定され、次に積分結果のすべてのリテンションタイムが相対リテンションタイムに変換されます。その後、ピーク同定プロセスは、絶対リテンションタイムでやったのと同じ方法で実行されます (153 ページの「絶対リテンションタイムを使ってピークを同定する」を参照)。

マルチシグナル分析におけるピーク同定

ピーク同定は、任意の数のキャリブレーションされたシグナルおよび測定されたシグナルを対象にすることができます。キャリブレーションされた化合物はそれぞれ 1 つ以上のピークを持ち、必ずしもそうではないが通常、それらのピークは異なるシグナルに含まれます。1 つのシグナル内にあるピークの 1 つ (通常は最大のピーク) がターゲット、つまりメインピークに指定されます。他のシグナルにあるその他のピークは、二次ピークに指定されます。

ピーク同定はシグナルを区別しますが、検出器は区別しません。つまり、異なる検出器から得られたシグナルも、同じ検出器から得られた異なるシグナルとまったく同じように処理されます。

同定の競合を解決する

ピーク同定プロセスで、予想ピークタイムウィンドウ内に複数の測定されたピークが見つかった場合は、最もよく一致するピークが採用され (154 ページの「[複数の一致](#)」を参照)、それ以外のピークは取り消しされます。

同様に、ピーク同定プロセスで、測定されたピークが 2 つ以上の予想ピークタイムウィンドウに適合して、各ウィンドウごとの分身は、分身ピークの 1 つ (最もよく一致するピーク) だけが使用され、その他のピークは取り消しされます。

このように、最もよく一致するピークだけが結果に残ります。

4 ピーク同定

シグナル相関：マルチシグナル分析で濃度未知ピークを割り当てる

シグナル相関：マルチシグナル分析で濃度未知ピークを割り当てる

ピーク同定プロセスの最後で、結果には、キャリブレーション情報内の各ピークごとに 1 つのエントリが含まれています。これらのピークは、対応する予想化合物とシグナルにリンクされます。

次にシグナル相関プロセスによって、0.03 分のシグナル相関ウィンドウ内で、測定された濃度未知ピークと既知の化合物の一致が試みられます。シグナル相関は、次のように行われます。

- 1 相関ウィンドウ内で近接するピークがほかのシグナルにある場合、濃度未知ピークはそれらに関連付けられます。
- 2 近接するピークが既知のピークの場合、濃度未知ピークはその既知の化合物にリンクされます。
- 3 近接するピークが濃度未知ピークの場合は、それらのピークが関連付けられ、すべてのピークが処理されるまでシグナル相関プロセスが継続されます。
- 4 ピークの関連付けに濃度未知ピークだけが含まれる場合は、新しい不明な化合物が結果に追加され、ピークはその不明な化合物にリンクされます。

シグナル相関プロセスの最後には、測定されたピークがそれぞれ、既知または不明な化合物に関連付けられます。

シグナル相関は、ピーク同定とは独立しています。キャリブレーション情報に予想ピークがない場合でも、シグナル相関を行うことができます。

ピークのグループ化

ピークのグループ化機能は、指定された時間範囲内のすべてのピークの総レスポンスを計算します。時間範囲は、連続的（たとえば、4～6分）でも、非連続的（たとえば、1～3分と6～8分）でもかまいません。ピークグループは、リファレンスピークのレスポンスファクタを使って定量されます。

注

タイムリファレンスピークを使用して、ピークグループに対するリテンションタイム補正値を行うことはできません。

エラーメッセージと警告メッセージ

ピーク同定中には、次のエラーメッセージや警告メッセージが表示されます。

エラーおよび警告

定量中に未知データタイプがあります

定量でメモリ不足

定量でメモリ解放に失敗しました

キャリブレーション化合物が見つかりません

キャリブレーションピークが見つかりません

キャリブレーション化合物が見つかりません

タイムリファレンスピークが見つかりません

ISTD 化合物が見つかりません

無効な時間補正曲線です

ピーク同定は、オーバーラップしたタイムウィンドウによって矛盾しています

キャリブレーション化合物の溶出順序が変わっているかもしれません

不正なキャリブレーション (キャリブレーションテーブルリストを確認)

キャリブレーションの警告 (キャリブレーションテーブルリストを確認)

キャリブレーション情報の一貫性チェックのエラー

キャリブレーションデータが見つかりません
キャリブレーションデータオブジェクトがありません
キャリブレーションデータにアクセスできません
キャリブレーションデータの初期化に失敗しました
キャリブレーションデータは既に割り当てられています
キャリブレーションデータの解放に失敗しました
キャリブレーションデータにアクセスできません
キャリブレーションデータがありません
キャリブレーションデータが矛盾します
不正なキャリブレーションデータ
化合物にピークがありません
グループに化合物がありません
シグナルにピークがありません
タイムリファレンスグループに化合物がありません
ISTD 化合物がありません
レベルにはキャリブレーションポイントがありません
ピークに化合物がありません
ピークにシグナルがありません
ピークにはキャリブレーションポイントがありません
キャリブレーションポイントにはレベルがありません
キャリブレーションポイントにはピークがありません
化合物名がありません

4 ピーク同定

エラーメッセージと警告メッセージ

定量の結果の一貫性チェックのエラー

結果が見つかりません

結果オブジェクトがありません

結果にアクセスできません

結果の初期化に失敗しました

結果はすでに割り当てられています

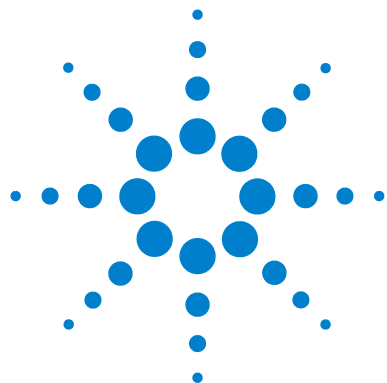
結果の解放に失敗しました

結果にアクセスできません

結果なし

結果が矛盾しています

不正な結果



5 定量

概要	166
用語の定義	167
定量の原理	168
定量の計算	171
キャリブレーションを含まない計算方法	172
レスポンスファクタ	173
補正係数	174
キャリブレーションを含む計算方法	176
キャリブレーションされていない化合物と同定されていないピークの定量	182
化合物グループの定量	184
ピークグループの定量	184
複数シグナルの定量	184
エラーメッセージと警告メッセージ	185

この章では、ピークを定量する方法、および定量に使用される計算について説明します。



概要

ピークを積分して同定した後の分析ステップは、定量です。定量では、レスポンス（ピークの面積または高さ）を使用して、サンプル内の化合物の濃度を調べます。

定量分析には多数のステップがありますが、要約すると次のようになります。

- 分析する化合物を特定する。
- この化合物を含むサンプルを分析するメソッドを確定する。
- 既知の濃度の化合物を含むサンプルを分析して、その濃度に対するレスポンスを得る。
- または、検出器のレスポンスに直線性がない場合、目的の化合物を異なる濃度で含む複数のサンプルを分析する。このプロセスは、**マルチレベルキャリブレーション**と呼ばれます。
- 未知濃度化合物を含むサンプルを分析して、その濃度に対応するレスポンスを得る。
- 未知濃度のレスポンスと既知濃度のレスポンスを比較して、化合物の量を決定する。

未知サンプルのレスポンスと既知サンプルのレスポンスを正しく比較するには、データを理想的な条件の下で取得および処理する必要があります。

用語の定義

レスポンス レスポンスは、検出器によって測定されるシグナルの大きさです。レスポンスは、シグナルの最大強度での高さ、またはベースラインより上にあるシグナルの面積のいずれかとして測定されます。

レスポンスファクタ レスポンスファクタは、対象化合物の濃度に対するレスポンスの比率（高さまたは面積としてのシグナルの大きさ）です。

$$\text{レスポンスファクタ} = \text{レスポンス} / \text{アマウント}$$

面積パーセントおよび高さパーセント 面積パーセント（面積%）は、その分析で検出された全ピークの合計面積に対する、個々のピークの面積の割合です。

高さパーセント（高さ%）は、その分析で検出された全ピークの合計高さに対する、個々のピークの高さの割合です。

ESTDESTD（外部標準） 定量は、未知の対象のレスポンスを、同じ条件で分析された 1 つ以上のキャリブレーション用標準サンプルのレスポンスと比較する、基本的な定量手順です。

補正 % 補正 % は、アマウントの計算において、レスポンスファクタを適用してから、各ピークの結果を分析中のすべてのピークのトータルアマウントに対する割合として計算します。

ISTDISTD（内部標準） 定量メソッドでは、すべてのサンプルと標準に既知量の成分が追加されます。この成分は、検出器のレスポンスの変化などを補正するためのノーマライズファクタとして使用されます。

定量の原理

図 47 に、定量プロセスの主要なステップを示します。

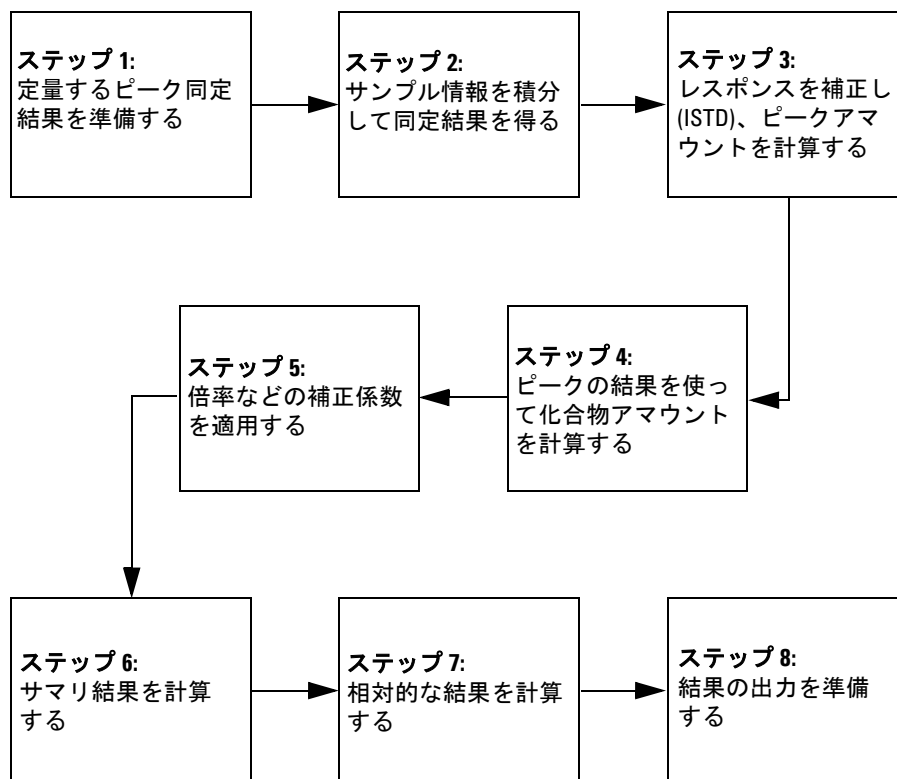


図 47 定量のフローダイアグラム

ステップ 1: 定量するピーク同定結果を準備する

定量プロセスの最初のステップでは、必須パラメータ（計算ベース、計算のタイプなど）をキャリブレーション情報から定量の結果にコピーします。

ステップ 2: サンプル情報を積分して同定結果を得る

定量プロセスのステップ 2 では、サンプル情報が積分されてピーク同定プロセスの結果になります。

ステップ 3: レスポンスを補正し (ISTD)、ピークアmountを計算する

ステップ 3 は 2 つの部分からなります。最初の部分では、各ピークレスポンスが、関連する内部標準レスポンスへのリファレンスによって補正されます。2 番目の部分では、補正レスポンスからピークアmountが計算されます。

最初に、シグナルから ISTD リファレンスピークが検索されます。このシグナル内に ISTD リファレンスピークが見つからない場合は、ISTD リファレンス化合物のメインピークを使って補正が行われます。

次に、各ピークのアmountが計算されます。この計算は、ピークのレスポンス (高さまたは面積) および対応するキャリブレーション曲線をサンプル情報として、これらに基づいて行われます。

最初に濃度未知ピークのピークアmountが計算されます。定量パラメータは、濃度未知ピークの計算に固定レスポンスファクタを使用するか、既知のピークのファクタを使用するか、何もファクタを使用しないかを指定します。

通常、キャリブレーション曲線からピークに固有のパラメータが得られます。ただし、別の化合物やピークのキャリブレーションデータを使用したり、固定ファクタを使用することができません。

ステップ 4: ピークの結果を使って化合物アmountを計算する

ステップ 4 では、メインピークの結果から化合物アmountが計算されます。

ステップ 5: 補正係数を適用する

ステップ 5 では、計算されたピークと化合物のアmountに基づいて、サンプルデータの関連するすべての補正係数 (倍率、希釈率、サンプルアmount計算など) を適用します。

ステップ 6: サマリ結果を計算する

ステップ 6 では、補正係数に基づいてサマリ結果 (面積、高さ、アマウント合計など) が計算されます。ISTD 化合物はこの計算に含まれません。

ステップ 7: 相対的な結果を計算する

ステップ 7 では、ピークレスポンス (面積または高さ)、化合物アマウント、およびステップ 6 のサマリ結果に基づいて、相対的な結果 (面積 %、高さ %、補正 %) が計算されます。ISTD 化合物の場合、結果は常に 0 です。

ステップ 8: 結果の出力を準備する

最後のステップでは、アマウントの結果をサンプルアマウントでスケールリングすることによって、ESTD% と ISTD% の結果の出力が準備されます。

定量の計算

定量の計算では、ピークの測定レスポンスを受け取り、それらを化合物アmountに変換します。混合物に含まれる各成分の濃度を決定するために、次の計算方法を利用できます。

- 面積または高さのパーセント (面積 % または高さ %)
- 補正 (補正 %)
- 外部標準 (ESTD)
- ESTD%
- 内部標準 (ISTD)
- ISTD%

未知サンプルに含まれる化合物の濃度の決定に使用される計算は、定量タイプによって異なります。各計算方法は、ピーク面積またはピーク高さのどちらかを使って計算を行い、それぞれ異なるタイプのレポートを生成します。計算とレポートは互いに独立しています。

ESTD のキャリブレーションおよび定量の計算は、ピークの測定された面積または高さに基づいて行われます。ISTD のキャリブレーションおよび定量の計算は、相対レスポンスと相対アmountに基づいて行われます (173 ページの [図 48](#) を参照)。面積 %、高さ %、ESTD (または ISTD)、および ESTD% (または ISTD%) は並行して計算されます。

注

同じキャリブレーションデータを使用して、ESTD と ISTD を計算することはできません。

補正 % の結果は、メソッド (キャリブレーション) タイプに応じて、ESTD または ISTD のどちらかの結果に基づきます。

化合物は、次の 3 つのメソッドを使って定量できます。

- 化合物固有のキャリブレーションデータを使用する。
- 各ピークに固定レスポンスファクタを適用する (手動キャリブレーション)。
- 間接的に別の化合物のレスポンスファクタを使用する。

定量計算をしない化合物を指定することもできます。その場合、それらの化合物には、アmount 0 が与えられます。

キャリブレーションを含まない計算方法

キャリブレーションを含まない計算方法は、キャリブレーションテーブルを必要としません。

レスポンス %

レスポンス % の計算方法 (面積 % と高さ %) は、各ピークのレスポンス (面積または高さ) を分析内のすべてのピークの総レスポンスに対する割合 (%) としてレポートします。レスポンス % の計算は、事前のキャリブレーションを必要とせず、注入されたサンプルのアマウントに依存しません (検出器の直線範囲内で)。レスポンスファクタは使用されません。すべての成分が検出器内で等しく応答して溶出されている場合、レスポンス % の計算は、成分の相対量を比較的正確に表します。

レスポンス % の計算は、定性的な結果に注目する場合や、ほかのキャリブレーション手順に必要なキャリブレーションテーブルを作成するための情報を生成する場合に使用されます。

レスポンスファクタ

レスポンスファクタは、注入されたアmountに対する成分のレスポンスの比として定義されます。

$$RF = \text{レスポンス} / \text{アmount}$$

ここで、「レスポンス」はピークの面積または高さです。

この定義を図示すると、アmountを独立変数(x)とし、レスポンスを従属変数(y)とするキャリブレーション曲線に対応します。

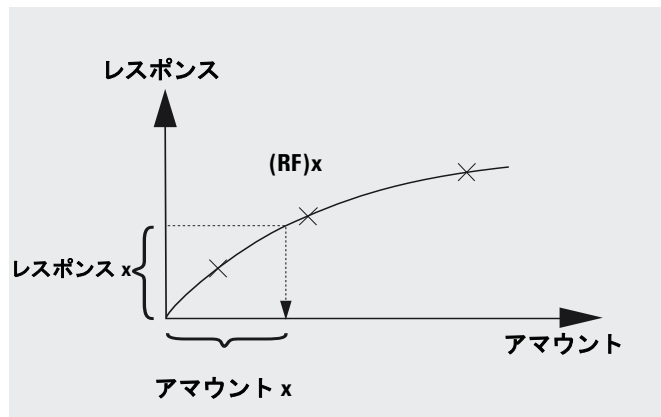


図 48 レスポンスファクタ

原点から点(アmount, レスポンス)までの曲線の傾きがレスポンスファクタです。この値は、キャリブレーションファクタとも呼ばれます。

補正係数

定量計算は、**倍率**および**サンプルアmount**という 2 つの補正係数を使用します。これらの係数は、濃度、サンプル希釈率、およびサンプルアmountの変動を補正したり、単位を変換するために、キャリブレーション手順の中で使用されます。

倍率

倍率 (乗数) は、各計算式で各成分の結果を乗算するために使用されます。倍率は、アmountを表す単位の変換にも使用されます。

倍率は、**アmount乗数**、最大 5 つの**サンプル乗数**、**希釈率ファクタ**、および最大 5 つの**サンプル除数**の関数です。

既知の化合物に使用される倍率は、次のとおりです。

$$\text{乗数} = \text{アmount乗数} \times \text{サンプル乗数} \times \text{希釈率} / \text{サンプル除数}$$

