

# НАДЛЕЖАЩАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ПРАКТИКА

## Спектроскопическая система Agilent Cary 8454 UV-Vis



### Введение

Целью надлежащей лабораторной практики (GLP) является получение точных и достоверных результатов с помощью измерительной системы, которая функционирует должным образом и согласно правилам, предписанным мировыми нормативными документами, такими как Фармакопея США USP и Европейская фармакопея (Ph. Eur.). Спектроскопическая система Agilent Cary 8454 UV-Vis включает в себя прибор для анализа в УФ- и видимом диапазонах, основанный на применении передовой технологии фотодиодного матричного детектора. Прибор был разработан и изготовлен таким образом, чтобы соответствовать самым строгим стандартам и нормативным требованиям. Компания Agilent предлагает комплексный набор программ обслуживания и услуг по подтверждению соответствия нормативным документам, которые помогут успешно провести валидацию системы 8454 UV-Vis и ее компонентов для гарантированно высокой надежности и производительности. В настоящем документе внимание уделяется требующим валидации компонентам, прибору, программному обеспечению и валидированным методикам испытаний, а также описываются функции системы Agilent Cary 8454 UV-Vis, разработанной для соответствия требованиям как первичной, так и повторной валидации.

### Спектрофотометр

Главным компонентом системы UV-Vis является спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis. В отличие от традиционных сканирующих спектрофотометров, спектрофотометры с диодно-матричным детектором, такие как Cary 8454 UV-Vis, не имеют подвижных деталей, влияющих на оптическую систему. За более чем 30-летнюю историю производства и эксплуатации они подтвердили чрезвычайно высокую, как кратковременную (часы или дни), так и долговременную (месяцы или годы), воспроизводимость и стабильность получаемых результатов. Поскольку прибор не имеет подвижных деталей, регулировки или повторной калибровки каких-либо механических компонентов не требуется. Таким образом, верификация в основном необходима в следующих случаях:

- проверка прибора на соответствие спецификациям;
- проверка на наличие существенных изменений рабочих характеристик.

Изменения могут влиять на точность количественного анализа и указывать на возможные проблемы. В большинстве случаев причиной изменения рабочих характеристик является постепенное уменьшение интенсивности дейтериевой лампы.



## Верификация

Система Agilent Cary 8454 UV-Vis имеет встроенную в ПО функцию верификации, благодаря которой частое проведение полной верификации становится необязательным. В принципе, полную верификацию обязательно проводить только после ремонта или замены лампы. Заменять лампу необходимо после того, как будет достигнут недопустимый уровень шума.

Однако, основываясь на обычной практике использования традиционных спектрофотометров, компания Agilent рекомендует проводить полную верификацию каждые шесть месяцев. Между USP и Ph. Eur. существует значительная разница относительно верификации рабочих характеристик спектрофотометров для анализа в УФ- и видимом диапазонах. USP гласит: «Рабочие характеристики прибора подлежат верификации согласно предписаниям производителя». Ph. Eur., напротив, устанавливает конкретные требования к испытаниям и рабочим характеристикам в отношении точности длины волны, фотометрической точности, рассеянного света и разрешения. Система Agilent Cary 8454 UV-Vis соответствует обоим наборам требований, предоставляя пользователю возможность выбрать из ряда испытаний (включая требуемые Ph. Eur.) те, которые должны быть выполнены для полной верификации в соответствии с нормативными требованиями компании или государства. Спецификации для верификации рабочих характеристик отдельных компонентов спектрофотометра перечислены ниже.

## Спецификации для верификации рабочих характеристик

### Точность установки длины волны

В пределах  $\pm 0,5$  нм для 14 валидированных минимумов пиков пропускания для сертифицированного раствора оксида гольмия в перхлорате с прослеживаемостью по NIST<sup>1,2</sup>. С помощью прибора проводят холостой анализ, используя воздух или холостой раствор, и измеряют спектр пропускания стандарта. Полученные длины волн, на которые приходится минимумы пиков, сравнивают с указанными длинами волн.

### Фотометрическая точность

- В пределах  $\pm 0,005$  ед. погл. при 440,0; 465,0; 546,1; 590,0 и 635,0 нм, приблизительно при 1 ед. погл. с использованием эталона 930e с прослеживаемостью по NIST, стандарт — поглощающее стекло с 10-процентным пропусканием. С помощью прибора проводят холостой анализ, используя воздух, и измеряют значения поглощения на указанных длинах волн. Полученные значения сравнивают со значением, указанным для стандарта.
- $\pm 0,01$  ед. погл. при 235, 257, 313, 350 нм, с использованием раствора шестипроцентного (масса/объем) дихромата калия 935a с прослеживаемостью по NIST в 0,01 N серной кислоте (также доступен в 0,001 M хлорной кислоты). С помощью прибора проводят холостой анализ и измеряют значения поглощения на указанных длинах волн. Полученные значения сравнивают со значением, указанным для стандарта.

### Рассеянный свет

- Менее 0,03% при 340 нм, для измерений используют раствор  $\text{NaNO}_2$  с концентрацией 50 г/л.
- Менее 0,05% при 220 нм, для измерений используют раствор  $\text{NaI}$  с концентрацией 10 г/л.
- Менее 1% при 198 нм, для измерений используют раствор 1,2%  $\text{KCl}$ .

С помощью прибора проводят холостой анализ в режиме пропускания. Для измерения пропускания на соответствующей длине волны используют соответствующий раствор.

