



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116642986 A

(43) 申请公布日 2023.08.25

(21) 申请号 202211524670.4

(22) 申请日 2022.11.30

(30) 优先权数据

2022-026603 2022.02.24 JP

(71) 申请人 株式会社島津制作所

地址 日本国京都府

(72) 发明人 胜山祐治 松尾桐子 丸本理貴人

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理人 杨楷 毛立群

(51) Int.Cl.

G01N 30/86 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

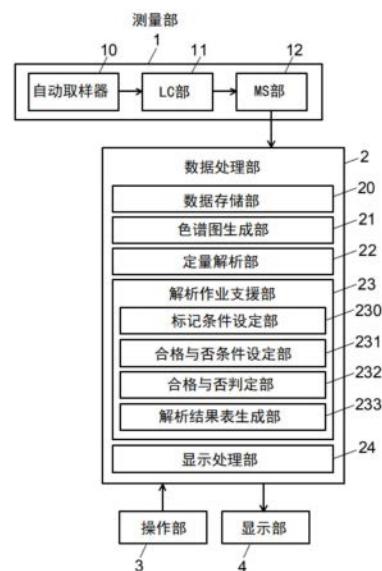
权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

色谱分析装置及色谱分析用程序

(57) 摘要

本发明提供色谱分析装置，具备：解析处理部(22)，对每个试样基于测量数据求出对多种化合物的测量结果及解析结果即多种数值信息；标记条件设定部(230)，根据用户操作，针对多种数值信息中的2种以上分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件；类别设定部(231)，根据用户操作，设定分别将对于2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个类别；判定处理部(232)，对每个试样及每个化合物的多种数值信息检查是否符合标记的条件，在符合时赋予标记，并根据多个类别的判定条件检查标记的有无，确定与该多个类别符合的试样和化合物的组合；显示处理部(233、24)，将该确定的组合与所符合的类别相关联或以可视觉上识别该类别的方式显示。



1. 一种色谱分析装置,是针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置,其特征在于,具备:

解析处理部,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;

标记条件设定部,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;

判定结果类别设定部,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;

判定处理部,针对由所述解析处理部得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定部中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定部中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;

显示处理部,将由所述判定处理部确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式进行显示。

2. 如权利要求1所述的色谱分析装置,其特征在于,

所述判定结果类别为多个,包含合格或不合格中的至少任一方的判定结果类别和除此以外的判定结果类别。

3. 如权利要求1所述的色谱分析装置,其特征在于,

将由用户指定的颜色与所述多个判定结果类别相关联,所述显示处理部对所述试样和化合物的组合进行与所述判定结果类别相关联的着色显示。

4. 一种存储有色谱分析用程序的非临时性存储介质,所述程序是用于针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置的数据处理用的程序,其特征在于,使计算机执行以下步骤:

解析处理步骤,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;

标记条件设定步骤,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;

判定结果类别设定步骤,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;

判定处理步骤,针对在所述解析处理步骤中得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定步骤中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定步骤中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;

显示处理步骤,将在所述判定处理步骤中确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式显示在显示部。

5. 如权利要求4所述的存储有色谱分析用程序的非临时性存储介质,其特征在于,

所述判定结果类别为多个,包含合格或不合格中的至少任一方的判定结果类别和除此以外的判定结果类别。

6. 如权利要求4所述的存储有色谱分析用程序的非临时性存储介质,其特征在于,

将由用户指定的颜色与所述多个判定结果类别相关联,在所述显示处理步骤中,对所述试样和化合物的组合进行与所述判定结果类别相关联的着色显示。

色谱分析装置及色谱分析用程序

技术领域

[0001] 本发明涉及一种色谱分析装置及用于色谱分析装置的计算机程序。在此所说的色谱分析装置包含液相色谱分析装置(LC)、气相色谱分析装置(GC)、液相色谱质量分析装置(LC-MS)、气相色谱质量分析装置(GC-MS)、超临界流体色谱分析装置(SFC)。

背景技术

[0002] 近年来,在食品中的残留农药检查和环境水体中的污染物质检查、或者在医药品开发中的药代动力学试验和临床检查等各种领域中,利用了利用LC-MS或GC-MS进行的多被检体多成分的定量分析。通常,通过多被检体多成分的分析得到的色谱图等测量数据、通过对这样的测量数据的定量解析而得到的定量结果的量相当多。因此,为了提高用于用户确认或验证多被检体多成分的测量结果或定量结果的解析作业的效率,以简便的操作且高效的、而且难以发生看错或看漏等方式显示测量结果或定量结果至关重要。