不明な化合物の場合は、上の式の「アmount乗数」を「不明なピーク乗数」で置き換えます。

アmount乗数

アmount乗数は、各計算式で個別の成分の結果を乗算するために使用されます。

サンプル乗数

サンプル乗数は、すべてのユーザ定義乗数の組み合わせです。

$$\text{サンプル乗数} = \text{サンプル乗数1} \times \text{サンプル乗数2} \times \dots$$

定数の乗算ファクタを使用する必要がある場合は、任意の目的でサンプル乗数を使用できます。

希釈率ファクタ

希釈率ファクタは、レポートの出力前にすべての計算結果に乘算される数値です。結果のスケールを変更したり、分析前の精査中にサンプルの組成の変化を補正するために、希釈率ファクタを使用できます。

サンプル除数

サンプル除数は、すべてのユーザ定義除数の組み合わせです。

$$\text{サンプル除数} = \text{サンプル除数1} \times \text{サンプル除数2} \times \dots$$

定数の除算ファクタを使用する必要がある場合は、任意の目的でサンプル除数を使用できます。

サンプルアマウント

ESTD% または ISTD% の計算が選択された場合、ESTD レポートと ISTD レポートには、絶対値ではなく相対値が表示されます。つまり、各成分のアマウントは、サンプルアマウントに対する割合 (%) として表されます。ESTD% や ISTD% の計算では、分析される成分の絶対アマウントを特定の値で除算して相対値に変換するために、サンプルアマウントが使用されます。

キャリブレーションを含む計算方法

外部標準 (ESTD)、補正 (Norm%)、および内部標準 (ISTD) の計算方法にはレスポンスファクタが必要なので、キャリブレーションテーブルが使用されます。キャリブレーションテーブルは、選択された方法で選択された単位にレスポンスを変換することを指定します。

ESTD の計算

ESTD の方法は、定量の基本であり、キャリブレーションサンプルと未知サンプルの両方が同じ条件で分析されます。未知サンプルの結果をキャリブレーション標準サンプルの結果と比較して、未知サンプルに含まれる各成分の量を計算します。

ISTD の方法とは異なり (184 ページの「[化合物グループの定量](#)」も参照)、ESTD の方法では、絶対レスポンスファクタを使用します。レスポンスファクタは、キャリブレーションから取得されて、保存されます。後続のサンプル分析では、これらのレスポンスファクタを測定されたサンプルアmountに適用することで、成分アmountが計算されます。この計算で注意することは、各分析についてサンプルの前処理およびサンプル注入量が再現可能でなければならないことです。これは、サンプルに、試料調製や注入量における変動を補正するための標準がないからです。

ESTD レポートの場合、未知サンプル内の特定の化合物のアmountは、2 ステップで計算されます。

- 1 この化合物のキャリブレーションポイントを通る曲線の式が、指定されたキャリブレーション曲線近似を使って計算されます。
- 2 未知サンプル内の化合物のアmountが、下の式を使って計算されます。このアmountは、レポートに表示されたり、倍率、希釈率ファクタ、またはサンプルアmountの値を求める追加の計算で使用されます。

成分 x のアマウントの計算には、次の式が使用されます。

$$\text{アマウント}_x = (\text{レスポンス}_x / \text{レスポンスファクタ}_x) \times \text{除数}$$

各用語の意味は次のとおりです。

レスポンス_x は、成分 x のレスポンス (面積または高さ) です。

RF_x は、成分 x のレスポンスファクタです。シングルレベルキャリブレーションの場合は、 $RF_x = \text{レスポンス}_x / \text{アマウント}_x$ で計算されます。マルチレベルキャリブレーションの場合は、キャリブレーション曲線に基づいて評価されます (167 ページの「[レスポンスファクタ](#)」を参照)。

乗数は、アマウント乗数、サンプル乗数、希釈率ファクタ、およびサンプル除数の組み合わせです (174 ページの「[倍率](#)」を参照)。

ISTD の計算

ISTD の方法は、ESTD メソッドの欠点を取り除くために、既知量の成分を 1 つ以上追加して、これらをノーマライズファクタとして利用します。これらの成分 ([内部標準](#)) は、同量ずつ、キャリブレーションサンプルと未知サンプルの両方に追加されます。

ソフトウェアは、メソッドに保存されている前のキャリブレーションから得られた該当するレスポンスファクタを受け取ります。分析によるピークの面積または高さ、および内部標準サンプル濃度を使用して、成分濃度が計算されます。

内部標準として使用される化合物は、キャリブレーションされた化合物と化学的特性が類似してリテンションタイムも近接しているが、クロマトグラフ上では識別して同定する必要があります。

表 8 ISDS の方法

利点	欠点
サンプルサイズの変動による影響を受けにくい。	すべてのサンプルに内部標準を追加する必要がある。

表 8 ISTD の方法

利点	欠点
装置ドリフトは内部標準によって補正される。	
ISTD と未知サンプルの化学的特性が似ている場合は、試料調製の影響を最小限に抑えることができる。	

直線性を持たないキャリブレーションに対して ISTD の方法を使用する場合は、計算原理に由来する誤差が系統誤差を引き起こさないように注意する必要があります。マルチレベルキャリブレーションでは、化合物のキャリブレーション曲線がに直線性がない場合、ISTD 化合物のアマウントを一定 (つまり、すべてのレベルで同量) に保つ必要があります。さらに、キャリブレーション曲線にオフセットを付けてはなりません。

内部標準分析では、対象の化合物の量と、対応する内部標準化合物の量を 2 つのピークのレスポンス比によって関連付けます。

2 回分析の ISTD キャリブレーションでは、未知サンプル内の特定の化合物の補正アマウント比が、次のように計算されます。

分析 1: キャリブレーション

- 1 キャリブレーションテーブル内の特定のピークの各レベルにおいて、相対アマウント (Rel. Amount_x) および相対レスポンス (Rel. Response_x) を計算することで、キャリブレーションポイントが構築されます。

$$Rel. Response = \frac{Response_x}{Response_{ISTD}}$$

ここで、 $Response_x$ および $Response_{ISTD}$ は、サンプルおよび内部標準のレスポンス (面積または高さ) です。

$$相対アマウント = \frac{アマウント_x}{アマウント_{ISTD}}$$

キャリブレーションポイントを通る曲線の式が、指定されたキャリブレーション曲線近似を使って計算されます。シングルレベルキャリブレーションの場合は、次の式で相対レスポンスファクタ (RRF_x) を評価できます。

$$RRF_x = \frac{\text{相対レスポンス}_x}{\text{相対アmount}_x} = \frac{\text{レスポンス}_x / \text{レスポンス}_{ISTD}}{\text{アmount}_x / \text{アmount}_{ISTD}}$$

マルチレベルキャリブレーションの場合、相対レスポンスファクタはレスポンス比の関数であり、キャリブレーション曲線から評価されます。

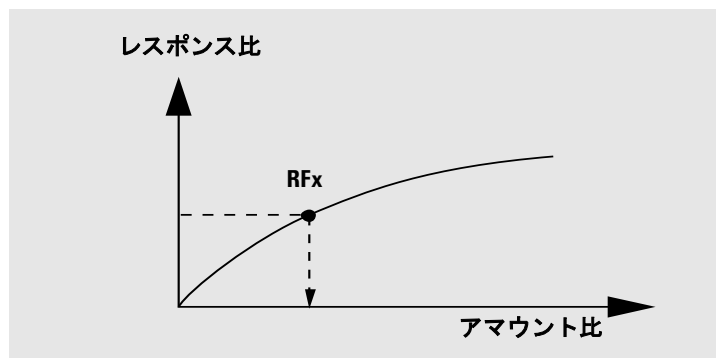


図 49 アmount比

分析 2: 未知サンプル

- 1 未知サンプル内の化合物のレスポンスを、未知サンプル内の対応する内部標準のレスポンスで割ることによって、不明な化合物の相対レスポンスを求めます。
- 2 未知サンプルの相対アmountは、上のステップ 2 で得られた曲線近似式とサンプル内の ISTD の実測量を使って計算されます。

$$\text{アmount}_x = \frac{\text{相対レスポンス}_x}{RRF_x} \times \text{乗数}$$

各用語の意味は次のとおりです。

相対レスポンス_x は、内部標準のレスポンスに対して相対的な成分 x のレスポンス (面積または高さ) です。

RRF_x は、成分 x の相対レスポンスファクタです。

乗数は、アマウント乗数、サンプル乗数、希釈率ファクタ、およびサンプル除数の組み合わせです (174 ページの「[倍率](#)」を参照)。

内部標準のレスポンスは、目的のピークのレスポンスと同じシグナルから取得されます。同じシグナルに内部標準のピークがない場合は、内部標準のメインピークが使用されます。

キャリブレーションされていない化合物に対しては、ISTD リファレンス化合物または固定 ISTD レスポンスを指定できます。キャリブレーションされていない化合物の ISTD は、キャリブレーションされた化合物の ISTD と同じ方法で使用されます (177 ページの「[ISTD の計算](#)」を参照)。

キャリブレーションされた化合物の一部が ISTD リファレンスなしで定量される場合は、混合 ISTD/ESTD メソッドとして、通常の ESTD 結果が計算されます。

ESTD% および ISTD%

ESTD% と ISTD% の計算は同じです。サンプルアマウントが 0 ではない場合、成分 x の相対アマウント (%) は、次の式で計算されます。

$$\text{アマウント\%} = \frac{\text{化合物アマウント}}{\text{サンプルアマウント}} \times 100$$

各用語の意味は次のとおりです。

化合物アマウントは、ESTD メソッドまたは ISTD メソッドのどちらかで計算されたアマウントです。

サンプルアマウントは、指定されたサンプルのアマウントです。サンプルアマウントが 0 の場合は、ESTD または ISTD が計算されます。

補正 % の計算

補正 % レポートは ESTD レポートとほぼ同じ方法で計算されますが、化合物の絶対アmountの代わりに相対アmountを計算するステップが追加されます。

補正 % の結果には、面積 % および高さ % の結果と同じ欠点があります (172 ページの「レスポンス %」を参照)。つまり、合計ピーク面積に影響を及ぼすような変化があると、各ピークの濃度計算も影響を受けます。ノーマライズレポートは、対象のすべての成分が溶出および積分されている場合にのみ使用してください。選択したピークをノーマライズレポートから削除すると、サンプルのレポート結果が変化します。

成分 x の補正 % の計算には、次の式が使用されます。

$$\text{補正\%} = \frac{\text{アmount}_x}{\sum \text{アmount}} \times 100$$

すべての化合物および各シグナルの化合物に対するアmountの合計が計算されます。

すべての化合物に対する成分 x の補正 % は、化合物のメインピークが現れるシグナルとは無関係に、次の式で計算されます。

$$\text{補正\%}_{\text{全体}} = \frac{\text{アmount}_x}{\sum \text{アmount}_{\text{全体}}} \times 100$$

特定のシグナルでの成分 x の補正 % は、次のように各シグナルで結果の合計を 100% にノーマライズすることで計算されます。

$$\text{補正\%}_{\text{シグナル}} = \frac{\text{アmount}_x}{\sum \text{アmount}_{\text{シグナル}}} \times 100$$

アmountは、ESTD または ISTD のどちらかの方法を使って計算されます。ESTD (または ISTD) の結果と補正 % の結果の両方が分析結果に保存されます。

キャリブレーションされていない化合物と同定されていない ピークの定量

キャリブレーションされていない化合物や同定されていないピークは、固定レスポンスファクタを使用するか、キャリブレーションされた化合物の 1 つのキャリブレーションデータを使ってキャリブレーションされます。また、定量されないままに残すこともあります。固定レスポンスファクタまたはキャリブレーションされた化合物データを使用する定量は、各シグナルに固有です。後者の場合に、キャリブレーションされた化合物が ISTD メソッドで定量されると、同定されていないピークに対して、キャリブレーションされた化合物と同じ方法で ISTD が使用されます。

固定レスポンスファクタを使用する定量

ESTD の計算

固定レスポンスファクタを使った定量に対する ESTD の計算は、次の式で行われます。

$$\text{アマウント}_{Unk} = \text{レスポンス}_{Unk} \times \text{乗数} / RF_{Unk}$$

各用語の意味は次のとおりです。

レスポンス_{Unk} は、同定されていないピークの高さまたは面積です。

乗数 は、174 ページの「[倍率](#)」で説明されている乗数です。

RF_{Unk} は、認識されていないピークを含むシグナルの固定レスポンスファクタです。

固定レスポンスファクタ RF_{Unk} は、複数シグナル分析の各シグナルごとに個別に設定できます。

ISTD の計算

濃度未知ピークに対する ISTD リファレンスとして、1 つの内部標準を同定できます。この場合、レスポンス比は、内部標準を参照して計算されます。次に、固定レスポンスファクタを使用して、レスポンス比をアマウント比に補正できます。さらに、ISTD アマウントを使用して、アマウント比が化合物アマウントにスケールリングされます。

$$\text{アマウント}_{Unk} = \text{レスポンス比}_{Unk} \times \text{アマウント}_{ISTD} \times \text{乗数} / RF_{Unk}$$

各用語の意味は次のとおりです。

レスポンス比_{Unk} は、内部標準に対して相対的な、同定されていないピークの高さまたは面積です。

乗数は、174 ページの「[倍率](#)」で説明されている乗数です。

RF_{Unk} は、認識されていないピークを含むシグナルの固定レスポンスファクタです。

キャリブレーションされた化合物を使用する間接定量

シグナル内の同定されていないピークを定量するために、キャリブレーションされた化合物のキャリブレーションデータが使用される場合、キャリブレーションされた化合物は、キャリブレーションユーザインタフェースで同定されます。指定された化合物は、シグナル内のすべての同定されていないピークに使用されます。計算は、キャリブレーションされた化合物と同じです (176 ページの「[ESTD の計算](#)」および 177 ページの「[ISTD の計算](#)」を参照)。

リファレンスピークがない場合は、同定されていないピークのアマウントが 0 になります。

濃度未知ピークに対して計算されたアマウントは、キャリブレーションされた化合物と同じ方法で、キャリブレーションされていない化合物のアマウントに転送されます。同定されていないピークの場合は、常にメインピークのアマウントが使用されます。

化合物グループの定量

ESTD と ISTD の計算は、個別の化合物のキャリブレーションデータに基づきます。計算されたグループの面積、高さ、およびアmountはそれぞれ、個別の化合物の面積、高さ、およびアmountの合計です。

ピークグループの定量

定量プロセスは、キャリブレーションされた化合物と同じ方法でピークグループ (161 ページの「[ピークのグループ化](#)」を参照) を処理します。ピークグループはキャリブレーション曲線を持つことができ、ピークグループアmountは化合物アmountと同じ方法で計算されます。

複数シグナルの定量

定量の計算は、化合物のメインピーク (メインシグナル) のアmountに基づきます。

エラーメッセージと警告メッセージ

定量中には、次のエラーメッセージや警告メッセージが表示されます。

エラーおよび警告

定量中に未知データタイプがあります

定量でメモリ不足

定量でメモリ解放に失敗しました

ISTD レスポンスが 0 です

ISTD 化合物がありません

異なるシグナルの ISTD が化合物に使用されました

キャリブレーション化合物が見つかりません

キャリブレーションピークが見つかりません

キャリブレーション化合物が見つかりません

タイムリファレンスピークが見つかりません

ISTD 化合物が見つかりません

修飾子のリミット値を超えました

アマウントのリミット値を超えました

ISTD アマウントが 0 です

無効な時間補正曲線です

サンプルアマウントが 0 です絶対アマウントを計算しました

ピーク同定は、オーバーラップしたタイムウィンドウによって矛盾しています

キャリブレーション化合物の溶出順序が変わっているかもしれません

不正なキャリブレーション (キャリブレーションテーブルリストを確認)

キャリブレーションの警告 (キャリブレーションテーブルリストを確認)

キャリブレーション情報の一貫性チェックのエラー

キャリブレーションデータがみつかりません

キャリブレーションデータオブジェクトがありません

キャリブレーションデータにアクセスできません

キャリブレーションデータの初期化に失敗しました

キャリブレーションデータは既に割り当てられています

キャリブレーションデータの解放に失敗しました

キャリブレーションデータにアクセスできません

キャリブレーションデータがありません

キャリブレーションデータが矛盾します

不正なキャリブレーションデータ

化合物にピークがありません

グループに化合物がありません

シグナルにピークがありません

タイムリファレンスグループに化合物がありません

ISTD 化合物がありません

レベルにはキャリブレーションポイントがありません

ピークに化合物がありません

ピークにシグナルがありません

ピークにはキャリブレーションポイントがありません

キャリブレーションポイントにはレベルがありません

キャリブレーションポイントにはピークがありません

化合物名がありません

定量の結果の一貫性チェックのエラー

結果が見つかりません

結果オブジェクトがありません

結果にアクセスできません

結果の初期化に失敗しました

結果はすでに割り当てられています

結果の解放に失敗しました

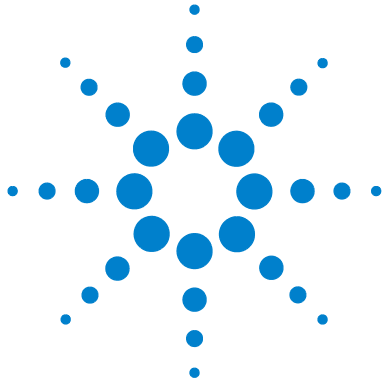
結果にアクセスできません

結果なし

結果が矛盾しています

5 定量

エラーメッセージと警告メッセージ



6

カスタム電卓の演算子と関数

算術演算子	190
一般関数	191
統計関数	201
三角関数	203
論理演算子	205
定数	207

セリティカスタム電卓には、結果に対する計算をカスタマイズするために、さまざまな算術演算子と関数が用意されています。この章では、利用できる関数の概要を説明します。詳細については、セリティのオンラインヘルプを参照してください。



算術演算子

- + 加算です。たとえば、 $=3+4$ は 7 を返し、 $=a3+b6$ はセル a3 とセル b6 の和を返します。
- 減算です。たとえば、 $=7-4$ は 3 を返し、 $=a3-b6$ はセル a3 からセル b6 を引いた差を返します。
- * 乗算です。たとえば、 $=3*4$ は 12 を返し、 $=a3*b6$ はセル a3 とセル b6 の積を返します。
- / 除算です。たとえば、 $=12/4$ は 3 を返し、 $=a3/b6$ はセル a3 をセル b6 で割った商を返します。
- ^ べき乗です。たとえば、 $=5^2$ は 25 (5^2) を返し、 $=b6^3$ はセル b6 の 3 乗を返します。

一般関数

一般関数の詳細な使用法と構文については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Absolute 数値の絶対値を返します。数値の絶対値は、数値から符号を取ったものです。