### Разрешение

Соотношение значений поглощения при 269 и 266 нм для раствора 0,02-процентного (об.) толуола в гексане превышает 1,5. С помощью прибора проводят холостой анализ, используя гексан, и измеряют значения поглощения на указанных длинах волн. Соотношение вычисляют и сравнивают с указанным значением.

## Фотометрический шум

Среднеквадратичное значение менее 0,0002 ед. погл. при 500 нм и 0 ед. погл. Фильтров и стандартов не требуется. Проводят 60 последовательных измерений поглощения со временем интегрирования 0,5 сек на заданных пользователем длинах волн; при этом площадка для образца пустая. Уровень шума вычисляют, используя измеренные данные, по следующему уравнению:

$$\text{шум (среднеквадратичное значение)} = \sqrt{(\sum(X - x)^2)/n},$$

где X — 11-точечное скользящее среднее, x — измеренная величина, n — число точек.

## Стабильность базовой линии

Среднеквадратичное значение < 0,001 ед. погл. при 0 ед. погл. Фильтров и стандартов не требуется. Проводят холостой анализ (при этом площадка для образца пустая), затем измеряют спектр поглощения образца со временем интегрирования 0,5 секунды. Среднеквадратичное значение для базовой линии вычисляют по указанному выше уравнению, но используя обычное среднее.

## Долговременная стабильность

Менее 0,001 ед. погл. при 340 нм, при 0 ед. погл.; измеряется в течение одного часа. Фильтров и стандартов не требуется.

Процедура верификации Agilent Cary 8454 UV-Vis позволяет пользователю выбирать испытания, соответствующие национальным или международным нормативным документам, как показано на рис. 1. В ходе системной процедуры верификации оператору будет предложено ввести стандарты и провести соответствующие измерения. Система выполняет расчеты и генерирует отчет по валидации. Кроме того, результаты архивируются для дальнейшей отчетности или проверки.

Agilent 8453/8454 Instrument Performance Verification Setup

Instrument serial number: CN22808688

1. Wavelength Accuracy and Reproducibility

Holmium oxide Setup ...

Deuterium lamp emission lines

2. Photometric Accuracy

Neutral density filter (NIST 930E)

Potassium dichromate

Potassium dichromate (430 nm)

3. Stray Light

KCl solution at 198nm

NaI solution at 220nm

NaNO2 solution at 340nm

4. Resolution

Toluene in hexane

5. Noise

No filter required

6. Baseline Flatness

No filter required

7. Absorbance Stability ( 1 hour test )

No filter required

OK Cancel Help

Рисунок 1. Верификационные испытания, выбираемые пользователем.

## Самодиагностика прибора

Полная верификация рабочих характеристик, описанная выше, требует довольно много времени, и проводить ее ежедневно нецелесообразно. Общепринятая практика — проводить полную верификацию рабочих характеристик ежемесячно или каждые шесть месяцев. Однако если не проводить частую верификацию, нужно как-то контролировать рабочие характеристики в промежутках между полными проверками. Спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis имеет встроенную процедуру самодиагностики, которая может быть в любое время запущена пользователем. Самодиагностика включает электронное тестирование (также выполняется автоматически при включении спектрофотометра) и тестирование оптических характеристик, которые приведены ниже. Самодиагностика выявляет все изменения рабочих характеристик прибора в промежутках между полными проверками. Результаты самодиагностики хранятся в электронном журнале и при необходимости могут быть распечатаны и проверены. Проводить самодиагностику следует еженедельно или даже ежедневно.

### Ключевые компоненты самодиагностики спектрофотометра

**Электронное тестирование** выполняется, чтобы гарантировать правильную работу микропроцессоров, оперативной памяти, коммуникационного интерфейса, аналого-цифрового преобразователя и затвора.

**Тестирование оптических характеристик** выполняется для проверки темного тока фотоэлементов, профиля интенсивности, точности длин волн и разрешения на линиях излучения 486,1 и 656,3 нм дейтериевой лампы.

## Компьютер и программное обеспечение

Системное ПО ChemStation для УФ- и видимого диапазонов проходит комплексную валидацию во время разработки, о чем свидетельствует Декларация о проверке качества, поставляемая с каждым прибором. Само оборудование содержит дополнительные системные программы для повторной валидации отдельных частей электронной обработки данных. Тестирование компонентов ПО, связанных со сбором данных, проводится неявно в ходе автоматизированной валидации спектрофотометра Agilent Cary 8454, как описано выше.

Верификация компонентов ПО, связанных с анализом данных и отчетностью, может проводиться с помощью комплекта для валидации ПО, который поставляется с каждой копией ПО ChemStation. Эти файлы для проведения валидации можно использовать при конфигурациях ПО как соответствующих, так и не соответствующих 21 CFR part 11.

В комплект входят:

- спектры для калибровки и оценки отдельных компонентов;
- спектры для калибровки и анализа нескольких компонентов;
- методики, разработанные для осуществления обработки и количественного определения спектров;
- файл автоматизации процесса, который выполняет валидацию автоматически;
- документация по ожидаемым результатам.

Тестирование проводится путем загрузки и запуска соответствующего файла автоматизации процесса. ПО автоматически выполняет серию процессов по загрузке методики, загрузке данных, анализу данных и созданию печатных отчетов, результаты которых затем сравниваются с ожидаемыми результатами. Пользователь может адаптировать процесс валидации под конкретные нужды. Подробное описание преобразований, используемых системой Agilent Cary 8454, дано в руководстве «Understanding Your ChemStation». Оно позволит пользователю по требованию аудитора вручную воспроизвести все расчеты, которые были выполнены программным обеспечением.