[0003] 在非专利文献1、2等中记载的多被检体定量支援软件作为用于满足这样的要求的软件而被产品化。如非专利文献1、2所公开的那样,在该多被检体定量支援软件中,能够将全部试样的定量结果、全部化合物的定量结果、或者全部试样中的全部化合物的定量结果汇总而成的二维表、各试样的每个化合物的色谱图、还有每个化合物的用于定量的标准曲线等信息一并显示在画面上。

[0004] 此外,在多被检体多成分的分析中,如上所述显示的信息的量非常多,因此用户很难知道该确认哪个定量结果或峰检测结果。因此,在上述的多被检体定量支援软件中搭载有标记功能,通过对不满足由用户预先设定的阈值的定量值等解析结果或测量结果进行建立着色标记的显示来提醒用户注意。例如在非专利文献2中记载有如下例子:作为标记的基准,将霉臭原因物质的水质基准值设定为警告浓度值,将该水质基准值的1/10的值设定为注意浓度值,对于定量值超过水质基准值的1/10的化合物以表示要注意的橙色、并且对于超过水质基准值的化合物以表示警告的红色来对定量值或色谱图进行着色明示。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:“LabSoft Utilities Instructions I nsertion GC/MS&LC/MS用多被检体定量支援软件LabSoft Utilities Instructions I nsertion”,[在线],株式会社岛津制作所,[2022年2月1日检索],网址链接<URL:<https://www.an.shimadzu.co.jp/data-net/1absoluti ons/1absoluti ons-i ns i ght/features.htm>>

[0008] 非专利文献2:“LabSoft Utilities Instructions I nsertion GCMS用多被检体定量支援软件”,[在线],株式会社岛津制作所,[2022年2月1日检索],网址链接<URL:<https://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/i ns i ght.htm>>

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 在多被检体多成分的定量分析中的测量及解析的过程中,作为测量结果或解析结果,除了浓度值等定量值以外,还能得到每个化合物的峰面积值、SN比、对称系数(示出峰的对称性的系数)、标准曲线的决定系数(R^2)、保留时间差(实测的保留时间与标准的保留时间之差)等各种数值信息。在上述以往的多被检体定量支援软件中,能够对这些不同种类的数值信息分别预先规定阈值,并在得到的数值超过该阈值的情况下建立标记。

[0011] 然而,例如,在对某个试样的某个化合物建立了针对相互不同的多种数值信息的标记的情况下,即使是熟练的分析者也难以恰当地解释该结果。这是因为标记建立的原因根据其数值信息的种类而各种各样,除了单纯考虑试样中包含的量过多或过少以外,还可考虑例如测量条件不恰当、装置状态不恰当、用于生成标准曲线的标准试样不恰当等各种可能性。因此,例如,即使在对某个试样的某个化合物中的某个数值信息建立了标记的情况下,也不一定能够立即判断该试样存在问题,难以机械地判断该结果。

[0012] 即,以往的标记功能虽然适于用户一目了然地确认特定种类的数值信息是否超过阈值的情况,但不一定适于用户基于多种数值信息来判断例如试样的好坏、或者筛选需要分析者进行详细研究的试样。

[0013] 另一方面,多被检体多成分的定量分析也多用于试样的筛选等,在这样的目的下,强烈要求不具有专业知识的操作员机械地提取不良的可能性高的试样、或者提取需要技术人员详细确认的试样。对于这样的要求,上述以往的多被检体定量支援软件未必能够充分应对。

[0014] 本发明是鉴于这样的技术问题而完成的,其主要目的在于提供一种色谱分析装置、及用于色谱分析的计算机程序,能够准确且灵活地利用在测量及解析的过程中得到的各种数值信息,并以用户容易理解且能够高效确认的状态提供多被检体多成分的分析结果中需要用户确认的信息、明显异常的信息等。

[0015] 用于解决上述技术问题的方案

[0016] 为了解决上述技术问题而完成的本发明的色谱分析装置的一方案是针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置,其具备:

[0017] 解析处理部,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;

[0018] 标记条件设定部,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;

[0019] 判定结果类别设定部,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;

[0020] 判定处理部,针对由所述解析处理部得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定部中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定部中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;

[0021] 显示处理部,将由所述判定处理部确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式进行显示。

[0022] 为了解决上述技术问题而完成的本发明的色谱分析用程序的一方案是用于针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置的数据处理用的程序,使计

算机执行以下步骤：

[0023] 解析处理步骤,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;

[0024] 标记条件设定步骤,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;

[0025] 判定结果类别设定步骤,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;

[0026] 判定处理步骤,针对在所述解析处理步骤中得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定步骤中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定步骤中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;

[0027] 显示处理步骤,将在所述判定处理步骤中确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式显示在显示部。