`ABS ( 数値 )`

Address セルのアドレスをテキストとして作成します。

`ADDRESS ( 行, 列, リファレンスタイプ [, a1] [, シート ] )`

この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Call Procedure ダイナミックリンクライブラリ (DLL) 内のプロシージャを呼び出します。この関数には2つの構文があります。構文1のように `CALL` を `REGISTER.ID` とともに使用する場合、読み込まれたDLLは、プログラムが終了するまでメモリに常駐します。構文2のように `CALL` が `REGISTER.ID` なしで使用される場合、DLLが読み込まれ、関数が呼び出されると、DLLは解放されます。

注意

この関数は上級ユーザ向けです。CALL 関数を誤って使用すると、エラーが発生して、コンピュータの再起動が必要になる可能性があります。

構文 1: `REGISTER.ID` を指定

`CALL( レジスタ ID, 引数 1, ... )`

構文 2: `REGISTER.ID` なし

`CALL( モジュールテキスト, プロシージャ, タイプテキスト, 引数, ... )`

この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Ceiling	数値を切り上げて、指定された基準値の倍数のうち最も近い数を返します。 CEILING (数値, 基準値)
Character	指定された ASCII コードに対応する文字を返します。 CHAR (数値)
Choose	数値リストから、指定されたインデックス値に対応する数値を返します。 CHOOSE (インデックス, 項目リスト) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Clean	指定されたテキストから、印刷できない文字をすべて削除します。 CLEAN (テキスト)
Code	指定された文字列の最初の文字を表す数値コードを返します。 CODE (テキスト)
Column	指定されたリファレンスの列番号を返します。 COLUMN (リファレンス)
Columns	範囲リファレンス内の列数を返します。 COLUMNS (範囲)
Concatenate	いくつかのテキスト文字列を 1 つの文字列に連結します。 CONCATENATE (テキスト 1, テキスト 2,)
Count	指定されたリスト内の値の数を返します。 COUNT (値リスト)

Count If	範囲内にある、指定された基準を満たすセルの数を返します。 COUNTIF (範囲, 基準) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Count A	指定されたリスト内の空白でない値の数を返します。 COUNTA (式リスト)
Date	指定された日付のシリアル値を返します。 DATE (年, 月, 日)
Date Value	テキスト文字列で指定された日付のシリアル値を返します。 DATEVALUE (テキスト)
Day	指定された数値で表される日付に対応する日を返します。 DAY (シリアル値)
Days 360	1 年を 360 日 (30 日 ×12 か月) として、2 つの日付の間の日数を返します。経理システムが 30 日 ×12 か月に基づいている場合、この関数は支払の計算に便利です。 DAYS360 (開始日, 終了日, [方式])
Error Type	エラーのエラー番号を返します。 ERROR.TYPE (エラーリファレンス) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Even	指定された数値を偶数に切り上げます。 EVEN (数値)
Exact	大文字と小文字を区別して、2 つの式が同じかどうかを比較します。式が同じ場合は True 、そうでない場合は False を返します。 EXACT (式 1, 式 2)

6 カスタム電卓の演算子と関数

一般関数

Exponent	指定された数値で e をべき乗して返します。定数 e は、2.71828182845904 です (自然対数の底)。 EXP (数値)
Factorial	数値の階乗を返します。 FACT (数値)
Find	指定されたテキスト文字列を別のテキスト文字列内から検索し、最初に見つかった検索文字列の文字位置を返します。 FIND (検索テキスト, テキスト [, 開始位置]) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Find Byte	指定されたテキスト文字列を別のテキスト文字列内から検索し、最初に見つかった検索文字列のバイト位置を返します。 FINDB (検索テキスト, テキスト [, 開始位置]) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Fixed	指定された桁数で数値を四捨五入し、コンマで書式設定し、その結果をテキストとして返します。 FIXED (数値 [, 桁数] [, コンマなし])
Floor	数値を切り捨てて、指定された基準値の倍数のうち最も近い数を返します。 FLOOR (数値, 基準値)
Hour	指定された時刻の時を 24 時間制で返します。 HOUR (シリアル値)
Index	指定された範囲にある 1 つのセルの内容を返します。 INDEX (リファレンス [, 行] [, 列] [, 範囲番号])
Indirect	指定されたセルによって参照されているセルの内容を返します。 INDIRECT (リファレンステキスト [, a1])

Int	指定された数値を整数に切り捨てます。 INT (数値)
Left	指定されたテキスト文字列の左端から、指定された文字数の文字を返します。 LEFT (テキスト [, 文字数])
Left Byte	指定されたテキスト文字列の左端から、指定されたバイト数の文字を返します。 LEFTB (テキスト [, バイト数])
Length	指定されたテキスト文字列内の文字数を返します。 LEN (テキスト)
Length (Bytes)	指定されたテキスト文字列内のバイト数を返します。 LENB (テキスト)
Logarithm	指定された数を底とする数値の対数を返します。 LOG (数値 [, 底])
Logarithm Base Ten	10 を底とする数値の対数を返します。 LOG10 (数値)
Lookup	最初の範囲から値を検索し、2 番目の範囲の対応する位置にある内容を返します。 LOOKUP (検索値, 検索範囲, 結果範囲) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Lookup Column	テーブルの最初の列から値を検索し、検索された値の位置に対応する、そのテーブル内のセルの内容を返します。 VLOOKUP (検索項目, 検索範囲, 列インデックス) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Lookup Row テーブルの最初の行から値を検索し、検索された値の位置に対応する、そのテーブル内のセルの内容を返します。

HLOOKUP (検索項目, 検索範囲, 行インデックス)

この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Lower 指定された文字列内の文字を小文字に変換します。文字列内にある数字は変更されません。

LOWER (テキスト)

Match 指定された値を検索範囲内の値と比較します。検索範囲内で一致した値の位置が返されます。

MATCH (検索値, 検索範囲, 比較方法)

この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Maximum 指定された数値リスト内の最大値を返します。

MAX (数値リスト)

Mid テキスト文字列内の指定された位置から、指定された文字数の文字列を返します。

MID (テキスト, 開始位置, 文字数)

Mid Byte テキスト文字列内の指定された位置から、指定されたバイト数の文字列を返します。

MIDB (テキスト, 開始位置, バイト数)

Minimum 指定された数値リスト内の最小値を返します。

MIN (数値リスト)

Minute 指定された日付に対応する分を返します。

MINUTE (シリアル値)

Modulus 指定された除数で数値を除算した余りを返します。

MOD (数値, 除数)

Month 指定された日付に対応する月を返します。

MONTH (シリアル値)

Natural Logarithm	数値の自然対数 (定数 e を底とする) を返します。 LN (数値)
Not Available Marker	エラー値 #N/A を返します。この値は、そのセルを使用できないことを表します。 NA ()
Now	現在の日付および時刻を表すシリアル値を返します。 NOW ()
Number	指定された値を調べ、それが数値であればその値を返します。 N (値)
Odd	指定された数値を奇数に切り上げます。 ODD (数値)
Offset	スプレッドシート内の特定の位置を基準にして指定された範囲の内容を返します。 OFFSET (リファレンス, 行, 列 [, 高さ] [, 幅]) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Product	リスト内の数値を乗算して結果を返します。 PRODUCT (数値リスト)
Proper	指定された文字列内の各単語の先頭文字を大文字、その他の文字を小文字にして返します。 PROPER (テキスト)
Random	一様に分布する 0 以上 1 未満の数値からランダムに選択された数値を返します。 RAND ()

Register Id	指定された登録済みのダイナミックリンクライブラリ (DLL) のレジスタ ID を返します。DLL が登録されていない場合、関数は、その DLL を登録してからレジスタ ID を返します。 REGISTER.ID(モジュールテキスト, プロシージャ, タイプテキスト) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Replace	テキスト文字列の一部を別のテキスト文字列で置き換えます。 REPLACE (元のテキスト, 開始位置, 文字数, 置換テキスト)
Replace Byte	テキスト文字列の一部を別のテキスト文字列で置き換えます。 REPLACEB (元のテキスト, 開始位置, バイト数, 置換テキスト)
Repeats	テキスト文字列を指定された回数だけ繰り返します。 REPT (テキスト, 回数)
Right	指定されたテキスト文字列の右端から、指定された文字数の文字を返します。 RIGHT (テキスト [, 文字数])
Right Byte	指定されたテキスト文字列の右端から、指定されたバイト数の文字を返します。 RIGHTB (テキスト [, バイト数])
Round	指定された数値を指定された桁数で四捨五入します。 ROUND (数値, 桁数)
Round Down	数値を切り捨てます。 ROUNDDOWN (数値, 桁数)
Round Up	指定された数値を指定された桁数で切り上げます。 ROUNDUP (数値, 桁数)

Row	指定されたリファレンスの行番号を返します。 ROW (リファレンス)
Rows	範囲リファレンス内の行数を返します。 ROWS (範囲)
Search	指定されたテキスト文字列を別のテキスト文字列から検索し、その最初の文字の文字位置を返します。 SEARCH (検索テキスト, テキスト [, 開始位置])
Search Byte	指定されたテキスト文字列を別のテキスト文字列から検索し、その最初の文字のバイト位置を返します。 SEARCHB (検索テキスト, テキスト [, 開始位置])
Second	指定された日付に対応する秒を返します。 SECOND (シリアル値)
Sign	指定された数値の符号を判定します。 SIGN (数値)
Square Root	指定された数値の平方根を返します。 SQRT (数値)
Substitute	テキスト文字列の指定された部分を別のテキスト文字列で置き換えます。 SUBSTITUTE (テキスト, 旧テキスト, 新テキスト [, 例])
Text	指定された書式を使用して、指定された数値をテキストとして返します。 TEXT (数値, 書式)
Time	指定された時刻のシリアル値を返します。 TIME (時, 分, 秒)
Time Value	テキストで表された指定された時刻のシリアル値を返します。 TIMEVALUE (テキスト)

6 カスタム電卓の演算子と関数

一般関数

Today	現在の日付を表すシリアル値を返します。 TODAY()
Trim	テキストから単語間の 1 つのスペース以外のスペースをすべて削除します。 TRIM (テキスト)
Truncate	指定された数値の小数部を切り捨てて整数にします。 TRUNC (数値 [, 桁数])
Type	指定された式の引数タイプを返します。 TYPE (式) この関数の詳細については、セリティオンラインヘルプを参照してください。
Upper	指定された文字列内の文字を大文字に変換します。 UPPER (テキスト)
Value	指定されたテキストを数値として返します。 VALUE (テキスト)
Weekday	指定された日付に対応する曜日を返します。 WEEKDAY (シリアル値)
Year	指定された日付に対応する年を返します。 YEAR (シリアル値)

統計関数

統計関数の詳細な使用法と構文については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Average 指定された数値の平均を返します。**AVERAGE** の結果は、算術平均とも呼ばれます。

AVERAGE (数値リスト)

Rel. Std. Dev. 相対標準偏差を返します。

STDEV () / **AVERAGE** () * 100

Standard Deviation 値のサンプルに基づく母集団の標準偏差を返します。母集団の標準偏差は、値リスト内での母集団平均からの偏差の平均を表します。

STDEV (数値リスト)

STDEV は、次の式で求められます。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

Std. Dev. of Population 値の母集団全体に基づく母集団の標準偏差を返します。母集団の標準偏差は、値リスト内での母集団平均からの偏差の平均を表します。

STDEVP (数値リスト)

STDEVP は、次の式で求められます。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n^2}}$$

Sum 指定された数値の合計を返します。

SUM (数値リスト)

Sum If 指定された条件に基づいて、指定されたセルの合計を返します。

SUMIF (範囲, 条件, 合計範囲)

6 カスタム電卓の演算子と関数

統計関数

Sum of Squares 指定された各数値を平方し、それらの合計を返します。

SUMSQ (数値リスト)

Variance 値のサンプルに基づく母集団の分散を返します。

VAR (数値リスト)

VAR は、次の式で求められます。

$$\text{分散} = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}$$

Variance of Population 値の母集団全体に基づく母集団の分散を返します。

VARP (数値リスト)

VARP は、次の式で求められます。

$$\text{分散} = \frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n^2}$$

三角関数

三角関数の詳細な使用法と構文については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

Cosine	指定された角度のコサインを返します。 COS (数値)
Hyperbolic Cosine	数値の双曲線コサインを返します。 COSH (数値)
Arc Cosine	数値のアークコサインを返します。 ACOS (数値)
Hyperbolic Arc Cosine	数値の逆双曲線コサインを返します。 ACOSH (数値)
Sine	指定された角度のサインを返します。 SIN (数値)
Hyperbolic Sine	指定された数値の双曲線サインを返します。 SINH (数値)
Arcsine	数値のアークサインを返します。 ASIN (数値)
Hyperbolic Arcsine	数値の逆双曲線サインを返します。 ASINH (数値)
Tangent	指定された角度のタンジェントを返します。 TAN (数値)

6 カスタム電卓の演算子と関数

三角関数

Hyperbolic Tangent	数値の双曲線タンジェントを返します。 $\text{TANH}(\text{数値})$
Arctangent	数値のアークタンジェントを返します。 $\text{ATAN}(\text{数値})$
Arctan (Coord.)	指定された座標のアークタンジェントを返します。 $\text{ATAN2}(x, y)$
Hyperbolic Arctangent	数値の逆双曲線タンジェントを返します。 $\text{ATANH}(\text{数値})$

論理演算子

論理演算子の詳細な使用法と構文については、セリティオンラインヘルプを参照してください。

And すべての引数が **True** の場合は **True** を返します。少なくとも 1 つの引数が **False** の場合は **False** を返します。

AND (論理式リスト)

Get Text 指定された値を調べ、それがテキストであればその値を返します。

T (値)

If 条件をテストし、指定された値を返します。

IF (条件, *True* の値, *False* の値)

Is Blank 指定されたセルが空白かどうかを判定します。

ISBLANK (リファレンス)

Is Error 指定された式がエラー値を返すかどうかを判定します。

ISERR (式)

Is Error 2 指定された式がエラー値を返すかどうかを判定します。

ISERROR (式)

Is Logical 指定された式が論理値を返すかどうかを判定します。

ISLOGICAL (式)

Is Not Avail 指定された式が、値を使用できないことを示すエラーを返すかどうかを判定します。

ISNA (式)

6 カスタム電卓の演算子と関数

論理演算子

Is Not Text 指定された式がテキストでないかどうかを判定します。

ISNONTEXT (式)

Is Number 指定された式が数値かどうかを判定します。

ISNUMBER (式)

Is Reference 指定された式が範囲リファレンスかどうかを判定します。

ISREF (式)

Is Text 指定された式がテキストかどうかを判定します。

ISTEXT (式)

Not 値と逆の論理値を返します。

NOT (論理式)

Or 少なくとも 1 つの引数の論理値が **True** の場合に、**True** を返します。

OR (論理式リスト)

定数

False 論理値の **False** を返します。この関数は、後ろに () を付ける必要があります。

`FALSE()`

Pi 円周率 π の値を返します。有効桁数を 15 桁として計算した場合の値は 3.14159265358979 です。

`PI()`

True 論理値の **True** を返します。この関数は、後ろに () を付ける必要があります。

`TRUE()`

6 カスタム電卓の演算子と関数 定数



7 品質管理

はじめに	210
薬局方およびその他の規制文書	211
システムスータビリティ	212
ピークのパラメータ	212
品質チェック	223
リミット値チェックの設定	223
リミット値チェック	226

分析システムが使用目的のとおり機能するには、定期的なチェックが必要です。システムが意図するとおり動作していることを検査するため、次の2つのメカニズムが用意されています。

- システムスータビリティテスト
- 品質管理サンプルの分析による品質チェック



はじめに

分析メソッドは、最高の正確度で結果を得ることを目的に開発されます。ただし、バリデーションの最終目的は、システム全体が正確かつ確実に目的の作業を実行することを保証することです。

バリデーションとは、分析装置や分析メソッドを評価して、それらが製品の仕様やメソッドの必要条件に準拠しているかどうかを確認するプロセスです。これらの要件を満たすには、次の前提条件が必要です。

- 装置（ハードウェアとファームウェア）が正しく機能し、文書で十分に裏付けされている。
- コンピュータ（ハードウェアとソフトウェア）が正しく機能し、文書で十分に裏付けされている。
- 分析メソッドがバリデーションされている。

装置と特定のメソッドが選択およびバリデーションされている場合、それらの装置とメソッドは、サンプルを分析する前、および分析と分析の間にシステムスーパビリティテストを受けます。分析システムは、定期的な使用の前およびその間に、システムスーパビリティのテストを受ける必要があります。

カラムやキャピラリー内の分離媒体の特性は時間とともに変化するため、分離技術にはさらに十分な注意が必要です。

システムスーパビリティテストは、次の2つの状況で必要になります。

- 分析メソッドを適切な装置とともに初めて使用する前
- 製造メーカーの異なる分離カラムや分離物質を初めて使用するとき

多くの薬局方には、化合物分析に対するシステムスーパビリティテストに必要な条件について、詳細な情報が記載されています。

薬局方およびその他の規制文書

薬局方などの規制文書は、医療行為に使用される薬品とそれらの調合に関する正式な標準と仕様を提供します。

現在、システムスータビリティテストは次の規制文書に基づいています。

- USP** • 米国薬局方 (**United States Pharmacopeia**) とその補足資料は、米国での規制に関する文書です。
- JP** • 日本薬局方 (**Japanese Pharmacopeia**) とその補足資料は、日本での規制に関する文書です。
- EP** • ヨーロッパ薬局方 (**European Pharmacopoeia**) とその補足資料は、ヨーロッパでの規制に関する文書です。
- BP** • 英国薬局方 (**British Pharmacopoeia**) とその補足資料は、英国での規制に関する文書です。
- DAB** • ドイツ薬局方 (**Deutsches Arzneimittelbuch**) とその補足資料は、ドイツでの規制に関する文書です。ヨーロッパに関する部分では、オーストリアとスイスでの規制についても記載されています。

システムスータビリティ

システムスータビリティテストは、液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィのメソッドに欠くことのできない部分。クロマトグラフィックシステムの分離能や再現性が目的の分析に適していることを確認するために、システムスータビリティテストが使用されます。

ピークのパラメータ

ピークは、化合物の特性を示します。ピークのパラメータは、ピークの形状から求められます。以下のセクションで、システムスータビリティに関するいくつかのパラメータについて説明します。