## Валидация метода

Валидация метода — это установление того, что характеристики эффективности аналитического метода подходят для предполагаемой области применения. Позиция USP по вопросам валидации методов точно задокументирована.

Аналитические переменные, учитываемые при валидации методов, обычно должны включать следующие: прецизионность, точность, предел обнаружения, предел количественного определения, селективность, линейность и устойчивость метода.

В расширенную версию ПО для системы Agilent Cary 8454 UV-Vis входят инструменты, упрощающие валидацию аналитических методов. Для оценки переменных аналитического метода нужны соответствующие статистические инструменты. В расширенную версию ПО входит полная статистическая оценка всех результатов. Существует возможность ввода значения стандартного отклонения для подготовки стандартов и статистических данных по каждому измеренному образцу, полученных с помощью спектрофотометра Agilent Cary 8454 UV-Vis, которые вместе составляют совокупную статистику. Такие статистические данные по измерениям доступны только для спектрофотометров с диодно-матричным детектором. При выборе метода максимального правдоподобия эти данные используются в процедуре калибровки для улучшения соответствия.

- *Точность* — это близость результата отдельного испытания к истинному значению. Функция оптимизации длины волны, которая имеется в расширенной версии ПО, измеряет точность метода. Типичный образец измеряют и количественно определяют при всех длинах волн в диапазоне измерений, чтобы определить длину волны, дающую наиболее точные результаты.
- *Прецизионность* — это степень согласованности между результатами отдельных испытаний, полученных путем применения аналитического метода к многократной выборке проб из одного гомогенного образца. В расширенную версию ПО входит метод тестирования, который предполагает вычисление стандартного отклонения для результатов целой серии анализов образца. Это непосредственный показатель прецизионности метода.
- *Чувствительность* — это значение отклика, полученного при определенном количестве аналита. Она выражается двумя аналитическими факторами: пределом обнаружения и пределом количественного определения. Предел обнаружения — это минимальная концентрация аналита, которая может быть обнаружена, когда в настройках прибора выставлена наибольшая чувствительность. Предел обнаружения считается достигнутым, когда сигнал от аналита равен утроенному значению шума при измерении.

Расширенная версия ПО ChemStation предоставляет количественные результаты со значениями стандартного отклонения, основанными на значении шума при измерении. Предел обнаружения приблизительно в три раза больше значения стандартного отклонения.

- *Предел количественного определения* — это минимальная концентрация аналита, которая может быть определена с приемлемой точностью и прецизионностью. Допустимые пределы точности и прецизионности зависят от целей анализа. После того как эти значения будут заданы, описанные выше инструменты могут использоваться для определения допустимых пределов.
- *Линейность* — это способность метода получать результаты испытаний, прямо пропорциональные (непосредственно или после математических преобразований) концентрации аналита в образце в пределах заданного диапазона. В случае измерений в УФ- и видимом диапазоне линейная зависимость обычно определяется законом Бера. Расширенная версия ПО ChemStation дает графическую и статистическую оценку линейности калибровочной кривой (рис. 2). На экране отображается калибровочная кривая с 95-процентным доверительным интервалом. К статистическим показателям относятся процентная ошибка каждого стандарта относительно рассчитанного соотношения, а также коэффициент корреляции и стандартная ошибка уравнения регрессии, определяющие степень соответствия.

Функция оценки стандартов, которая имеется в расширенной версии ПО, может использоваться для оптимизации линейности. Эта функция выполняет калибровку, используя заданные параметры калибровки на всех возможных длинах волн с использованием всех стандартов. О качестве калибровочной кривой при каждой длине волны можно судить по графику зависимости коэффициента корреляции, стандартного отклонения регрессии или значения неопределенности от длины волны. Наилучшей является калибровка на тех длинах волн, при которых выбранный статистический показатель имеет наилучшее значение (рис. 3).