[0028] 发明效果

[0029] 在本发明的色谱分析装置及色谱分析用程序的上述方案中,通过自由组合在不同种类的数值信息分别超过阈值或低于阈值的情况下所赋予的标记,能够对于每个试样和化合物的组合例如判定是否属于或者不属于“合格”、“不合格”、“要确认”等判定结果类别中的任一个。然后,例如在定量结果的一览表或每个试样及每个化合物的色谱图显示中,能够在视觉上直观地向用户提示属于这样的判定结果类别、即“合格”或“不合格”的试样和化合物的组合。

[0030] 像这样,根据本发明的色谱分析装置及色谱分析用程序的上述方案,用户能够高效且无遗漏等错误地掌握多被检体多成分的分析结果中要确认的信息、明显异常的信息、明显正常的信息等。此外,只要具有专业知识的人适当地预先规定判定结果类别和其判定条件等,则即使是不具有这样的知识的操作员也能够进行定量结果的解析作业。

附图说明

[0031] 图1是本发明的一实施方式的LC-MS的概略构成图。

[0032] 图2是示出本实施方式的LC-MS系统中的基于定量结果的合格与否判定处理的流程的一例的流程图。

[0033] 图3是示出本实施方式的LC-MS系统中的标记条件设定画面的一例的图。

[0034] 图4是示出本实施方式的LC-MS系统中的合格与否条件设定画面的一例的图。

[0035] 图5是示出在本实施方式的LC-MS系统中的合格与否条件设定画面中进行了条件设定的状态的图。

[0036] 图6是示出本实施方式的LC-MS系统中的合格与否判定结果的色条设定画面的一例的图。

[0037] 图7是示出本实施方式的LC-MS系统中的一个试样的定量结果一览表的一例的图。

具体实施方式

[0038] 以下,参照附图对本发明的色谱分析装置的一实施方式的LC-MS系统进行说明。

[0039] 图1是本实施方式的LC-MS系统的概略构成图。

[0040] 该LC-MS系统包含测量部1、数据处理部2、操作部3、显示部4。

[0041] 测量部1包含：具有按规定顺序选择预先准备的多个试样的功能的自动取样器10、使试样中包含的化合物随时间分离的液相色谱部(LC部)11、将化合物离子化并进行检测的质量分析部(MS部)12。另外，在此，MS部12作为单一型的四极型质量分析装置进行说明，但也能够使用三重四极型质量分析装置或四极-飞行时间型质量分析装置等串联型质量分析装置。

[0042] 数据处理部2包含数据存储部20、色谱图生成部21、定量解析部22、解析作业支援部23、显示处理部24作为功能模块。解析作业支援部23包含标记条件设定部230、合格与否条件设定部231、合格与否判定部232、解析结果表生成部233作为下级功能模块。

[0043] 数据处理部2能够构成为：将包含CPU、RAM、ROM等而构成的个人计算机作为硬件，通过在该计算机上执行安装在该计算机的专用的数据处理软件(计算机程序)从而实现其功能的至少一部分。

[0044] 上述计算机程序能够设为存储在例如CD-ROM、DVD-ROM、存储卡、USB存储器(保护锁)等计算机可读的非临时性记录介质来提供给用户。此外，上述程序也能够设为以经由互联网等通信线路的数据传输的形式提供给用户。进而，上述程序也能够在用户购买系统的时间点预装在作为系统的一部分的计算机上(严格地说是作为计算机的一部分的存储装置)。

[0045] 首先，概略地说明在本实施方式的LC-MS系统中实施多被检体多成分的定量分析时的测量部1中的测量动作。在该情况下，预先决定作为测量对象的多个(通常是相当多的)化合物，对每个该化合物，保留时间和测量对象离子的质荷比m/z是已知的，即预先提供这些信息。

[0046] 在自动取样器10中装填有多个试样(被检体)，在未图示的控制部的控制下，自动取样器10按照规定的顺序选择试样，将选择的试样送到LC部11。虽然未图示，但在LC部11中，送液泵以大致恒定的流速向色谱柱输送流动相，注射器在规定的时机向该流动相中注入规定量的试样。注入的试样随着流动相的液流被导入色谱柱，在通过色谱柱的期间，试样中的各化合物随时间被分离。

[0047] 从色谱柱出口流出的洗脱液被导入MS部12。虽然未图示，但在MS部12中，离子源将洗脱液中的化合物离子化。生成的离子在四极滤质器中根据m/z值分离，选择具有特定的m/z值的离子并由离子检测器进行检测。将离子检测器的检测信号转换为数字信号并发送到数据处理部2，保存在数据存储部20中。