リテンションタイム

溶質の注入から溶出までの時間をリテンションタイム (t_R) と言います。

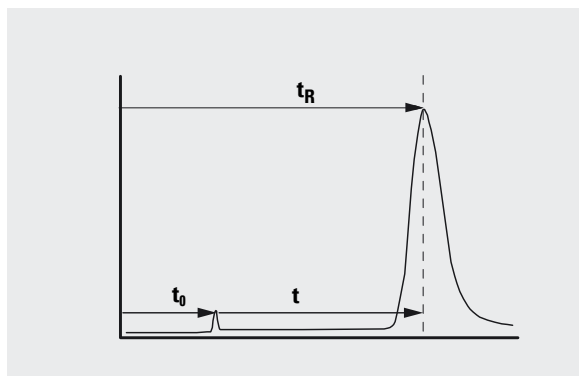


図 50 GC のリテンションタイム

クロマトグラフィでは、グロスリテンションタイムとネットリテンションタイム (t) が区別されます。通常、前者は単にリテンションタイム (t_R) と呼ばれます。溶質が固定相で保持されている時間がネットリテンションタイムです (図 50 を参照)。溶質が溶出する前に移動相に運ばれて移動する時間を空隙時間またはデッドタイム (t₀) と言います。ネットリテンションタイムは、溶質と固定相との相互作用を反映します。ネットリテンションタイムと空隙時間の合計 (t + t₀) が、測定される (グロス) リテンションタイム (t_R) です。

空隙時間は、特定のタイプのクロマトグラフィ (GC など) のみ、直接測定されます (図 50 を参照)。その他のクロマトグラフィ技術 (HPLC など) の場合は、空隙時間を直接測定できないため、カラムに保持されないサンプルを使って t₀ を決定する必要があります。カラムの特性がわかっている場合は、流量から空隙時間を計算することができます。

相対リテンションタイム

クロマトグラフィのリテンションタイムは化合物が表す特性のひとつです。ただし、それは絶対的なものでも特異的なものでもありません。このため、通常は、異なった化合物のリテンションタイムが相対リテンションタイムを使って比較されます。相対リテンションタイムは、化合物のリテンションタイムをリファレンス物質のリテンションタイムに関連付けることで決定されます。

保持係数

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

保持係数、保持比、または分配比 (k') は、溶質のリテンションの度合を表します。したがって、k' の計算では、測定されたリテンションタイムから空隙時間が差し引かれます (t_R - t₀)。

保持係数がリテンションタイムより便利な点は、容量ファクタが流量に影響されないことです。

ピーク幅

ピーク幅はカラム内で分散した溶質のバンド幅で、カラムに溶質が留まる時間が長くなるほど、ピーク幅は大きくなります。ピーク幅は、クロマトグラフピークのさまざまな高さで測定されます(図 51 を参照)。

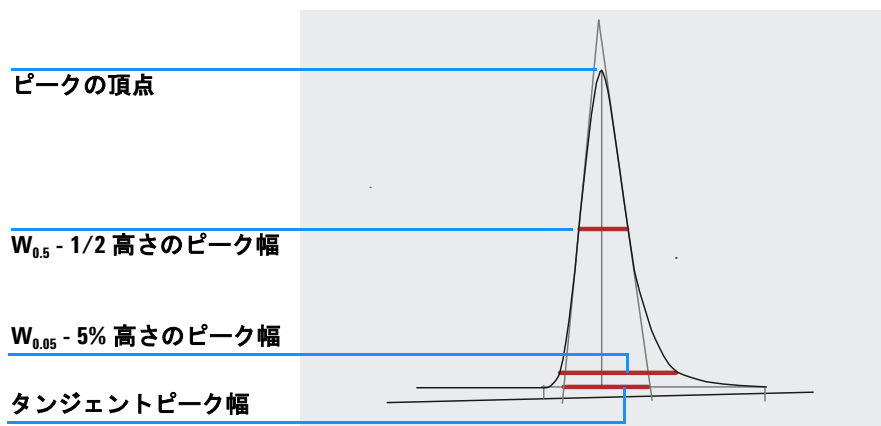


図 51 ピーク幅

タンジェントピーク幅は、両側の直線的な部分 (変曲点における接線) をベースラインまで外挿することによって測定されたピーク幅と定義されます。

ピーク幅 $W_{0.05}$ は、ベースラインから 5% の高さで測定されます。

インテグレータで使用されるピーク幅の定義については、66 ページの「[ピーク幅](#)」を参照してください。

シンメトリーファクタとテーリングファクタ

ピークのシンメトリーはさまざまな方法で示すことができます。**EP**、**BP**、**JP**、および **DAB** では、シンメトリーファクタと呼ばれる式が提案されています。一方、**USP** では、これをテーリングファクタ (T) と呼んでいます。また、シンメトリーファクタは、そのピークの分離能が 1.0 より大きい場合にのみ意味があると書かれています。

$$T = \frac{W_{0.05}}{2f}$$

ファクタ f は、ピークの最高点からリーディングエッジまでの距離で、ベースラインから 5% の高さで測定されます。

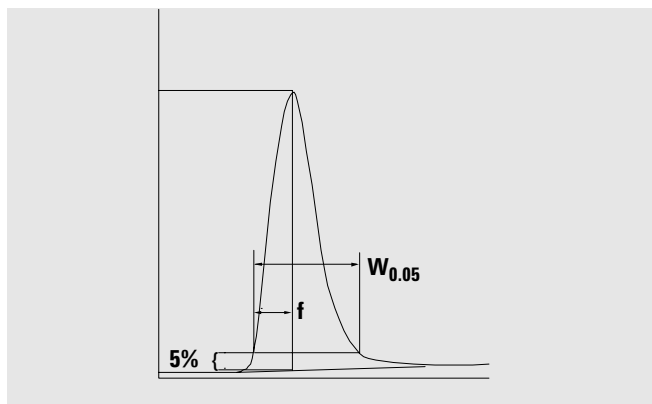


図 52 ピークのシンメトリー

理論段

カラムの理論段数と、理論段相当高さ (HETP) は、分析カラムの分離効率の尺度になります。段の高さは、分離ステップが起こる、カラムの横スライスの厚さと考えることができます。有名な *Van Deemter* の公式によって、特定の段の高さを導くパラメータが記述されます。段の高さは、リテンションタイムやピーク幅などのピークパラメータから計算することもできます。

理論段高さ (H) と理論段数 (N) の関係は、カラムの長さ (L) の関数です。

$$H = \frac{L}{N}$$

論理段数を計算するための公式は、どのピーク幅を使用するかに応じて、いくつか提案されています。ここでは 4 つの公式を取り上げます。

USP に基づく論理段数

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

ここで、ピーク幅 **W** はタンジェントピーク幅です (214 ページの「ピーク幅」を参照)。これは、ピークの両側の直線的な部分を外挿して、ベースラインと交差する部分の長さです。

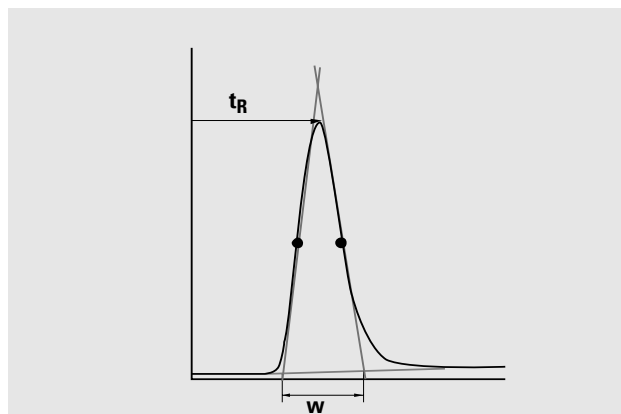


図 53 USP に基づく論理段数

その他の 3 つの公式では、ピーク幅 $W_{0.5}$ が使用されます。ここで、 $W_{0.5}$ は、ピークの 1/2 高さの位置の幅です (217 ページの [図 54](#) を参照)。

EP および DAB に基づく理論段数

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{0.5}} \right)^2$$

JP に基づく論理段数

$$N = 5.55 \left(\frac{t_R}{W_{0.5}} \right)^2$$

BP に基づく論理段数

$$N = 5.545 \left(\frac{t_R}{W_{0.5}} \right)^2$$

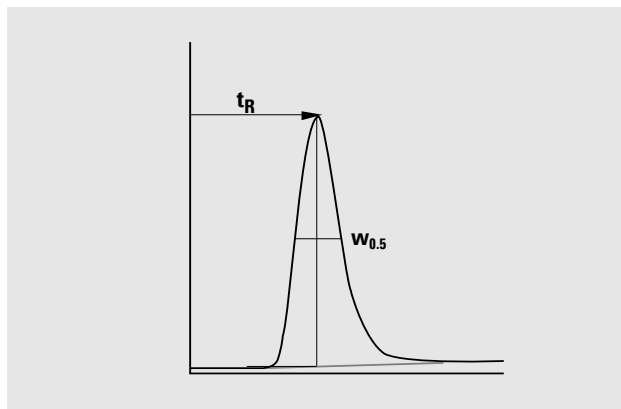


図 54 EP、BP、JP、および DAB に基づく理論段数

分離能

分離能は分離品質の尺度で、2つの化合物が互いにどの程度分離しているかを示します。クロマトグラフカラムの分離性能だけでなく、注入口内での希釈や検出器内のピーク分散、モジュール間の配管や取り付けなど、カラム外での影響も受けます。

デフォルトでは、分解能は同じシグナルの直前に溶出したピークを参照として計算されます。しかし、このシステムでは分解能の計算を、異なったシグナルであっても必ずしも隣接していなくても、2つの命名ピーク（化合物）の間で計算することができます。これによって、特定の化合物を分離能の参照として指定し、他の化合物との分離能を計算させることができます。

規制が適用されている環境では、どのリファレンスに基づいているかによって、通常、次のどちらかの公式が使用されます。USP の公式では、タンジェントピーク幅とファクタ 2.00 が使用されます。一方、EP、BP、JP、および DAB の公式では、1/2 高さのピーク幅とファクタ 1.18 が使用されます。

USP に基づく分離能

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

ここで、2つの化合物のピーク幅 W_1 と W_2 の分離度は、ピークの両側の直線的な部分をベースラインまで外挿して求めたタンジェントピーク幅に関連しています。

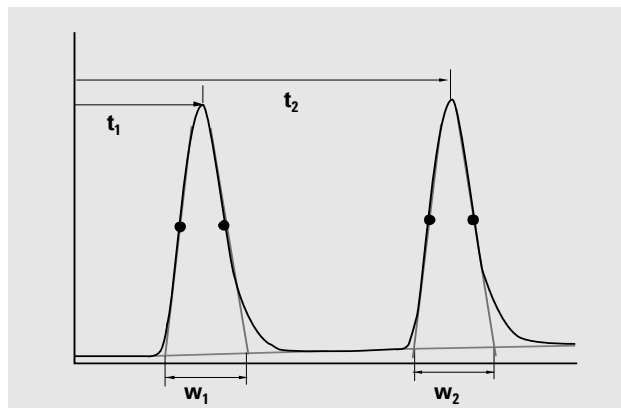


図 55 USP に基づく分離能

EP、BP、DAB に基づく分離能

$$R = \frac{1.18(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

ここで、2つの化合物のピーク幅 W_1 と W_2 の分離度は、ピークの 1/2 高さで測定されたピーク幅の関数です。

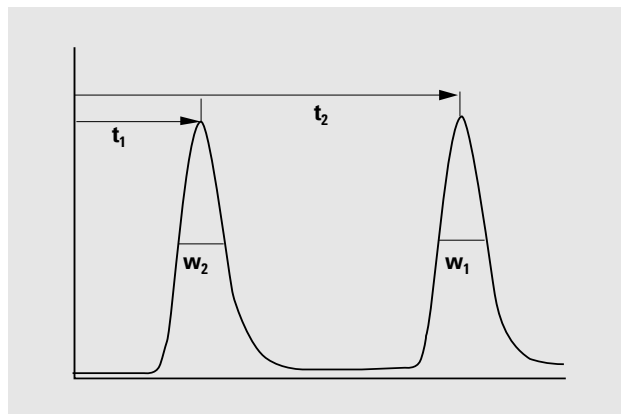


図 56 EP、BP、JP に基づく分離能

選択係数

$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} = \frac{k'_2}{k'_1}$ 選択係数 (α) は、2 つの化合物 (t_2 と t_1) のネットリテンションタイムの比として計算されます。これは、両方の化合物の容量ファクタ k'_2 と k'_1 の比に等しくなります。

$$k'_1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad \text{および} \quad k'_2 = \frac{t_2 - t_0}{t_0}$$

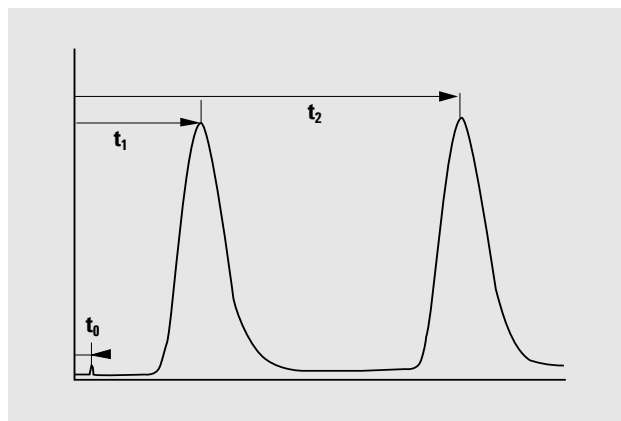


図 57 選択度

SN 比

$S/N = \frac{2H}{h_n}$ SN 比 (S/N) は、左の公式で計算されます。各文字の意味は次のとおりです。

H = 所定のリファレンス溶液を使って取得されたクロマトグラム内の目的の成分に対応するピークの高さ。

h_n = クロマトグラムにおいて、ベースラインから測定された最大ノイズ変動の絶対値です。このクロマトグラムはブランクの注入後に取得され、所定のリファレンス溶液を使って取得されたクロマトグラム内のピークの幅 (1/2 高さ) の 20 倍以上の時間、そのピークの検出位置を中心に均等に観察されたものです。

ノイズの測定

ノイズは、選択した時間範囲のシグナルにあるデータポイントの値から測定できます。ノイズの大きさを測定する方法は3つあります。

- 1 ドリフトの線形回帰の標準偏差 (SD) の 6 倍
- 2 最大振幅 (ドリフトの補正後)
- 3 ASTM 法 (ASTM E 685-93) による測定

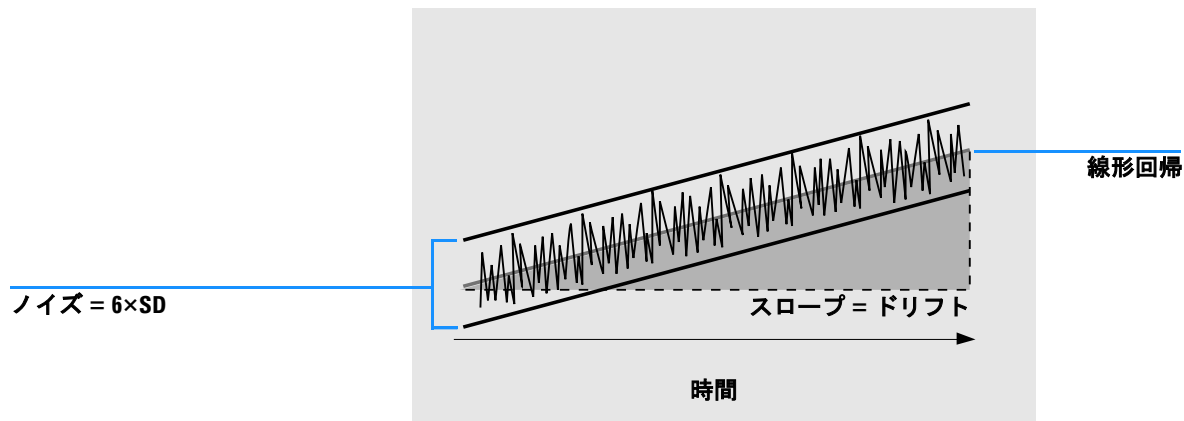


図 58 標準偏差の 6 倍のノイズ

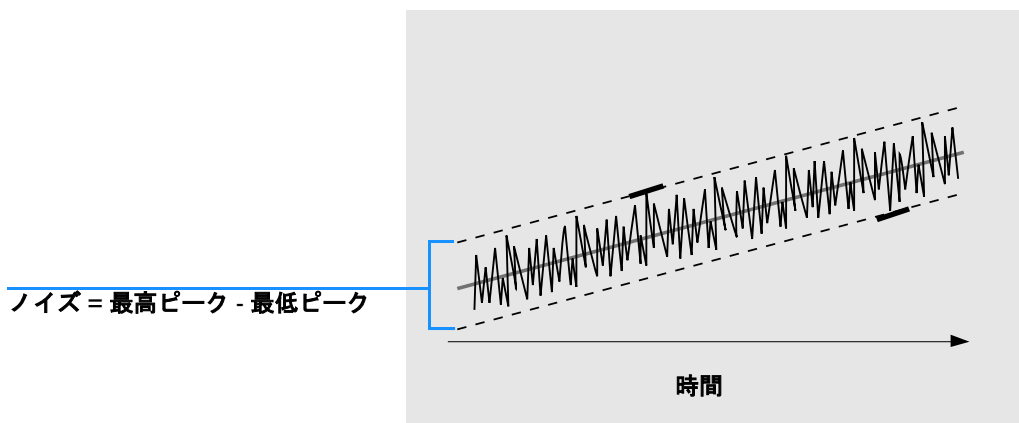


図 59 最高ピークと最低ピークの差のノイズ

ドリフトは線形回帰のスロープで与えられます。変動は、ASTM ノイズサイクル内の中間データ値の最大振幅ノイズとして測定されます。

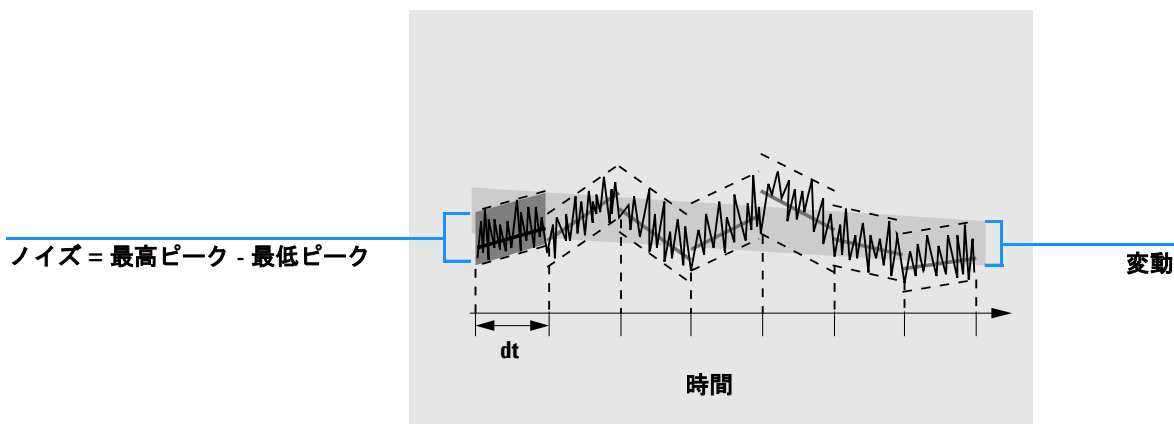


図 60 ASTM 法によって測定されるノイズ

ASTM ノイズ測定 (ASTM E 685-93) は、液体クロマトグラフィに使用される可変波長光度検出器をテストするための規格に基づいており、American Society for Testing and Materials (ASTM、米国材料試験協会) によって定義されています。時間