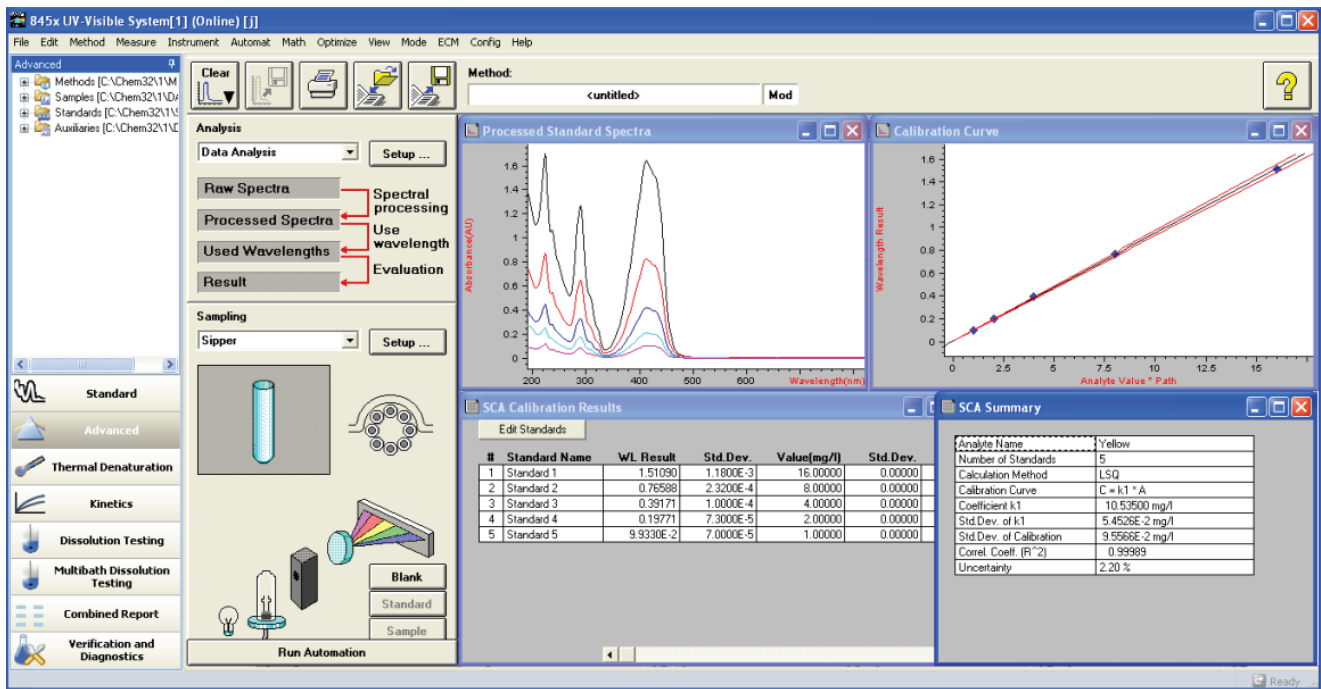


Рисунок 2. Результаты калибровки.

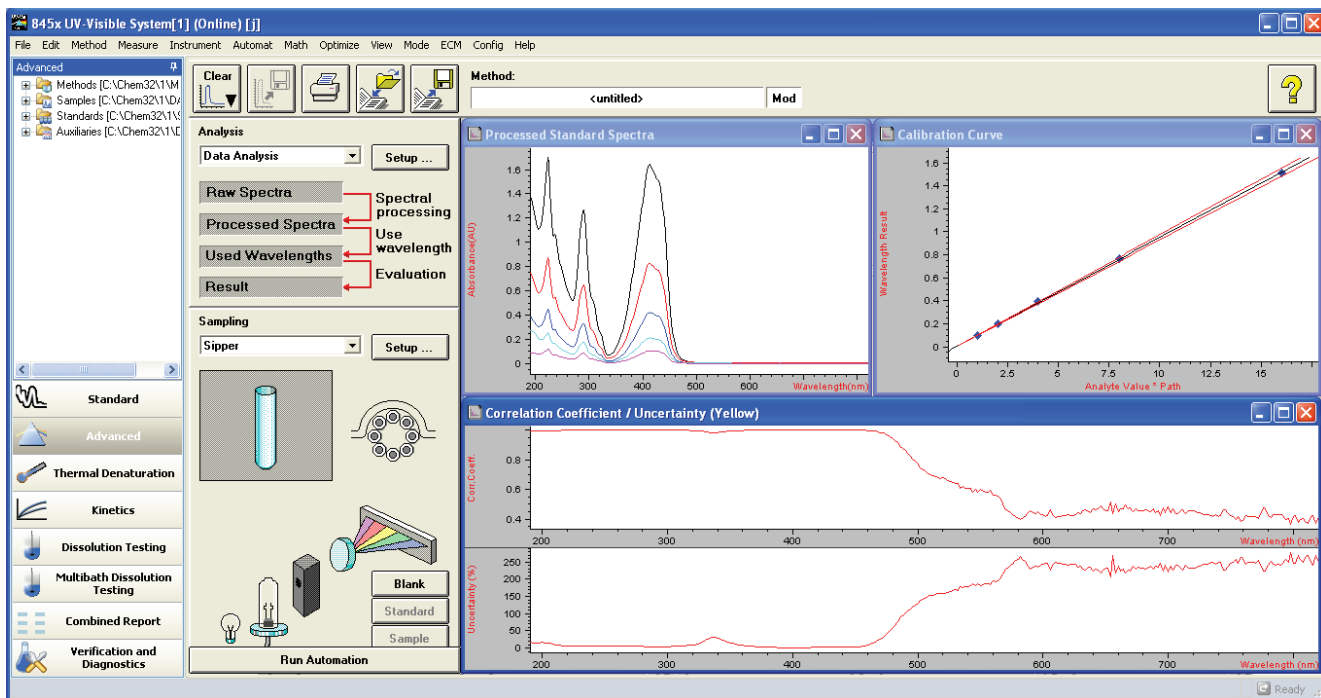


Рисунок 3. Результаты применения функции оценки стандартов, которая имеется в расширенной версии ПО.

- *Диапазон применения* — это интервал между верхним и нижним уровнями содержания аналита, которые были определены с требуемой прецизионностью, точностью и линейностью. Диапазон применения можно определить путем анализа образцов, содержащих различные концентрации аналита, и проверки с помощью описанных выше инструментов того, достигнуты ли требуемые уровни прецизионности, точности и линейности.
- *Селективность* — это способность метода количественно, точно и специфично определять аналиты в присутствии других соединений. К другим соединениям могут относиться вещества — предшественники синтезируемых соединений, известные примеси, вспомогательные вещества и продукты разложения, которые, как ожидается, могут присутствовать в матрице образца и тоже поглощают излучение в УФ- и видимом диапазонах. В расширенную версию ПО входит функция оптимизации длины волны, с помощью которой находят длины волн, дающие наилучшую

чувствительность определения целевого аналита. Чтобы воспользоваться этой функцией, сначала измеряют калибровочные стандарты и вводят предложенные аналитические параметры. Спектр типичного образца измеряют, а затем функция оптимизации длины волны производит количественную оценку образца, используя рассчитанные калибровочные коэффициенты на всех возможных длинах волн, и выводит графики зависимости результатов от длины волны (рис. 4).