範囲の広さによって、3つの異なるタイプのノイズに分けることができます。ノイズは、定義された時間範囲内の最大振幅に基づいて測定されます。

- 1 長期ノイズ - 毎時 6 ～ 60 サイクルの周波数の検出器シグナルに含まれるすべての不規則変動の最大強度。1 時間を超える時間範囲を選択すると、長期ノイズが測定されます。各サイクルの時間範囲 (dt) は 10 分に設定されます。この設定では、選択した時間範囲内に少なくとも 6 サイクルがあります。
- 2 短期ノイズ - 毎分 1 サイクル以上の周波数の検出器シグナルに含まれるすべての不規則変動の最大強度。10 ～ 60 分の時間範囲を選択すると、短期ノイズが測定されます。各サイクルの時間範囲 (dt) は 1 分に設定されます。この設定では、選択した時間範囲内に少なくとも 10 サイクルがあります。

選択した時間範囲が 1 分より短い場合、ASTM ノイズ測定は実行されません。選択した時間範囲が 1 分以上の場合は、その範囲に基づいて、上の ASTM 法を使ってノイズが測定されます。1 サイクルあたり少なくとも 7 つのデータポイントが計算に使用されます。セリティは、常に 30 秒のサイクルで短期ノイズを計算します。

品質チェック

結果を生成しながら結果に対する品質チェックを組み込む方法として、品質管理サンプルの分析が推奨されています。そのようなテストの結果を使用して、次のような理由でエラーになる可能性がある値をマークできます。

- 試薬が汚染されている。
- GC キャリアガスが不純物を含んでいる。
- HPLC 移動相が汚染されている。
- 時間の経過に伴い装置の特性が変化した。

レポート内のピークパラメータに同定ピークをラベルすることによって、マークが行われます。複数のレベルの注釈を付けることができます。**Warning** は、ピークパラメータの値が **Warning** リミット値を超えたことを表します。**Not passed** は、ピークパラメータの値が許容範囲を超えていることを表します。

リミット値チェックの設定

ユーザインタフェースを使用して、さまざまなピークパラメータのリミット値を設定できます。それには、選択したピークパラメータとそのリミット値、チェックに使用する条件(表 9 を参照)、およびチェックを適用する結果の形式の指定をリストしたテーブルを作成します。

表 9 使用できる条件

条件	意味
>	より大きい
>=	以上
<	より小さい
<=	以下
=	等しい
<>	等しくない

単一の結果に対してリミット値チェックを行う場合は、そのピークパラメータがどのカテゴリに属するかに基づいて、いくつかの仮定が行われます。ピークパラメータには 4 つのカテゴリがあります。

ピーク これらは、ピーク関連のパラメータです。複数のシグナルが定義されている場合、これらのパラメータは、1 つの成分に複数存在します。ピークカテゴリには、*リテンションタイム*、*面積*、*高さ*などのパラメータが含まれます。

化合物 これらは、化合物関連のパラメータです。複数のシグナルを定義されている場合でも、1 つの化合物に関連するパラメータは 1 つだけです。化合物カテゴリには、*アmount*などのパラメータが含まれます。

化合物グループ 化合物は、化合物グループと呼ばれるグループにグループ化できます。化合物グループカテゴリには、*面積和*、*高さ*などのパラメータが含まれます。

単一値 1 つのレポートに 1 つしか存在しないパラメータもあります。単一値カテゴリには、*すべての化合物の面積和*などのパラメータが含まれます。

表 10 単一の結果について、リミット値チェックを適用できるグループ

指定	注意
すべて	使用するパラメータがピークカテゴリに属する場合、複数のシグナルを使用すると、メインピークだけが評価されます。メインピークがない場合は、何もチェックされません。
すべての化合物	使用するピークパラメータは、化合物カテゴリまたはピークカテゴリに属する必要があります。ピークパラメータがピークカテゴリに属する場合、関連するピークは、有効な化合物に属する必要があります。化合物には名前が必要です。そうでない場合はチェックされません。
すべての化合物グループ	使用するピークパラメータは、化合物グループ、化合物、ピークのいずれかのカテゴリに属する必要があります。ピークパラメータがピークカテゴリに属する場合、関連するピークは有効な化合物に属し、その化合物は化合物グループに属する必要があります。ピークパラメータが化合物カテゴリに属する場合、関連する化合物は、化合物グループに属する必要があります。
同定されない	同定されないピークとは、見つかったが、メソッド内で名前が付けられていないピークです。使用するピークパラメータは、ピークカテゴリまたは化合物カテゴリに属する必要があります。パラメータがピークカテゴリに属する場合、同定できなかったピークはすべてチェックされます。パラメータが化合物カテゴリに属する場合、名前がない化合物はすべてチェックされます。
特定の化合物の名前	このピークパラメータがこの特定の名称の化合物に属する限り、すべてがチェックされます。

サマリ結果に対してリミット値チェックを実行する場合、表 10 と同じ指定を行います。何も仮定は行われません。リミット値チェックを適用したグループに対して、常にリミット値がチェックされます。

リミット値チェック

リミット値チェックテーブルを設定し、メソッドに組み込むと、テストが評価されるたびにこのテーブルが使用されます。リミット値チェックは、ピークが識別および定量された後で行われます。

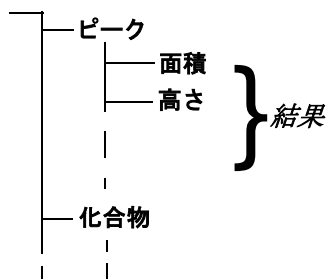
リミット値チェックルーチンによって使用されるリミット値テーブルには、ピークパラメータとともにそのリミット値、条件、およびリミット値チェックを適用する結果タイプの指定が含まれます。

リミット値チェックが単一の結果に適用される場合、リミット値チェックルーチンは、ピーク、化合物、化合物グループの各カテゴリでピークパラメータを検索します。これらのカテゴリのパラメータ間の関係は、表 10 の注意に従うものと見なされます。

リミット値チェックがサマリ結果に適用される場合、パラメータのカテゴリ間には何も仮定が行われません。リミット値チェックは常に実行されます。

リミット値チェック自体はリミット値テーブルの上から下に向かって 1 行ずつ実行され、各ピークパラメータのリミット値が、指定された条件に従ってチェックされます。このチェックの結果は、選択項目に対応する結果リストに保存されます。

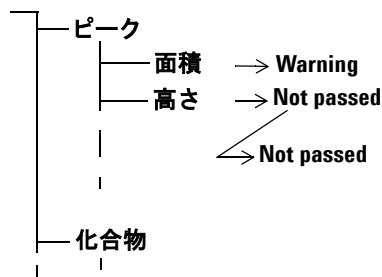
選択:



例

面積や高さなど、ピークカテゴリに含まれるピークパラメータを選択した場合、その結果は、ピークカテゴリの結果に保存されます。同じカテゴリに属する複数のピークパラメータをチェックする場合は、すべてのチェックの結果が 1 つの最終結果に結合されます。たとえば、1 つのピークの高さと面積がチェックする場合は、面積チェックの結果と高さチェックの結果が結合されて、このピークの結果は 1 つだけになります。

選択:



結合の方法

得られた結果には優先度が指定され、通知なしの結果は最低の優先度に、**Not passed**の結果は最高の優先度になります(下のリストを参照)。チェックの結果が既存の結果に結合される場合は、最高の優先度が採用されて保存されます。

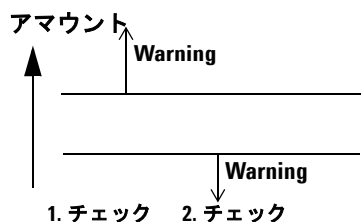
たとえば、あるピークの面積チェックの結果が **Warning** になり、同じピークの高さチェックの結果が **Not passed** になった場合、**Warning** は **Not passed** に置き換えられます。

通知の優先度

優先度が最高の結果がその後の計算に使用されます。

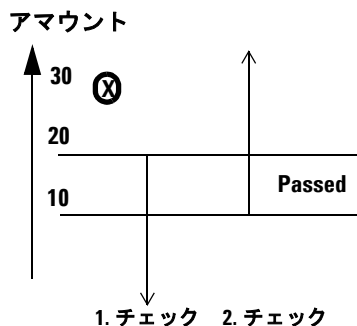
- 1 **Not Passed**
- 2 **Warning**
- 3 **Passed**
- 4 通知なし

範囲の内側のチェック



注

上限と下限のどちらを超えたのかチェックすることで範囲を通知できますが、範囲の内部と外部の両方を定義しない限り、値が特定の上限と下限の間にあるかどうかをチェックすることはできません。



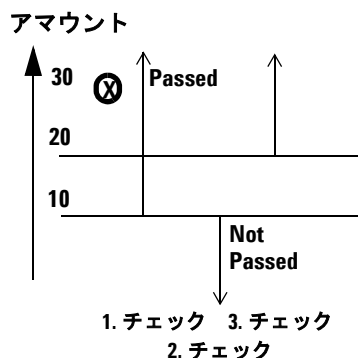
範囲の内部であることを通知することの問題

たとえば、アマウントの値が 10 ～ 20 の場合に **Passed** を通知するとし、2 つのリミット値チェックを設定します。最初は、アマウントの条件を $<$ 、リミット値を 20、通知を **Passed** にします。2 番目は、条件を $>$ 、リミット値を 10、通知を同じ **Passed** にします。

1 Amount $<$ 20 Notification = Passed

2 Amount $>$ 10 Notification = Passed

ここで、アマウントが 30 の場合になくなるかを考えます。最初のチェックは条件を満たさないため、結果は生成されません。2 番目のチェックは条件を満たしているため、**Passed** の結果が生成されて保存されます。このように、最初のチェックで不合格であるにもかかわらず、このアマウントは **Passed** としてレポートされます。



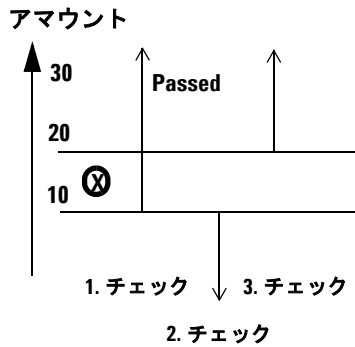
修正したリミット値チェックテーブル 必要な結果を得ることができるように、次のようにエントリを追加して、リミット値チェックテーブルを修正する必要があります。

1 Amount $>$ 10 Notification = Passed

2 Amount $<$ 10 Notification = Not passed

3 Amount $>$ 20 Notification = Not passed

これで、アマウントが 30 の場合、最初のチェックは **Passed** の結果を返します。Not passed のほうが優先度が高いため、2 番目のチェックによって結果が **Not passed** に変更されます。3 番目のチェックの条件は満たされないため、結果は変わりません。期待どおり、レポートには **Not passed** と表示されます。同様に、アマウントが下限より小さい場合は、レポートに **Not passed** と表示されます。

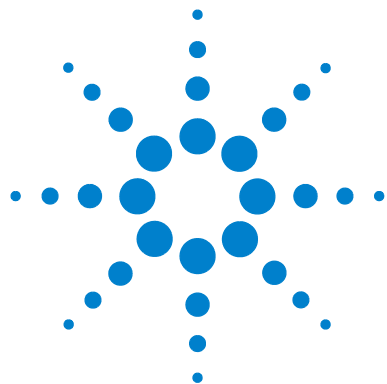


値が範囲内にある場合の動作 アマウントが範囲内にある場合は、最初の条件が満たされ、結果は **Passed** になります。2 番目と 3 番目の条件は満たされず、結果は変わりません。レポートは **Passed** を通知します。

2 行の条件テーブルでも、アマウントが範囲内であれば **Passed** が通知されます。しかし、3 行の条件テーブルは、すべての結果に対して通知 (**Not passed** または **Passed**) を行います。すべての結果が通知されるため、特定の結果をハイライト表示するという意味は失われています。

7 品質管理

品質チェック



8

結果のフォーマット

システム全体の数値書式	232
システムの精度と有効桁数	232
カスタム計算の精度と有効桁数	236
数値書式の規則	238
四捨五入の規則	238

医薬製造品質管理ラボで計算された結果は、数値の丸め方や有効桁数と許容誤差に関する報告の必要条件に準拠する必要があります。結果のフォーマットは、生成されたすべての結果を収集し、適切な書式に変換するプロセスです。計算された結果はすべて、米国食品医薬品局 (**Food and Drug Administration**) の規制ガイドラインと学術的標準に準拠する必要があります。メソッドの作成および編集によって、セリティデータディクショナリに保存されているテストデータを定義および整理します。セリティデータディクショナリには、レポートに使用できる結果をフォーマットするための書式情報が保存されています。

この章では、サンプル、メソッド、および結果のフォーマットに関する情報を提供します。セリティソフトウェア管理コンソールを使用し、数値フィールドの書式として精度、有効桁数、およびフィールド幅を設定できます。



システム全体の数値書式

セリティシステムでは、セリティソフトウェア管理コンソールからデフォルトの書式を持つデフォルトのフィールドタイプにアクセスできます。デフォルトの書式タイプに対するフィールドの精度、範囲、および表示書式は、数値書式のダイアログボックスで設定できます。その他のフィールドタイプに対して書式は設定できませんが、カスタム計算の場合は、フィールド書式を設定できます。

システムの精度と有効桁数

計算の精度や正確度は、結果を表示する際の有効桁数で決まります。小数点の左の 0 以外のすべての桁と小数点の右のすべての桁を合わせたものが有効桁数です。小数点の左に 0 以外の桁がない場合は、小数点の右にある最初の 0 以外の桁から右端の桁までが有効桁数になります。入力されたすべてのデータは、レポートされる結果の精度と表示方法に合わせて正しくフォーマットされる必要があります。

次の例の有効桁数はすべて 4 桁です。

3517.

3.517

0.0003517

表示方法としては、すべての結果で小数点が一定の位置にあるようにします。デフォルトの書式タイプでは、小数点以下に 4 桁まで表示されます。

上の例の場合、結果は次のようになります。

3517.0000

0003.5170

0000.0003

セリティシステムでは、次のフィールドにデフォルトの書式タイプが指定されています。

- アマウント - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- 面積 - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- 高さ - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- ピーク幅 - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- レスポンスファクタ - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- レスポンスファクタ標準偏差 - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- リテンションタイム - 小数点以下 2 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- サンプルアマウント - 小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅より大きい場合は、デフォルトで指数表記になります。
- 日付 - "dd/MM/yyyy" と表示します。ここで、dd= 日、MM= 月、yyyy= 年です。
- 時刻 - "HH:mm:ss" と表示します。ここで、HH= 時、mm= 分、ss= 秒です。
- 日時 - "dd/MM/yyyy, HH:mm:ss" と表示します。

セリティアドミニストレータは、セリティソフトウェア管理コンソールを使用して、各数値書式の [精度]、[レンジ]、および [例の表示] を選択できます。

8 結果のフォーマット

システム全体の数値書式

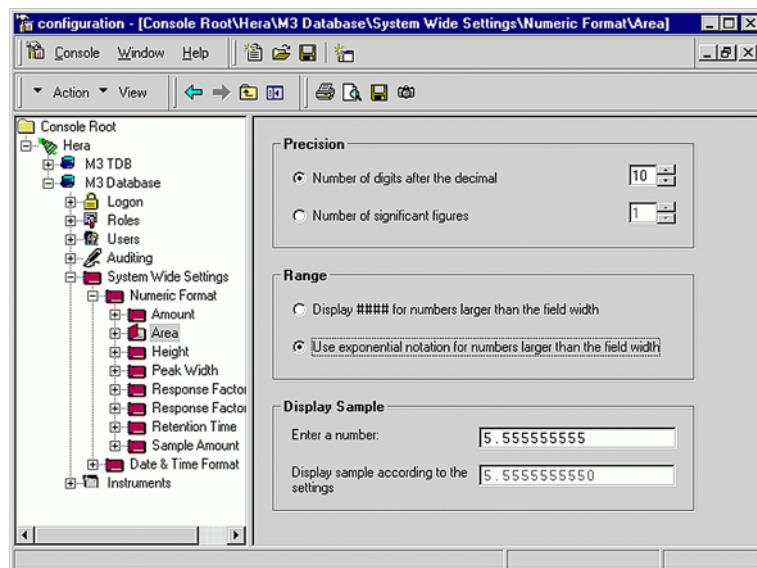


図 61 数値書式

ユーザは、日付と時刻の設定パネル (235 ページの [図 62](#) を参照) を使用して、日付と時刻のスタイルを選択できます。

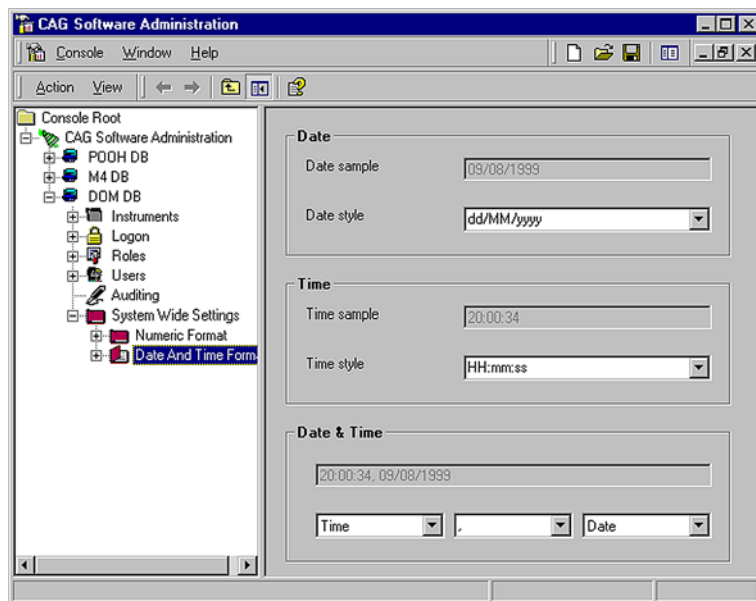


図 62 日付と時刻の書式

ほかに次の数値書式文字列があります。

小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅に収まらない場合は、デフォルトで指数表示になります。

有効桁数 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅に収まらない場合は、デフォルトで "####" になります。

有効桁数 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅に収まらない場合は、デフォルトで指数表示になります。

フィールド幅は 10 文字です。小数点以下 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅に収まらない場合は、デフォルトで "####" になります。

フィールド幅は 10 文字です。有効桁数 4 桁まで表示します。数値がフィールド幅に収まらない場合は、デフォルトで "####" になります。

精度と正確度に対するシステムの影響

永続的データの精度は 14 有効桁数です。誤差の影響を評価したところ、最大で誤差が 3 桁増え、少なくとも 10 桁の精度になることがわかりました。クロマトグラフの測定誤差はこれよりはるかに大きく、したがって、数値上の誤差は大きな意味を持ちません。結果の正確度に影響するようなシステムの誤差は知られていません。

注

Cerity は常に二重の精度で計算を行います。これは、精度、幅およびディスプレイサンプルとは独立のものです。これによって、Cerity によって表示される結果と、Microsoft Excel や計算機などスプレッドシートプログラムによって計算される結果には僅か無さが生じる場合があります。このような場合には、デフォルトの設定を変更しより高度な精度の値を表示させることを推奨します (233 ページ参照)。

カスタム計算の精度と有効桁数

セリティシステムは、標準の数値フィールド、有効桁数、フィールド幅、および精度を内部的に定義しています。カスタム計算の結果フィールドについては、ユーザが有効桁数、フィールド幅、およびディスプレイ結果の精度を定義できます。カスタム電卓内の表示も制御できます。

カスタム計算のディスプレイ結果の桁数を指定する場合は、次の要件が適用されます。

- 先頭の '0' は空白に置き換えられます。小数点の前には '0' を 1 つ置く必要があります。
- ユーザが '0' を入力する場合、'0' は有効桁の値が 0 であることを意味します。

1234.123 という数を有効桁数 5 桁で表示する場合は、1234.100ではなく、1234.1 になります。

1234.123 という数を有効桁数 3 桁で表示する場合は、1230.000ではなく、1230 になります。

- 数値がフィールド幅に収まらない場合は、数値を指数形式で入力します。そうしない場合、数値は "####" と表示されます。

- 数値を指数形式で表示する場合、小数部の数値は桁数指定を超えてはなりません。
- テーブル内に数値を表示する場合は、小数点を列内で揃える必要があります。
- 表示する文字数を指定する場合は、符号や小数点などの文字も含めます。

数値書式の規則

ラボで観察された分析結果を規定の制限と比較することで、ラボが公定の必要条件またはテストの必要条件に準拠しているかどうか判定されます。観察または計算された値は、通常、規定のリミット値より多くの有効桁数を含んでいます。規制が適用されているラボは、仕様書に規定されている精度で結果をレポートする必要があります。たとえば、微量不純物のレベルは0.1%を超えてはならないと仕様書に明示されている場合は、最終結果を小数点以下1桁に四捨五入してから仕様書と比較する必要があります。

四捨五入の規則

精度のガイドラインに基づいてデータを表示するには、数値結果を四捨五入することが必要です。セリティシステムは、会計計算における四捨五入の規則を使用します。これは、最もよく使用されている四捨五入の規則です。四捨五入の規則は、数値の最後の桁を四捨五入して正しい有効桁数の数値を生成するための規則を指定します。

限界式を満たす必要がある計算結果があり、その入力値を四捨五入する場合は、次の規則を使って各位の数を決定できます。

- 限界式の最後の位の右の小数位にある1つの数だけを考えます。
- その数が5より小さい場合は、その数を削除し、その前の数をそのまま変更しません。
- その数が5より大きい場合は、その数を削除し、その前の数を1増やします。
- その数が5である場合は、その5を削除し、その前の数を1増やします。

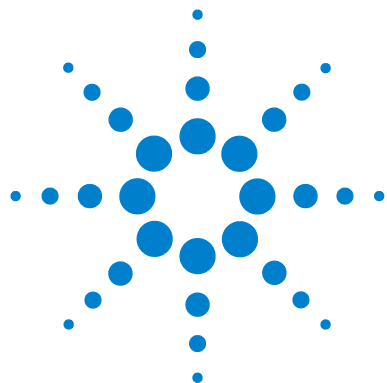
例 次の表に、数値を必要条件と比較するために、検査する値がどのように四捨五入されるかを示します。

表 11 比較される数値の四捨五入

公定必要条件	四捨五入前の値	四捨五入の結果	合格
リミット値検査 $\geq 98.0\%$	98.03%	98.0%	はい
	97.92%	98.0%	はい
	97.92%	98.0%	はい
リミット値検査 $\leq 101.5\%$	101.55%	101.6%	いいえ
	101.46%	101.5%	はい
	101.45%	101.5%	はい
リミット値検査 $\leq 0.02\%$	0.025%	0.03%	いいえ
	0.015%	0.02%	はい
	0.023%	0.02%	はい
リミット値検査 $\leq 3\text{ppm}$	0.00035%	0.0004%	いいえ
	0.00025%	0.0003%	はい
	0.00028%	0.0003%	はい

8 結果のフォーマット

数値書式の規則



9

レポート

レポートテンプレート	242
レポートの生成	249
デフォルトのレポートテンプレート	251
独立型レポートテンプレート	252
複合型レポートテンプレート	269

レポートテンプレートには、分析の結果データを表示するためのプレースホルダが置かれています。また、テーブル、シグナルプロット、イメージ、フィールドなど、レポートを作成するための基本要素が用意されています。セリティレポートテンプレート編集ツールで任意のレポートテンプレートを編集して、レポートの生成に使用する新しいレポートテンプレートを作成できます。また、スクラッチからまったく新しいレポートテンプレートを作成することもできます。

データディクショナリには書式情報があります。また、生成されたレポート内に表示する結果データのプレースホルダとして、フィールドを選択できます。セリティ NDS は、レポートテンプレートとデータディクショナリを使用して、シングルサンプルまたはシーケンスの分析から得られた結果データをレポートに挿入します。

この章では、セリティ NDS で結果からレポートを生成する方法について説明します。セリティ NDS におけるレポート生成の詳細については、『セリティファーマ QA/QC ネットワークデータシステム コンセプトガイド』の「メソッドの設定」を参照してください。



レポートテンプレート

次に、レポートテンプレートの作成および保存の方法について説明します。

- セリティレポートテンプレート編集ツールの [フィールド] タブに表示されるセリティデータディクショナリで、レポートテンプレート内のフィールドとその書式情報を定義します。
- セリティレポートテンプレート編集ツールでレポートテンプレートレイアウトを編集することで、メソッド内にレポートテンプレートレイアウトを作成できます。
- 各レポートを一貫性のあるフォントとフォントサイズで表示できるように、カスケードスタイルシート (CSS) によって、レポートテンプレートスタイルのパラメータが提供されます。
- 数値データにデータ書式が適用されます。
- ユーザが作成したレポートは、**CerityReports** 共有ディレクトリの下にあるセリティのレポートディレクトリに保存できます。ユーザは、**CerityReports** 共有ディレクトリの下に自分のレポートディレクトリを設定することもできます。
Pharmaceutical QA/QC アプリケーションは、**CerityReports share¥PharmaQC¥Reports** の下にレポートを保存します。

データディクショナリ

セリティデータディクショナリは、セリティリレーショナルデータベースの内容を記述します。このデータベースには、レポートに使用できる複数のデータソースから得られたセリティデータが保存および整理されます。セリティ NDS は、特定のデータ項目をフィールドという用語で表します。レポートテンプレート編集ツールにある [フィールド] タブに、データディクショナリが表示されます。データディクショナリの定義に従ってフォーマットされた結果データが、生成されたレポートに表示されます。

データディクショナリは、次の情報を提供します。

- フィールド名の表示
- レポート生成のためのアクセス情報
- 結果をフォーマットするための書式情報

たとえば、**Multi-injection Summary** テンプレートの場合、セリティレポートテンプレート編集ツールには、次のフォルダとフィールドの名前が表示されます。

- サンプル / シーケンスの分析情報
 - サンプル / シーケンスの履歴
 - マルチ注入の実行履歴
- メソッド処理の設定
 - メソッド情報
 - シングル / マルチ注入の設定
 - シーケンスの設定
- 装置のコンフィグレーションとメソッド設定
- 製品 / レポート情報
- ログブックの実行
- 承認 / 却下レビュー
- サンプルの同定および説明
- サンプル入力情報
- 積分の設定
- マルチ注入サマリの結果
 - マルチ注入変数の結果
 - 化合物
 - 同定されていないピーク
 - 各注入の結果

Sequence Reporting テンプレートの場合、セリティレポートテンプレート編集ツールには、次のフォルダとフィールドの名前が表示されます。

- サンプル / シーケンスの分析情報
- メソッド処理の設定
- 装置のコンフィグレーションとメソッド設定

- 製品 / レポート情報
- ログブックの実行
- 承認 / 却下レビュー
- シーケンス情報
- シーケンス実行
- シーケンス入力情報
 - シーケンス全体の設定
 - シーケンスサンプル情報テーブル
 - シーケンスのテンプレートサンプル テーブル
 - サンプルエントリ情報
- キャリブレーション標準グループ
 - 標準グループ変数結果
 - 化合物
 - 同定されていないピーク
 - 各標準の結果
- QC サンプルグループ
- サンプルグループ
- ユーザ定義のサンプルグループ

データディクショナリファイル `pharmaqc.dd` は、**CerityReports** `share¥PharmaQC¥` ディレクトリにあります。

テンプレートレイアウト

デフォルトのセリティレポートテンプレートは、生成されたレポートのレイアウトを提供します。メソッドビューの [レポート] 作業領域で、デフォルトのセリティレポートテンプレートから、レポートを生成するための適切なレポートの形式を選択できます。また、セリティレポートテンプレート編集ツールで、デフォルトのセリティレポートテンプレートを編集したり、テンプレートを新しく作成することもできます。[レポート] 作業領域から、メソッドの作成または変更中にセリティレポートテンプレート編集ツールにアクセスできます。

独立型レポートテンプレートおよび複合型レポートテンプレートに、レポートコンポーネントが用意されています。これらのコンポーネントを編集したり、新しいレポートテンプレートに追加することができます。レポートテンプレートに結果フィールドを挿入すると、HTML 要素の `<SPAN>` が HTML に挿入されます。この要素は、`ExpandTo` 属性をフィールドテキスト識別子とともに使用します。`ExpandTo` 属性の値は、データディクショナリ内のフィールド定義を参照します。たとえば、「メソッド処理の設定」の下に `Single Injection Reporting` というデータディクショナリの場合、HTML に **method name** というフィールドが表示されます。

```
<SPAN expand to=
"Method.Method.Title">XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX</SPAN>
```

このデータフィールドは、レポートテンプレートに次のように表示されます。

```
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
```

レポートを生成すると、上のデータフィールドは実際の値に置き換えられます。

注

`<SPAN>`HTML 要素で使われている `ExpandTo` 属性は、標準の HTML 属性ではありません。`ExpandTo` 属性はセリティ固有の属性です。

セリティレポートテンプレート編集ツールでは、メソッド固有のフィールド(カスタム計算、カスタムサンプル変数など)およびデバイス固有の項目をメソッドに挿入することもできます。

テンプレートスタイル

見やすいレポートを作成するには、画面スタイルと印刷スタイルの関係に注意する必要があります。`CSS2` (HTML 4.0 の拡張機能)には、一貫性のあるレイアウトでレポートを作成するためにスタイルパラメータが用意されています。セリティ NDS は、`ScreenStyle.css` ファイルで画面スタイルを定義し、`PrintStyle.css` ファイルで印刷スタイルを定義します。

セリティレポートビューアに表示されるレポートには、**ScreenStyle.css** で設定された画面スタイルが適用されます。画面スタイルは、レポートを適切に表示するための書式を提供します。**PrintStyle.css** によって設定される印刷スタイルは、レポートを適切に印刷するための書式を提供します。画面スタイルと印刷スタイルには、異なる書式が適用されます。**ScreenStyle.css** に合わせて **PrintStyle.css** を変更できます。画面スタイルでは、テーブルの同じ列内にあるセルで小数点の位置を揃えるために、固定幅フォントの **MS Sans Serif** が必要です。タイトル、見出し、ヘッダー、フッター、テーブルのキャプションなど、テーブルの外のテキストには、固定幅の数字とともにデフォルトのプロポーションアルフォント **Arial** を使用できます。

レポートを適切に表示するためのハードウェアの必要条件として、画面サイズを **1024×768** ピクセルに、色数をハイカラーに設定したビデオカードが必要です。セリティレポートビューアは、必要な書式設定を適用してレポートを表示および印刷します。

注

規制事項により、レポートをファイルに出力するには、セリティレポートビューアを使用する必要があります。Microsoft Internet Explorer(MSIE) を使ってレポートを出力すると、セリティレポートビューアとは異なるページのヘッダー / フッターが表示されます。MSIE で印刷されたレポートは、有効なレポートとは見なされません。

データ書式

セリティソフトウェア管理コンソールを使用すると、レポートに表示する結果データにデータ書式を定義できます (そのロール機能が割り当てられている場合)。メソッド固有の書式によってデフォルトの書式が上書きされていない限り、セリティファーマ **QA/QC** アプリケーションは、ユーザがフィールドを表示するたびにデフォルトのフィールド書式を適用します。ユーザが変更できるのは、書式タイプを持つように定義されたフィールドだけです。これは、セリティソフトウェア管理コンソールで、数値および日時の書式の [システム全体の設定] の下に定義されます。セリティアドミニストレータ以外のユーザは、システム全体の設定を変更することはできません。232 ページの「**システム全体の数値書式**」を参照してください。

セリティデータ書式仕様は数値データだけに適用されます。テキストデータはすべてレポートに表示されます。フィールド幅を超えている場合でも、テキストデータはレポートの生成時に切り捨てられません。

レポートテンプレートには、レポート内の結果データに関連付けないデフォルトのフィールドプレースホルダを置くことができます。テキストデータのデフォルトのプレースホルダには、連続する文字 x が表示されます。数値データのデフォルトのプレースホルダには、セリティ書式仕様の定義がそのまま表示されます。たとえば、数値フィールドに #####.DDD と表示されます。

レポートテンプレートの保存場所

セリティネットワークデータシステム (NDS) は、セリティ NDS クライアント / サーバシステムのインストール時に、サーバのファイルシステムにレポートテンプレートを保存し、共有ディレクトリ **CerityReports** を作成します。また、Cerity NDS Professional システムのインストール時に、ローカルコンピュータに **CerityReports** 共有を作成します。**CerityReports** 共有を介して、次の機能を利用できます。

- レポートテンプレートファイルにアクセスする
- ファイル内に保存されているレポートにアクセスする
- レポートビューアでレポートを表示する

セリティをインストールすると、インストーラによって **CerityReport** 共有ディレクトリが設定されます。詳細については、『インストールガイド』を参照してください。**CerityReport** 共有には次のディレクトリが作成されます。

表 12 CerityReport 共有

ファイルディレクトリ	内容
Pharmaqc	pharmaqc.dd ファイル
Pharmaqc¥Reports	生成されたレポートファイル
Pharmaqc¥Templates	独立型レポートテンプレート (HTM、HTML)

表 12 CerityReport 共有

ファイルディレクトリ	内容
Pharmaqc¥Templates¥Compliance	IQ/OQ/PV レポートのテンプレート
Pharmaqc¥Templates¥Composite	複合型レポートテンプレート (XML)
Pharmaqc¥Templates¥Images	レポートのイメージ
Pharmaqc¥Templates¥Sections	ほかのテンプレートに挿入できるテンプレート
Pharmaqc¥templates¥New	新しいテンプレートを作成するための基本テンプレート
Pharmaqc¥Templates¥Preview	ユーザインタフェースからビューやテーブルを出力するためのテンプレート
Pharmaqc¥templates¥Methods	メソッドの内容だけを出力するためのテンプレート
Pharmaqc¥templates¥Devices	デバイスの設定を出力するためのテンプレート

ユーザは、自分のレポートを整理するためにサブディレクトリを作成できます。**Sample Entry** や **Sequence Sample Entry Report Destination** にサブディレクトリを追加できます。レポートの生成中にシステムがサブディレクトリを作成するため、ユーザがレポートの出力先のサブディレクトリをファイルシステムに作成する必要はありません。レポートの生成中、ディレクトリとその内容は読み取り専用設定されます。ディレクトリが上書きされないように、出力先のディレクトリには数値でサフィックス (-####) が付けられ、それぞれ一意のディレクトリが作成されます。

セリティ NDS は、**CerityReport** 共有ディレクトリへのアクセスを制限します。詳細については、26 ページの「[セリティレポートへのアクセス](#)」を参照してください。

レポートの生成

メソッドの [レポート] 作業領域を使用して、各レポート形式のデフォルトのレポートテンプレートを選択できます。シングルサンプルまたはシーケンスの分析中に有効なレポートだけが生成されるように、特定のレポート形式を有効または無効に設定できます。セリティファーマ QA/QC アプリケーションは、シングル注入分析、サンプル分析、またはシーケンス分析の終わりに、有効なレポートを生成します。厳密な順序は、シーケンスの厳密なキャリブレーションやブラケットによって異なります。たとえば、標準は、ブラケットによって複数回レポートされることがあります。