Если концентрация аналита в образце была определена альтернативным методом, определяется длина волны, дающая наилучшую селективность, т. е. та, которая показала результаты, наиболее близкие к известному значению. Если концентрация аналита неизвестна, обычно за длину волны, дающую наилучшую селективность, принимается та, которая показывает наименьшую концентрацию аналита (поскольку примеси всегда повышают величину поглощения, что приводит к ошибочно высоким результатам).

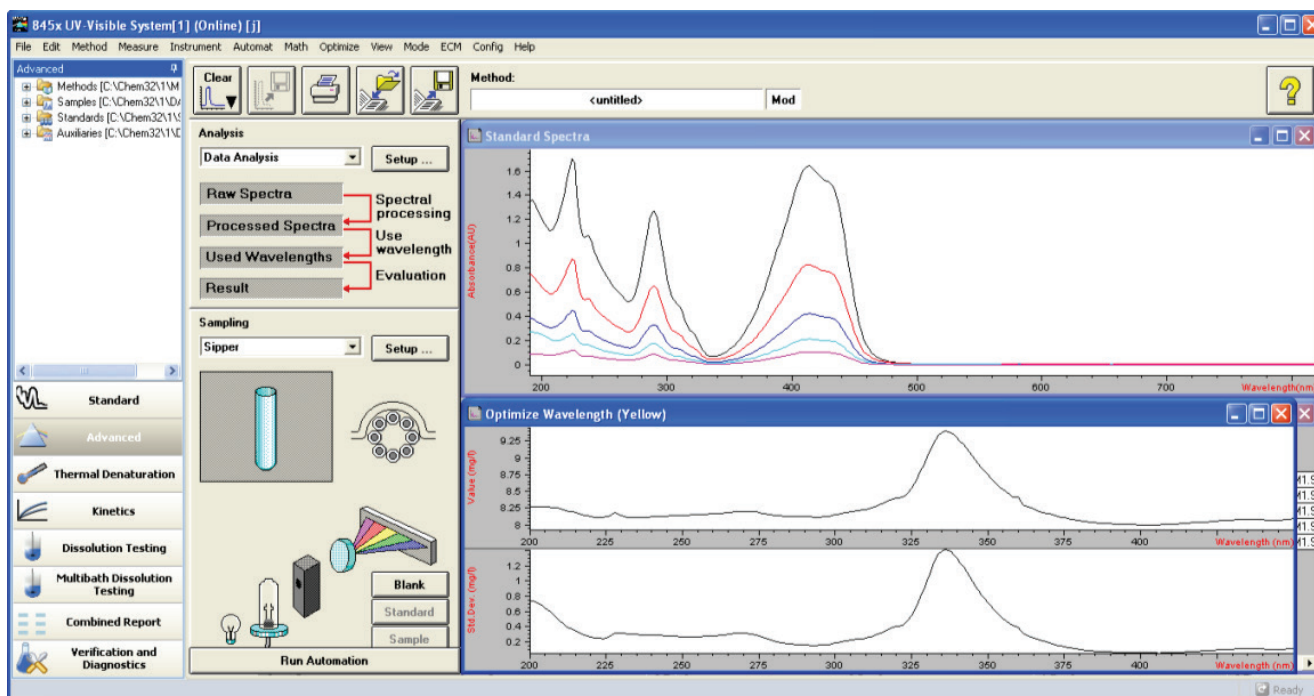


Рисунок 4. Результаты применения функции оптимизации длины волны, которая имеется в расширенной версии ПО.

- *Устойчивость метода — это степень воспроизводимости результатов испытаний, полученных в результате анализа одних и тех же образцов при различных рабочих условиях испытаний.*

Метод не должен быть подвержен влиянию времени или места использования. Воспроизводимость метода должна быть установлена при различных условиях, например для разных серий реагентов или разных температур анализа. Испытание на устойчивость подразумевает межприборные и межлабораторные измерения, выходящие за рамки одного прибора.

## Документация

Важнейшей частью любого процесса валидации является надлежащая документация. На рис. 5 приведен пример документации метода, которую генерирует система. Отчет дает полный обзор всех параметров по конкретному методу, связанных со сбором и анализом данных, а также с созданием отчета. Дополнительная документация доступна в случае, если в методе используется калибровка (см. ниже).

## Пригодность системы

Не следует путать определение пригодности системы с валидацией метода. Проверка пригодности системы проводится с целью оценки компонентов аналитической системы: чтобы показать, что рабочие характеристики системы соответствуют стандартам, предусмотренным методом.