レポートの保存の順序

次に、シーケンスレポートで個別のレポートがファイルシステムに保存される例を示します。

MySeqReport¥

```
¥001 Multi-injection Summary Group¥
    default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅreport.xml
    ¥01 Standard Single
    Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
    xml
    ¥02 Standard Single
    Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
    xml

¥002 Multi-injection Summary Report¥
    default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅreport.xml
    ¥01 Sample Single
    Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
    xml
    ¥02 Sample Single
    Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
    xml
```

```
¥003 Multi-injection Summary Report¥
default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅreport.xml
¥01 Standard Single
Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
xml
¥02 Standard Single
Injection¥default.htmÅÅ*.gifÅÅ*.cssÅÅ*.wmfÅÅreport.
xml

¥Sequence
default.htmlÅÅ*.gifÅÅ*.css

¥QC Sample Group
default.htmlÅÅ*.gifÅÅ*.css
```

レポートでは、Agilent のロゴの GIF ファイルを使用できます。また、ユーザ独自のイメージファイルを挿入することもできます。セリティ NDS は、イメージファイルを **Templates** ディレクトリフォルダの下の **Images** フォルダに保存します。レポートテンプレートにコピーされるイメージファイルはすべて、**Images** フォルダに保存する必要があります。セリティ NDS は、カスケードスタイルシート (CSS) ファイルを **Templates** ディレクトリフォルダに保存します。一貫性のあるレポートを作成するには、各レポートフォルダに **ScreenStyle.css** と **PrintStyle.css** が含まれている必要があります。**Windows** メタファイル (WMF) は、クロマトグラムのイメージを提供するクロマトグラムイメージファイルです。クロマトグラムを生成するレポートでは、注入レポートフォルダに **WMF** ファイルも保存されます。**report.xml** は、テンプレートファイルの名前、サーバ名、プリンタ、アプリケーション、メタ情報などのレポートファイル情報を提供します。

デフォルトのレポートテンプレート

セリティ NDS には、シングルサンプルやシーケンスのレポートを生成するためのデフォルトのテンプレートが用意されています。メソッドの[レポート]作業領域からデフォルトのレポートテンプレートにアクセスできます。各レポート形式について、標準のレポートテンプレートを選択するか、標準のレポートテンプレートの要約バージョンまたは詳細バージョンを選択できます。3つのデフォルトのレポート形式のファイル名は次のとおりです。

- 標準テンプレート - <template name>.html
- 要約テンプレート - <template name_short>.htm
- 詳細テンプレート - <template name_d>.html

各レポート形式について、独立型レポートテンプレートを選択してレポートに挿入できます。また、複合型レポートテンプレートの作成を選択することもできます。複合レポートには、1つのシングルサンプルまたはシーケンスに対してすべてのレポートテンプレートを含めることができます。ユーザは、複合レポートに入れるレポートテンプレートを選択できます。

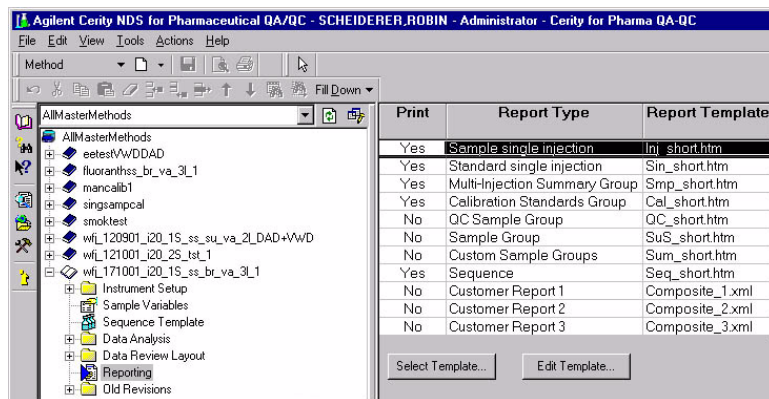


図 63 [レポート] 作業領域

独立型レポートテンプレート

独立型レポートテンプレートは、サンプル注入向けシングル注入テンプレート、およびキャリブレーション注入向け標準サンプル注入テンプレートを含むレポート形式を指定します。グループやサマリの独立型レポートテンプレートには、マルチ注入サマリ、キャリブレーション用標準サンプルグループ、QC サンプルグループ、サンプルグループ、カスタムサンプルグループ、およびシーケンスレポートがあります。個別テンプレートには次の情報を表示できます。

- サンプル識別情報は、サンプル名、注入の日時、および装置の名前を含みます。
- メソッドリファレンスは、適用されたメソッドを識別します。メソッドリファレンスは、テストを再現できるだけの十分な情報を提供する必要があります。オプションとして、サンプルログブック、メソッドパラメータ、システムスータビリティの結果、装置履歴、シーケンスリファレンス、カラムプロパティ、およびリミット値の情報を含むことができます。ユーザは、変更されたパラメータとともにオペレータと装置を識別します。
- 結果セクションでは、化合物またはピークを最初のインデックスに、注入またはサンプル名を 2 番目のインデックスにして、テーブルに結果を表示できます。結果セクションには、アmountデータと統計サマリ (リミット値チェックのレポートを含む) を入れることができます。
- クロマトグラムセクションには、注入のクロマトグラムがあります。複数のクロマトグラムを重ねて表示したり、異なるグラフに同じ時間軸で表示することができます。
- 装置モジュールは、モデル番号、製造元、シリアル番号、バージョン、ファームウェアなどの装置の基本情報を提供します。

サンプルシングル注入

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Inj.html、
Inj_Short.htm、Inj_D.html

サンプルシングル注入テンプレートは、キャリブレーションを
除く各注入に対するシングル注入レポートを作成します。

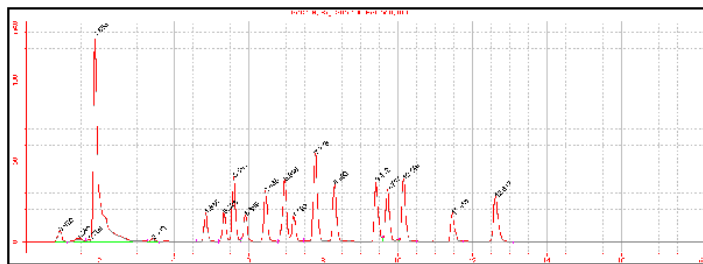
Sample single injection

Sample identification

Sample identification		
Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample method description

Method (rev.)	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)	Calibration created	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modified	sys_Date, sys_Time
Instrument	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument rev.	sys_Date, sys_Time



Sample single injection compounds

RT	Compound	Peak area	Amount	Unit	Resp. f.	Tailing f.
#####.##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DDDD	###.##	XXXXX	X.DDDD	#####.###

デフォルトのレポートテンプレート

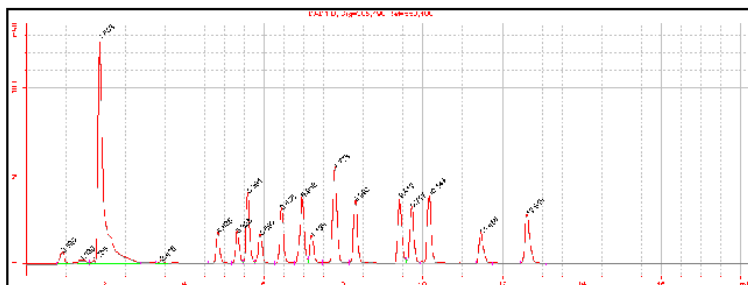
Sample single injection report

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample Method Description

Sample Method Description			
Method Name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration Creation	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration Modification	sys_Date, sys_Time
Instrument Name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument Revision	sys_Date, sys_Time



Sample single injection compounds

Retention Time	Compound Name	Amount	Unit	Response Factor	Tailing Factor
#####	X	###	XXXX	X.DDDD	#####

Instrument: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Info: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisiton Server: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acq. Server Name: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Instrument Description

```
ID:          XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Name:        XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Revision:    #####
Information:  XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
```

Instrument Module Description

[illegible]

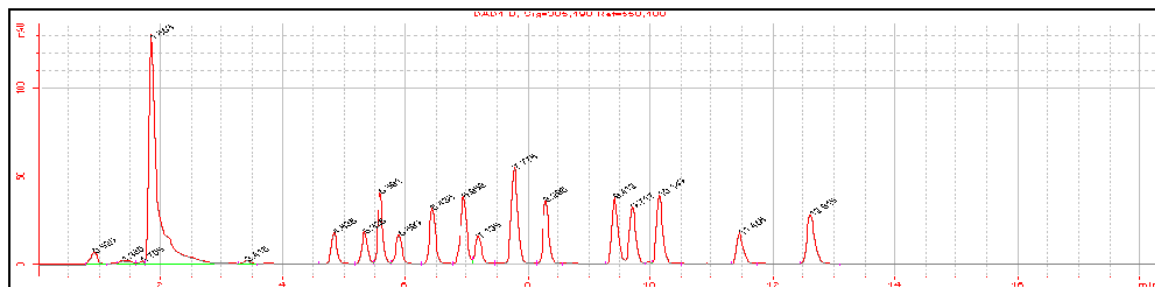
Sample single injection detailed report

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample method description

Method name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Method revision	###
Calibration creation	sys_Date, sys_Time	Calibration modification	sys_Date, sys_Time
Instrument name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument revision	###



Sample single injection compounds

Compound	RT	Amount	Units	Area %	Tailing	Limit Check (Compound)
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DD	X.DDDD	XXXX	X.DDDD	## ##	XXXXXXXXXXXX

Instrument: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Info: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisiton server: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acq. server name: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Instrument module reports will replace this section. Don't edit this box.

標準サンプルシングル注入テンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Sin.html、
Sin_short.htm、 Sin_D.html

標準サンプルシングル注入テンプレートは、キャリブレーションサンプルの注入結果を提供します。各キャリブレーション注入から 1 つの標準サンプル注入レポートが生成されます。

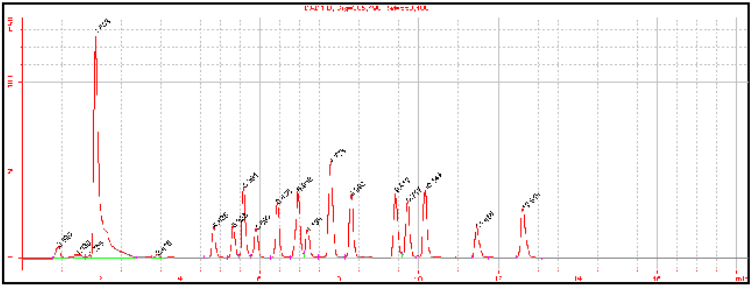
Standard single injection condensed report

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample method description

Method (Rev)	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)	Calibration created	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modified	sys_Date, sys_Time
Instrument	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument rev.	sys_Date, sys_Time



Compound calibration info

Compound	Area	Amount	Unit	RF Rsp/Amt	Amt calc. method	Calib.
XXXXXXXXXX	X.DDDD	X.DDDD	XXXXX	##.DDDD	XXXXXXXXXX	XXXXX

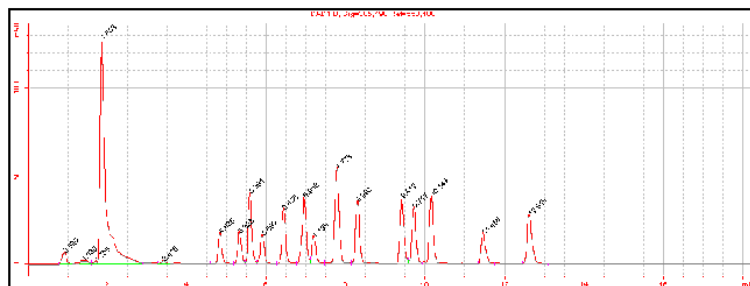
Standard single injection report

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample method description

Method name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration created	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modified	sys_Date, sys_Time
Instrument name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument revision	sys_Date, sys_Time



Quantification results of compounds

Compound	Amount	Unit	RF (Rsp/Amt)	Limit check (Compound)	Used for cal.
XXXXXX	X.DDDD	XXXXX	X.DDDD	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX

デフォルトのレポートテンプレート

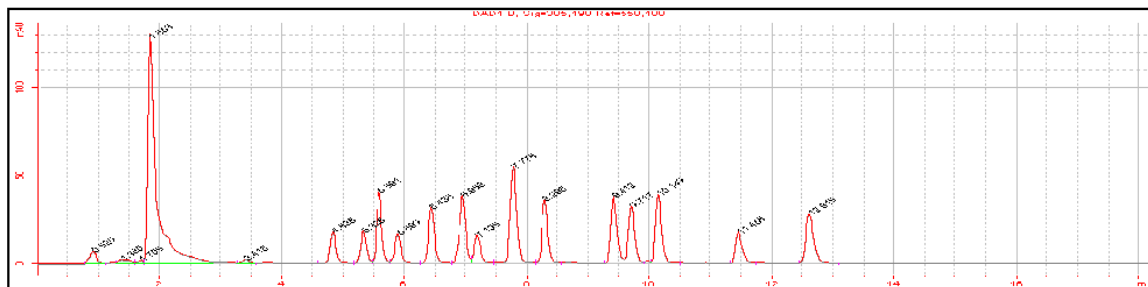
Standard single injection detailed report

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXXXX
Date	Start	sys_date, sys_time
	End	sys_date, sys_time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Acquisition		sys_date, sys_time
Injection		## of ##

Sample method description

Method name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Method revision	###
Calibration creation	sys_Date, sys_Time	Calibration modification	sys_Date, sys_Time
Instrument name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument revision	###



Quantification results of compounds

Compound	Amount	Unit	RF (Rsp/Amt)	Limit Check (Compound)	Used for cal.
XXXXXX	X.DDDD	XXXXX	X.DDDD	XXXXXXXXXX	XXXXXXXX

Quantification results of peaks

Compound	RT	Height	Area	Area %	Width	Tailing	Symmetry
	X.DD	X.DDDD	X.DDDD	X.DDDD	X.DDDD	##.###	##.###

Quantification results of peaks

Compound	RT	Plate # USP	Plate # BP	Plate # JP	Peak resolution EP/JP/BP/DAB	Peak resolution USP
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DD	## ###	## ###	## ###	## ###	## ###

マルチ注入サマリグループテンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Smp.html、
Smp_Short.htm、 Smp_D.html

マルチ注入サマリグループテンプレートは、1つのサンプルのマルチ注入向けのテンプレートです。

Multi-Injection summary group

Sample Condensed Identification

Sample Condensed Identification			
Sample Name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
Date	Start	sys_Date, sys_Time	
	End	sys_Date, sys_Time	
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
Sample Type		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	

Sample method description

Method (rev.)	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)	Calibration created	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modified	sys_Date, sys_Time
Instrument	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument rev.	sys_Date, sys_Time

Compound	Amount (known)	Unit	Signal Short Description	Limit Check (Compound)
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DDDD	XXXXX	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX

Multi-Injection summary group

Sample identification

Sample Identification			
Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
Date	Start	sys_Date, sys_Time	
	End	sys_Date, sys_Time	
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
Sample Type		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	

Method identification

Method name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration creation	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modification	sys_Date, sys_Time
Instrument name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument revision	sys_Date, sys_Time

Retention time	Compound name	Amount	Units	Limit Check (Compound)
X.DD	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DDDD	XXXXX	XXXXXXXXXX

9 レポート
デフォルトのレポートテンプレート

Multi-Injection summary group

Sample identification

Sample name		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Date	Start	sys_Date, sys_Time
	End	sys_Date, sys_Time
Instrument		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sample type		XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Method identification

Method name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration creation	sys_Date, sys_Time
Sample scheduler	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Calibration modification	sys_Date, sys_Time
Instrument Name	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument revision	sys_Date, sys_Time

Multi-Injection compound results

Compound	RT	Amount	Units	Limit check (Compound)	Limit check (Peak)	Signal
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DD	X.DDDD	XXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXX

キャリブレーション用標準サンプルグループテンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Cal.html、
Cal_Short.htm、 Cal_D.html

キャリブレーション用標準サンプルグループレポートテンプレートは、キャリブレーションサンプルグループ向けのテンプレートです。

Calibration standards group (condensed)

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified Peaks: ##

Standard sample results				
#	Sample	Position	Inj. vol.	Limit (Standard)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	### DD	XXXXXXXXXX

Calibration standard group

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified Peaks: ##

Standard sample group variables

#	Standard name	Amount	Position	Inj. vol.
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	##.DDDD	XXXXXXXX	###.DD

Standard sample group limit results

#	Standard name	Compound	Limit (Calib Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX

Calibration standard group report

Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Sample	Seq. order	Compound name	Limit check (Sample)
##	##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX

Sample	Seq. order	Compound name	Limit check (Compound)
##	##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX

Number of Unknowns: ##

QC サンプルグループテンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :QC.html、
QC_Short.htm、QC_D.html

QC サンプルグループレポートテンプレートは、QC サンプルグループ向けのテンプレートです。

QC sample group (condensed)

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

QC sample results

#	Sample	Position	Inj. vol.	Limit (Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXX	###.DD	XXXXXXXX

QC sample group

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

QC sample group variables

#	QC name	Amount	Position	Inj. vol.
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	##.DDDD	XXXXXXXX	###.DD

QC sample group limit results

#	QC name	Compound	Limit (QC Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXX

QC sample group (detailed)

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

QC sample group variables

#	QC name	Amount	Position	Inj. vol.
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	##.DDDD	XXXXXXXXXX	###.DD

QC sample group limit results

#	QC name	Compound	Limit (Compound)	Limit (QC Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXX

サンプルグループテンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Sus.html、
Sus_Short.htm、Sus_D.html

サンプルグループレポートテンプレートは、サンプルグループ
向けのテンプレートです。

Sample group (condensed)

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence start:	sys_Date, sys_Time
Sequence end:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

Sample results

#	Sample	Position	Inj. vol.	Limit (Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	###.DD	XXXXXXXXXXXX

Sample group

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

Sample group variables

#	Sample name	Amount	Position	Inj. vol.
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	##.DDDD	XXXXXXXX	###.DD

Sample group (detailed)

Sequence name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Sequence Start:	sys_Date, sys_Time
Sequence End:	sys_Date, sys_Time
Method (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX (###)

Number of unidentified peaks: ##

Sample group variables

#	Sample name	Amount	Position	Inj. vol.
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	##.DDDD	XXXXXXXX	###.DD

Sample group limit results

#	Sample name	Compound	Limit (Compound)	Limit (Sample)
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXX	XXXXXXXX

カスタムサンプルグループテンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Sum.html、
Sum_Short.htm

カスタムサンプルグループテンプレートは、ユーザ定義サンプルグループ向けのテンプレートです。

Custom sample groups

Number of Custom Groups: ##

Samples in Group	Group Name	Limit (Compound)
##	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX

Custom sample groups

Number of Custom Groups: ##

Samples in Group	Group Name
##	XXXXXXXXXXXXX

Group	Sample	Amount	Position	Inj. Vol.
XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	X.DDDD	XXXXXXXXX	###.DD

Compound	Limit (Compound)	Sample	Position	Limit (Sample)
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX

シーケンステンプレート

デフォルトのテンプレートファイルの名前 :Seq.html、
Seq_Short.htm、 Seq_D.html

シーケンステンプレートは、すべてのサンプル注入レポートと
キャリブレーション注入レポート向けに用意されます。

Sequence report (condensed)

Sequence Name (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Revision:	###
Sequence description:	*		
Start:	sys_Date, sys_Time	End:	sys_Date, sys_Time
Instrument ID:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Method parameters

Method: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Revision: ### Last modified: sys_Date, sys_Time

Reporting

Destination: XXXXXXXX
Printer: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
File: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Sequence rollout

	Sample Type	Calibration Level	Bracketing
##	XXXXXXXXXX	XXXX	XXXXXXXXXX

Sequence samples

	Name	Position	Modified inj. volume	Amount	Unit	Cal. level
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXX	###.DD	##.DDDD	XXXXX	XXXXXXXX

Sequence report

Sequence Name (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Revision:	###
Sequence description:	*		
Start:	sys_Date, sys_Time	End:	sys_Date, sys_Time
Instrument ID:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Method parameters

Method: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Revision: ### Last modified: sys_Date, sys_Time
Description: xxxxxxxx

Reporting

Destination: XXXXXXXX
Printer: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
File: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Report	Enabled	Report type	Template
##	XX	XXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX

Instrument

Module	Model	Ord #	Manufacturer	Serial #	Version	Firmware version
##	XXXXXX	#	XXXXXX XXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Sequence rollout

	Sample Type	Calibration Level	Bracketing
##	XXXXXXXXXXXXX	XXXX	XXXXXXXXXXXXX

Sequence samples

	Name	Position	Modified inj. volume	Amount	Unit	Cal. level
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXX	###.DD	##.DDDD	XXXXXX	XXXXXXXX

9 レポート
デフォルトのレポートテンプレート

Sequence report (detailed)

Sequence Name (rev):	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Revision:	###
Sequence description:	*		
Start:	sys_Date, sys_Time	End:	sys_Date, sys_Time
Instrument ID:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	Instrument name:	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Method parameters

Method: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Revision: ### Last modified: sys_Date, sys_Time
Description: xxxxxxxx

Reporting

Destination: XXXXXXXX
Printer: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
File: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Report	Enabled	Report type	Template
##	XX	XXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX

Instrument

Module	Model	Ord #	Manufacturer	Serial #	Version	Firmware version
##	XXXXXX	#	XXXXXXXX XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXX

LogBook name: XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

	Event Description	Entity	Audit Comment	Time Value (local)	ESig Auth.
##	Description	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	Comment	Time Stamp	XXXX

Sequence rollout

	Sample Type	Calibration Level	Bracketing
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXX	XXXXXXXXXXXXX

Sequence samples

	Name	Position	Modified inj. volume	Amount	Unit	Cal. level
##	XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXX	###.DD	##.DDDD	XXXXXX	XXXXXXXXXX

複合型レポートテンプレート

複合型レポートテンプレートは、一連の独立型レポートテンプレートをカバーページ付きの 1 つのレポートにまとめます。たとえば、複合レポートで、シングル注入レポートから始まりシーケンスレポートで終わる結果をまとめることができます。複合型レポートテンプレートは、ファイルまたは指定のプリンタに出力するように選択されたレポートテンプレートをまとめるための XML ファイルです。

3 つの複合レポートのファイル名は次のとおりです。

- カスタマレポート 1:Composite_1.xml
- カスタマレポート 2:Composite_2.xml
- カスタマレポート 3:Composite_3.xml

ユーザは、シーケンスのカスタマレポートだけを新しく作成できます。シーケンスの新しいデフォルトのカスタマレポートのファイル名は、sequence.xml です。

複合型レポートテンプレートは、独立型レポートテンプレートとは別に設定されます。この例の複合型レポートテンプレートは、次の順でレポートを設定します。

- カバー
- シーケンス
- 装置
- カスタムサンプルグループ
- サンプルグループ
- QC サンプルグループ
- キャリブレーション用標準サンプルグループ
- マルチ注入サマリグループ 1
 - サンプルシングル注入 1
 - サンプルシングル注入 2
 - サンプルシングル注入 n
- マルチ注入サマリグループ n

ページ番号はレポート全体で付けられます。

9 レポート

デフォルトのレポートテンプレート

索引

A

ABS, 191
ACOS, 203
ACOSH, 203
ADDRESS, 191
AND, 205
ANDI, 36
ASIN, 203
ASINH, 203
ASTM 法, 220
ATAN, 204
ATAN2, 204
ATANH, 204
AVERAGE, 201

B

BP, 211

C

CALL, 28, 33, 191
CEILING, 192
Cerity
 ユーザ, 23
 ログオン, 23
セリティアドミニストレータ, 23
セリティ管理エージェント, 37
セリティの物理モデル, 16
CHAR, 192
CHOOSE, 192
CLEAN, 192
CODE, 192
COLUMN, 192
COLUMNS, 192
CONCATENATE, 192

COS, 203
COSH, 203
COUNT, 192
COUNTA, 193
COUNTIF, 193

D

DAB, 211
DATE, 193
DATEVALUE, 193
DAY, 193
DAYS360, 193
DCOM, 16

E

EP, 211
ERROR.TYPE, 193
ESTD, 107, 167, 176
ESTD%, 180
EVEN, 193
EXACT, 193
EXP, 194

F

FACT, 194
FALSE, 207
FDA 21 CFR part 11.10a, 29, 38
FDA 21 CFR part 11.10b, 30
FDA 21 CFR part 11.10c, 28, 31, 32, 33
FDA 21 CFR part 11.10d, 23, 27
FDA 21 CFR part 11.10e, 32, 42, 43, 46, 49
FDA 21 CFR part 11.10e c73, 42, 43, 49
FDA 21 CFR part 11.10e c75, 30, 46, 49
FDA 21 CFR part 11.10f, 28, 31, 37, 42

FDA 21 CFR part 11.10g, 25, 46
FDA 21 CFR part 11.10h, 39
FDA 21 CFR part 11.200, 26, 45, 51
FDA 21 CFR part 11.300, 23, 51
FDA 21 CFR part 11.50, 50
FDA 21 CFR part 11.70, 45, 51
FIND, 194
FINDB, 194
FIXED, 194
FLOOR, 194

G

GUID, 49

H

heartbeat, 21
HLOOKUP, 196
HOUR, 194

I

IF, 205
INDEX, 194
INDIRECT, 194
INT, 195
ISBLANK, 205
ISERR, 205
ISERROR, 205
ISLOGICAL, 205
ISNA, 205
ISNONTEXT, 206
ISNUMBER, 206
ISREF, 206
ISTD, 107, 123, 167, 177
ISTD%, 180
ISTEXT, 206

索引

J

JP, 211

L

LEFT, 195
LEFTB, 195
LEN, 195
LENB, 195
LN, 197
LOG, 195
LOG10, 195
LOOKUP, 195
LOWER, 196

M

MATCH, 196
MAX, 196
MID, 196
MIDB, 196
MIN, 196
MINUTE, 196
MOD, 196
MONTH, 196

N

N, 197
NA, 197
NOT, 206
NOW, 197
NTFS, 18

O

ODD, 197
OFFSET, 197
OR, 206

P

PI, 207
PRODUCT, 197
PROPER, 197

R

RAND, 197
REGISTER.ID, 198
REPLACE, 198
REPLACEB, 198
REPT, 198
RIGHT, 198
RIGHTB, 198
ROUND, 198
ROUNDDOWN, 198
ROUNDUP, 198
ROW, 199
ROWS, 199

S

SEARCH, 199
SEARCHB, 199
SECOND, 199
SIGN, 199
SIN, 203
SINH, 203
SLN, 199
SN 比, 219
SQRT, 199
STDEV, 201
STDEVP, 201
SUBSTITUTE, 199
SUM, 201
SUMIF, 201
SUMSQ, 202

T

T, 205
TAN, 203
TANH, 204
TEXT, 199
TIME, 199
TIMEVALUE, 199
TODAY, 200
TRIM, 200
TRUE, 207

TRUNC, 200
TYPE, 200
t 検定, 137

U

UPPER, 200
USP, 211

V

VALUE, 200
VAR, 202
VARP, 202
VLOOKUP, 195

W

WEEKDAY, 200
Windows NT ファイルシステム, 18

Y

YEAR, 200

あ

赤色のフィールド, 39
アクセス
 管理, 13, 16
 交互, 37
 セリティファーマ QA/QC, 24
 ソフトウェア管理, 23
 データオブジェクト, 37
アクセス管理, 13, 16
アマウント, 108
アマウント乗数, 174

い

移行, 33
移動平均, 118

え

英国薬局方, 211
 エラー処理, 41
 演算子, 190

お

オブジェクトアクセスの同期, 37
 オブジェクトのグローバル意識
 別子, 49
 オブジェクト履歴, 49
 折れ線近似, 130

か

カージナルポイント, 61, 63
 開始時間, 58
 外部キー, 38
 外部標準, 107, 167, 176
 化合物, 103, 146
 キャリブレーションされてい
 ない, 182
 化合物テーブル, 150, 184
 重なり合ったピーク, 73
 加重, 131
 可変アmountキャリブレーション, 105, 116, 124
 監査機能, 46
 監査証跡
 恒久的, 43
 操作, 42
 追跡確認, 42
 動作, 46
 [監査] ノード, 45

き

希釈率ファクタ, 175
 規則 21 CFR, 23
 キャリブレーション, 103
 可変アmount, 105, 116, 124
 曲線, 125

曲線近似, 113
 固定アmount, 105, 115, 122
 シングルレベル, 104
 精度, 105
 テーブル, 104, 108, 112
 範囲, 113
 標準, 104
 ファクタ, 173
 ポイント, 103, 107
 方法, 117
 マルチレベル, 104
 レベル, 103

キャリブレーションされていない
 化合物, 182
 キャリブレーションポイントの加
 重, 131
 共有データの完全性, 37
 共有ログオン, 25

許可
 機能, 27
 ロール, 27

曲線近似
 折れ線, 130
 三次, 127
 指数, 129
 対数, 129
 直線, 126
 二次, 127
 べき乗, 129
 レスポンスファクタの平均
 , 131

記録
 機密性, 50

<

空隙時間, 213
 クラスタディスク, 21
 クラスタリング, 20

け

結果のフォーマット, 231, 243
 原点, 126, 130
 検量線, 104

こ

交互アクセス, 37
 固定アmountキャリブレーション, 105, 115, 122

さ

残差
 相対, 136
 残差標準偏差, 135
 三次曲線近似, 127
 算術演算子, 190
 サンプル, 109
 サンプルアmount, 175
 サンプル乗数, 174
 サンプル除数, 175

し

シーケンス, 117
 シグナル, 147
 シグナル識別情報, 146, 151, 153
 シグナル相関, 147, 160
 指数曲線近似, 129
 システムスータビリティ, 212
 システムログブック, 47
 自動積分, 97
 終了時間, 58
 手動積分, 99
 手動のデータ入力, 39
 手動リキャリブレーション, 115
 乗数
 サンプル, 174
 初期ピーク幅, 93
 初期ベースライン, 58, 59

書式タイプ, 数値, 233
ショルダ, 64, 74
ショルダ検出, 93
シングル更新キャリブレーション, 117
シングルレベルキャリブレーション, 104, 110
信頼性, 20

す

数値書式, 232
数値書式, 規則, 238
スキム基準, 84
ステータスリターン, 41
ストレージ管理, 33
スロープ, 64
スロープ感度, 93

せ

正確度, 232
精度, 232
精度, カスタム計算, 236
積分イベント, 58, 93
セッション, 24
セッションのロック, 25
絶対リテンションタイム, 153
セルロック, 39
選択係数, 219

そ

相関係数, 134
相対アマウント, 178
相対残差, 136
相対リテンションタイム, 146, 149, 158
相対レスポンス, 171, 178
ファクタ, 105
装置ログブック, 47

総ブラケットキャリブレーション, 117
ソフトウェア管理へのアクセス, 23

た

ターミナルサーバ, 22
シンメトリー
ピーク, 214
対数曲線近似, 129
タイムイベント, 96
タイムウィンドウ, 120, 147, 153
タイムリファレンスピーク, 145, 146, 149
高さ %, 167, 172
高さパーセント, 167
高さリジェクト, 93, 95
谷高さ比, 84
タンジェントスキム, 81
タンジェントピーク幅, 214
段数, 215
段の高さ, 215

ち

頂点, 58
直線近似, 126
陳腐化, 33

て

データ
アーカイブ, 31
移行, 33
解析, 16
結果, 16
自動処理, 37
生, 16
不適切, 40
保存, 16
矛盾, 38
メタ, 16

リストア, 32
リテンション, 32
データ書式, 結果データ, 246
データストレージ, 33
データソース
接続の必要条件, 24
ログオン, 24
データディクショナリ, 242
データのアーカイブ, 31
データ破損の検出, 38
データバリデーション, 41
データベースサーバ, 18
データモデル, 30
データリストア, 32
テリングファクタ, 214
テールスキム高さ比, 84
デッドタイム, 213
デバイスチェック, 39 to 40
電子署名, 50
テンプレートスタイル, レポート, 245
テンプレートディレクトリ, 26

と

ドイツ薬局方, 211
統計計算, 134
同定されていないピーク, 182
同定テーブル, 145, 146
取込バッファ, 19
ドリフト, 221
トレーサビリティ
オブジェクトインスタンスの
アクティブ化, 44
オブジェクトクラスのアク
ティブ化, 43
システム規模のアクティブ化, 43
電子署名, 43
ユーザごとのアクティブ化, 44

な

内部標準, 107, 123, 167, 177

に

二次曲線近似, 127

日本薬局方, 211

認証, 23

ね

ネガティブピーク, 61

ネットリテンションタイム, 213

の

ノイズ, 220

は

倍率, 174

範囲, 233

バンチング, 69

ひ

ピーク, 146

 同定されていない, 182

ピークグループ, 184

ピーク谷比, 80

ピーク認識, 70

 フィルタ, 67

ピークの開始, 62

ピークのグループ化, 161

ピークの終了, 62

ピークの頂点, 62, 73

ピーク幅, 61, 66, 94, 95, 214

ピーク分離コード, 88

ピーク面積, 90

ピーク和, 150

微分, 59, 67

標準偏差

 残差, 135

非リファレンスピーク, 145

ふ

フィールドタイプ, 数値, 232

フィルタ

 ピーク認識, 67

複数の一致, 154

複数のリファレンスピーク, 156

複数ユーザ

 アクセス, 25

 共有ログオン, 25

 トレーサビリティ, 25

 ワークステーションごと, 25

フロントピークスキム, 86

分割

 品質, 217

分離能, 217

へ

平均レスポンスファクタ近似
 , 131

米国薬局方, 211

ベースライン構築, 76

ベースライン追跡 (落ち込みなし
), 78

ベースラインの落ち込み, 78

ベースラインの追跡, 59, 79

ベースラインの割り当て, 60, 76

べき乗曲線近似, 129

変動, 221

ほ

保持係数, 213, 219

補正 %, 167, 181

補正係数, 174

補正リテンションタイム, 155

ま

マルチシグナル, 157, 159

マルチレベルキャリブレーション
 , 104, 112

み

見つかからないピーク, 154

め

メインピーク, 146

面積 %, 167, 172

面積パーセント, 167

エリアリジェクト, 93

や

薬局方, 211

 英国, 211

 日本, 211

 米国, 211

 ヨーロッパ, 211

ゆ

ユーザ, 23

ユーザアカウント, 23

ユーザログブック, 47

よ

溶媒ピーク, 64, 91

容量比率, 213

ヨーロッパ薬局方, 211

予想されるリテンションタイム
 , 146

ら

ライセンスサービス, 18

ラボのネットワークサービス, 18

索引

り

リキャリブレーション, 103, 114
 手動, 115
リテンション, 32
リテンションタイム, 108, 145, 212
 更新, 118
リファレンスピーク, 145, 155
リミット値, ピークパラメータ
 , 223
リミット値チェック, 226
利用度, 20

ログオン, 23
ログブック
 システム, 46
 装置, 46
 ユーザ, 46
 ロール, 46
ログブックビューア, 46

わ

アンアサインドピーク, 87

れ

レイアウト, レポート, 244
レスポンス, 108, 109, 167
レスポンス %, 172
レスポンスファクタ, 110, 167, 173
レポート, 241
レポートスプーラサービス, 18
レポートテンプレート, 241, 244
 QC サンプルグループ, 262
 キャリブレーション用標準サ
 ンプルグループ, 260
 サンプルシングル注入, 253
 標準サンプルシングル注入
 , 256
 複合, 269
 マルチ注入サマリ, 259
レポートテンプレート, デフォル
ト, 251
レポートテンプレート, 保存, 247
レポートテンプレート編集ツール
 , 26
レポートの生成, 243
レポートの保存, 249

ろ

ロールの設定, 28
ロールログブック, 47

このガイドの内容

この『テクニカルリファレンスガイド』は、セキュリティファーマ QA/QC ネットワークデータシステムで使用されているセキュリティ概念の基本動作、および計算とデータ解析のアルゴリズムについてのリファレンス情報を提供します。

この情報は、専門家によるシステムバリデーションの立案および実行に使用できます。

このガイドには、次の情報が記載されています。

- システムセキュリティおよびデータ完全性
- 積分
- ピーク同定
- キャリブレーション
- 定量
- カスタム計算
- 品質管理
- 結果のフォーマット
- レポート

© Agilent Technologies Deutschland GmbH 2003

Printed in Germany
5/2003



G4000-96042



Agilent Technologies