Валидация проводится один раз в конце разработки метода, в то время как испытания на пригодность конкретной системы проводятся регулярно, чтобы определить его адекватность и эффективность. Требования, предъявляемые к пригодности хроматографических систем, были четко определены. Однако для спектроскопии в УФ- и видимом диапазонах пользователи разработали собственные стратегии проверки пригодности системы. Например:

А. Провести измерения и калибровку, используя один стандарт с концентрацией, равной 100% от ожидаемой концентрации компонента. Затем измерить и количественно определить стандарт, а также стандарт, разбавленный в два раза. Результаты обоих образцов должны находиться в пределах заданного процента от известной концентрации.

```

-----
Method Report                               Date 08/19/2013 Time 12:35:06
-----
*** Method report ***

Method File (modified)
Last Update      Date 8/19/2013 Time 12:34:26 PM
Operator         Jv-Visible ChemStation, Rev. B.04.03
Product          3
Number of Standards 3
Auxiliary Spectra 0
-----
Method Information:
Default Method

Method options:
Pre measure macro: none
Post measure macro: none
Store spectra to File: none
Auto Analyze: off

Single Analysis

Sampling System:  sipper

Pump Direction:  Clockwise
Pump Time (s):   20
Wait Time (s):   0
Wash Time (s):   3
Sample Return (s): 0
Air Segment (s): 0

Data Analysis:
Spectral Processing:
Absorbance

Use wavelength(s):
Single (nm):      430
Evaluation:       SCA
Calibrated at:    Date 8/19/2013 Time 10:22:56 AM
Operator:         J
Evaluation:       SCA
Calibrated at:    Date 8/19/2013 Time 10:22:56 AM
Operator:         J
Weighting Method: Least squares
Calibration Curve: C = k1 * A

Analyte Name      unit
-----
Yellow           mg/l

Method Report Parameter:
Information              on
Options/Info             on
Instruments/Acquisition on
Data Analysis            on
Report                   off
Include Calibration Report

Calibration Report Parameter:
Standard Spectra         on
Processed Standard Spectra on
Path Length Table       on
Data Analysis Parameters on
Coefficients             on
Used wavelength results on
Calibration Table(s) of Analytes on
Curvs                   on
Residual Spectra        on
Diagnostics              on

Results Report Parameter:
Sample Information       off
Sample Spectra          off
Processed Sample Spectra off
Used wavelength results off
Evaluation Results      off
Statistical Information off
Residual Spectra       off
Confirmation Results    off
Include Method Report   off
All Sample Spectra overlaid on
Summary                 on
Evaluation Result Statistics on
-----
*** End Method Report ***

```

Рисунок 5. Документация метода.

Повторное измерение стандарта демонстрирует качество первоначального измерения. Эта процедура может проводиться автоматически с использованием функции автоматизации, которая имеется в системе Agilent Cary 8454 UV-Vis (берется один стандарт и два контрольных образца: стандарт и 50% стандарта), и вводом приемлемой ошибки для контрольных образцов. Если результат для контрольного образца находится за пределами заданного диапазона, он автоматически помечается в результирующем отчете.



Б. Измерить стандарт, а затем серию разбавленных растворов с различной концентрацией стандарта и вычислить коэффициент экстинкции (отношение величины поглощения к концентрации) для каждой концентрации. Значения коэффициентов экстинкции должны отличаться не больше, чем на заданный процент. Эта процедура может проводиться автоматически с использованием функции автоматизации, которая имеется в системе Agilent Cary 8454 UV-Vis (берется до трех стандартов). Результаты калибровки включают выраженное в процентах отклонение каждого стандарта от калибровочной кривой. Эта процентная ошибка идентична отклонению коэффициентов экстинкции для каждого стандарта.

## Качество данных

Должным образом валидированная система и метод не гарантируют, что при повседневном использовании всегда будут генерироваться достоверные результаты. Чтобы получать достоверные результаты, оператор должен в точности следовать предписанным процедурам. Система Agilent Cary 8454 UV-Vis предоставляет возможности, помогающие это обеспечить. В файлах методов ChemStation полный анализ определяется как глобальный метод. Он хранится в виде одного файла, который после загрузки устанавливает все параметры для сбора и оценки данных, а также калибровки без участия оператора; таким образом исключается возможность возникновения ошибок.

## Глобальные методы и обеспечение соответствия нормативам

Доступны два различных пакета ПО, которые удовлетворяют требованиям к рабочему процессу в отношении хранения и защиты электронных записей и применения электронных подписей для обеспечения соответствия 21 CFR part 11.

Модуль защиты данных — это инструмент, помогающий пользователю обеспечить соответствие 21 CFR part 11; он доступен в качестве дополнительного модуля, подключаемого к версии ChemStation для УФ- и видимого диапазонов. В целях безопасности в него включены два уровня работы, защищенные паролем.

На уровне менеджера можно разрабатывать, изменять и сохранять глобальные методы. На уровне оператора эти глобальные методы можно загружать и запускать для проведения рутинных анализов. ПО ChemStation также может использовать возможности OpenLAB ECM для обеспечения соответствия 21 CFR part 11. Дополнительные модули для обеспечения соответствия ориентированы на рабочие процессы, требующие более универсального доступа для разных групп пользователей к параметрам анализа и методов в ПО ChemStation.

## Стандартные операционные процедуры

Для тех процедур и действий, которые система не может проконтролировать, должны быть введены стандартные операционные процедуры (СОП). Это задокументированные инструкции, которым должен следовать оператор, чтобы процесс считался действительным. СОП можно разделить на три типа (табл. 1):

- обслуживание спектрофотометра Agilent Cary 8454 UV-Vis;
- валидация системы Agilent Cary 8454 UV-Vis;
- правильная эксплуатация.

**Таблица 1.** Шаблоны СОП, предлагаемые системой Agilent Cary 8454 UV-Vis.

Обслуживание	Замена ламп
	Очистка линз источника ионизации
Установка	Установка системы Agilent Cary 8454 UV-Vis
Валидация	Валидация спектрофотометра Agilent Cary 8454
	Валидация ПО ChemStation общего назначения для УФ- и видимого диапазонов
	Валидация расширенной версии ПО ChemStation
Эксплуатация	Валидация ПО для биохимического анализа
	Измерение спектров образца с использованием стандартных кювет
	Измерение спектров образца с использованием погружной системы

## Проверка на наличие ошибок

Несмотря на все вышесказанное, ошибки все же могут возникать. Поэтому, где это возможно, желательно использовать встроенную систему проверки качества результатов по мере их генерирования. В ходе таких проверок помечаются значения, которые могут быть ошибочными в силу следующих возможных причин:

- измерен не тот образец;
- образец загрязнен;
- измерения проведены за пределами линейного диапазона прибора.

Важной составляющей системы Agilent Cary 8454 UV-Vis являются изначально заложенные в саму систему, а также добавляемые в метод функции, которые обеспечивают качество получаемых данных.

- **Никаких измерений без холостого анализа.** Спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis не будет проводить измерения образца, если предварительно не был измерен холостой образец.
- **Аннулирование ошибочных данных.** Спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis может измерять спектр за 0,1 секунды, но обычно требуется большее время интегрирования (от 0,5 до 1 секунды). Этот временной интервал используется для усреднения нескольких спектральных измерений, чтобы уточнить соотношение «сигнал-шум». В дополнение к этому рассчитываются значения стандартного отклонения измерений. Если возникла проблема, вызвавшая различия в измерениях в течение периода интегрирования, например пузырек, то значение стандартного отклонения будет высоким. Для действительных образцов величина поглощения не должна значительно изменяться в течение периода интегрирования. Спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis фиксирует как недействительное любое измерение, имеющее высокое стандартное отклонение, и автоматически исключает ошибочные измерения.

- **Статистика.** В системе Agilent Cary 8454 UV-Vis предусмотрены средства комплексной статистической оценки, встроенные во все этапы обработки данных: от сбора до калибровки и оценки. Эти статистические параметры являются важными средствами оценки качества, указывающими на прецизионность проводимых измерений. Они приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Статистические параметры оценки качества, представленные в системах Cary 8454

ПО ChemStation общего назначения для УФ- и видимого диапазонов
<ul style="list-style-type: none"><li>• Калибровка отдельных компонентов: стандартное отклонение калибровки, коэффициент корреляции, процентная ошибка каждого стандарта относительно калибровочной кривой.</li></ul>
Расширенная версия ПО ChemStation для УФ- и видимого диапазонов
<ul style="list-style-type: none"><li>• Стандартное отклонение каждого измерения. Указание стандартного отклонения калибровочных стандартов для статистической оценки калибровки.</li><li>• Калибровка отдельных компонентов: стандартное отклонение калибровки, коэффициент корреляции, неопределенность, процентная ошибка каждого стандарта относительно калибровочной кривой, рычаг, расстояние Кука.</li><li>• Результаты количественного определения отдельных компонентов, с 95-процентным доверительным интервалом.</li><li>• Результаты многокомпонентного анализа с 95-процентным доверительным интервалом и относительной ошибкой аппроксимации (описывает качество соответствия стандартов измеренному спектру и указывает на неправильно идентифицированный образец или загрязнение образца).</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Подтверждающий анализ.</b> Система Agilent Cary 8454 UV-Vis может проводить оценку образца, используя параллельно до четырех независимых процессов анализа данных. Эта возможность находит свое применение в подтверждающем анализе. Этот метод использует длину волны для перекрестной проверки результатов, полученных на аналитической длине волны.  С помощью подтверждающего анализа можно правильно идентифицировать образец, выявить загрязнение или разложение образца, а также измерение, проведенное за пределами линейного динамического диапазона спектрофотометра. Образцы, не соответствующие требованиям подтверждающего анализа, автоматически помечаются (рис. 5).</li></ul>

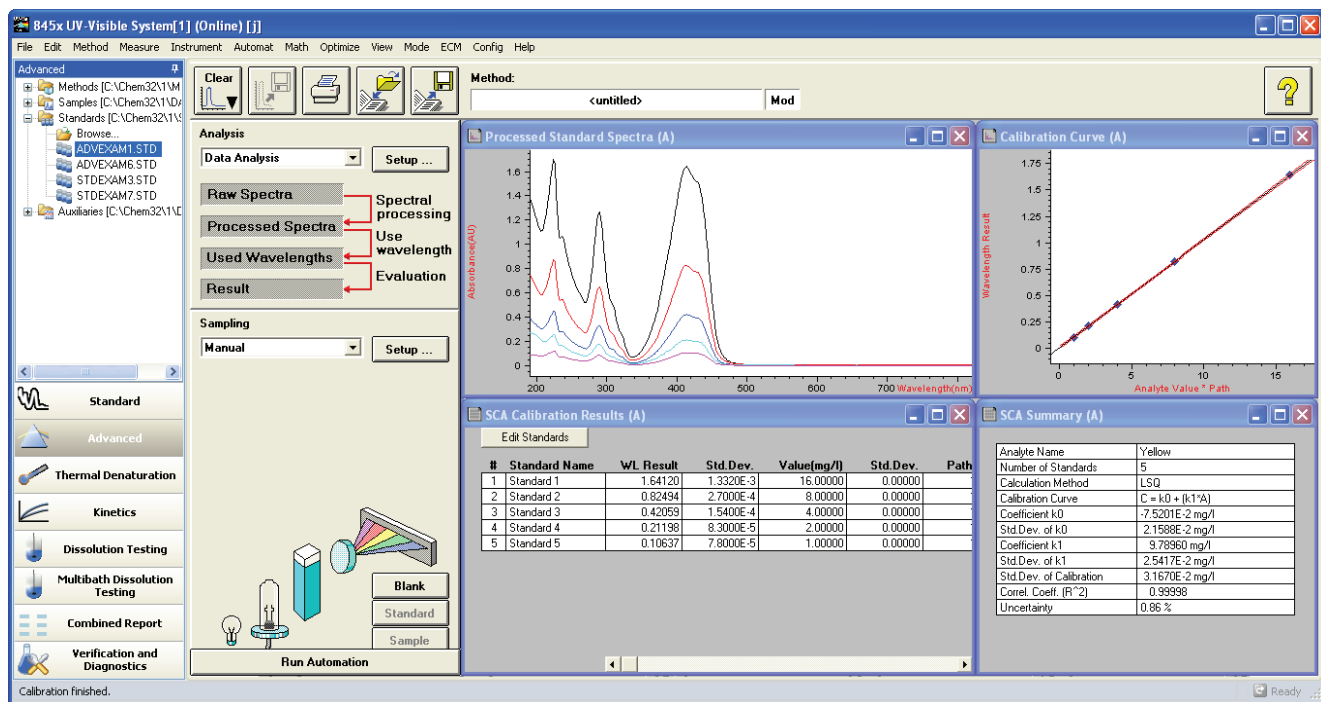


Рисунок 5. Результаты подтверждающего анализа (с пределом 1%).

## Журнал обслуживания прибора

Спектрофотометр Agilent Cary 8454 UV-Vis имеет внутренний журнал, в котором содержатся результаты всех сеансов самодиагностики и все ошибки, сообщенные прибором. Пользователь также имеет доступ к журналу для занесения отметок о верификации прибора и всех произведенных ремонтных работах.

Процесс генерирования исходных данных полностью фиксируется в электронной форме на диске. Пршивка каждого спектрофотометра Agilent Cary 8454 UV-Vis содержит серийный номер и номер версии прошивки. Программное обеспечение автоматически считывает эти данные каждый раз при запуске системы и положительно идентифицирует прибор, с помощью которого проводились измерения. Ключевые данные, такие как имя оператора, время, дата, серийный номер спектрофотометра, а также любая другая доступная информация (например, температура, если подключен регулятор температуры Пельтье) автоматически приобщается к измеренному

спектру и файлам с результатами. Данную информацию можно вывести на экран, но нельзя изменить.

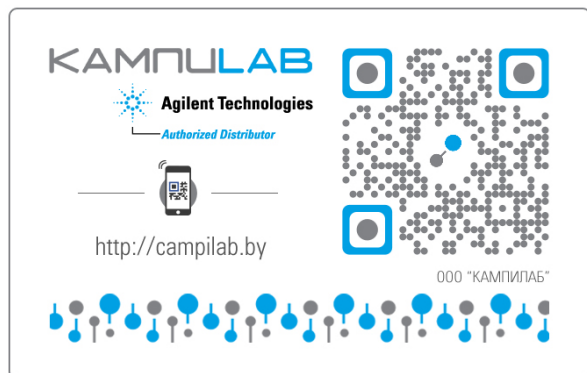
Для обеспечения прослеживаемости результатов в рамках метода можно указать, чтобы все собранные данные автоматически сохранялись. Исходные данные хранятся со всеми вышеописанными примечаниями. Кроме того, даже если для анализа используется только одна длина волны, можно указать, чтобы собирались и сохранялись данные для полного спектра. Таким образом, вся информация об образце будет доступна для просмотра.


## Хранение данных

Правильное кодирование и архивирование позволяют безопасно хранить данные измерений в течение длительного времени. Все файлы методов и данных системы Agilent Cary 8454 UV-Vis хранятся в двоичном формате и не могут быть изменены.

## Литература

1. Travis et al, Intrinsic Wavelength Standard Absorption Bands in Holmium Oxide Solution for UV-Visible Molecular Absorption Spectrophotometry, *J. Phys Chem. Ref Data* 34, 12 (2005) [Трэвис и др., Стандартные полосы поглощения на характеристических длинах волн в растворе оксида гольмия для молекулярно-абсорбционной спектрофотометрии в УФ- и видимом диапазонах, журн. «Физическая химия», спр. данные 34, 12 (2005 г.)]
2. Wavelength accuracy and reproducibility of the Agilent UV-Vis diode array using holmium oxide, *Agilent Application Note* 5991-3446EN (2013) [Определение точности и воспроизводимости длины волны диодно-матричного спектрофотометра Agilent UV-Vis с использованием оксида гольмия, методическая информация Agilent, 5991-3446RU (2013 г.)]



KAMPILAB  
Agilent Technologies  
Authorized Distributor  
  
<http://campilab.by>  
000 "КАМПИЛАБ"

The image shows a logo for KAMPILAB, an authorized distributor of Agilent Technologies. It includes the company name in Cyrillic, the Agilent logo, a smartphone icon, the website URL, and a QR code. Below the QR code is the text "000 'КАМПИЛАБ'". At the bottom of the logo area is a decorative horizontal line of blue and grey dots.

Agilent Technologies, Inc.  
[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

© Agilent Technologies, Inc. 2014. Информация может быть изменена без предупреждения.  
Напечатано 13 марта 2014 г.  
5991-4282RU