[0048] 在进行多成分的定量分析时，在MS部12中驱动四极滤质器，使得在目标化合物被导入MS部12的保留时间附近的规定时间范围内，使具有与该目标化合物对应的m/z值的离子选择性地通过。即，针对大量目标化合物，分别对与各目标化合物对应的离子执行选择离子监测(SIM)测量。然后，当对一个试样的规定的测量时间范围的LC/MS测量结束时，自动取样器10选择下一个试样送到LC部11，LC部11及MS部12重复与上述同样的LC/MS测量。另外，在作为MS部12使用串联型质量分析装置的情况下，不执行SIM测量而是执行以与目标化合物对应的多反应监测(MRM)转换为对象的MRM测量即可。

[0049] 像这样，在数据存储部20中，对于每个试样存储有示出在与多个目标化合物对应

的保留时间附近的规定时间范围内的、具有特定的m/z值的离子的强度的时间变化的测量数据,即构成提取离子色谱图(E I C)的测量数据。该测量数据是用于进行目标化合物的定量计算的数据。

[0050] 接着,对在数据处理部2中实施的多被检体多成分的定量解析进行说明。

[0051] 在数据处理部2中,色谱图生成部21从数据存储部20读出与各试样对应的上述测量数据,对每个目标化合物生成提取离子色谱图。在某个目标化合物包含在试样中的情况下,峰出现在与该目标化合物对应的提取离子色谱图。定量解析部22对各提取离子色谱图进行峰检测处理,在检测到峰的情况下,计算峰面积(或峰高)。此时,还一并计算与峰的峰顶位置对应的实测的保留时间、示出峰波形的对称性的对称系数等数值信息。定量解析部22参照通过分析标准试样而生成的标准曲线,对每个目标化合物根据峰面积值计算浓度值。由此,对每个试样求出针对各目标化合物的浓度值作为定量值。

[0052] 定量解析部22将对每个目标化合物计算出的浓度值、在该过程中求出的峰面积值、实测的保留时间、对称系数等各种数值信息与测量数据相关联或存储在与测量数据相同的文件或文件夹中,然后保存到数据存储部20。另外,定量解析部22进行的定量解析处理可以在针对大量试样的全部测量结束后批量执行,也可以在大量试样中的一部分试样的测量结束的时间点(即在一系列的测量中)依次执行。

[0053] 无论如何,当多被检体多成分的定量解析结束时,成为对于大量试样的大量的测量数据或定量结果等存储在数据存储部20中的状态。参照图2~图7对该状态下以解析作业支援部23为中心实施的特征性的解析处理进行说明。

[0054] 图2是示出本实施方式的LC-MS系统中的合格与否判定处理的流程的一例的流程图。图3是示出标记条件设定画面的一例的图,图4是示出合格与否条件设定画面的一例的图,图5是示出在合格与否条件设定画面中进行了条件设定的状态的图,图6是示出合格与否判定结果的色条设定画面的一例的图,图7是示出一个试样的定量结果一览表的一例的图。

[0055] 当用户通过操作部3进行规定的操作时,标记条件设定部230通过显示处理部24在显示部4的画面上显示图3所例示的标记设定画面5。如图3所示,在标记设定画面5配置有示出作为测量对象的化合物的一览的化合物表50。在该化合物表50中,示出每个化合物的化合物名、测量对象的m/z值、标准的保留时间,进而在横向排列有可设定标记的项目(测量结果或解析结果即数值信息)。

[0056] 作为可设定标记的项目,例如能够设为浓度值、峰面积值、峰高值、SN比、峰的对称系数、保留时间差、标准曲线的决定系数(R^2)、示出偏离与浓度相关的规定的设定值的程度的准确度%、多个m/z值中的离子强度之比等中的多个。在此,由于主要目的是定量分析,因此针对作为最重要的数值信息的浓度值,对浓度上限值和浓度下限值分别设置了以促使用户确认为目的的“注意”、和示出浓度本身或在其计算过程或测量过程中可能存在重大问题的“警告”这两个阶段的标记。即,关于浓度,有“浓度上限值(注意)”、“浓度上限值(警告)”、“浓度下限值(注意)”、“浓度下限值(警告)”四个标记,基于对各标记设定的阈值,可以将浓度值分类为五个等级(其中一个为没有标记)。

[0057] 在此,标记能够按每个样品类型对全部化合物进行设定。样品类型示出未知试样、标准试样等试样的种类,在图3所示的标记设定画面5中,能够通过标签切换来指定样品类

型。当用户通过操作部3点击操作“编辑”按钮53时,能够向各项目的阈值栏51进行输入。因此,用户通过对每个化合物适当地输入或修正阈值,设定赋予标记的项目和赋予该标记的条件(阈值)(步骤S1)。

[0058] 在图3的例子中,对于化合物名为aaa、…、hhh的7个化合物均设定有浓度下限值(警告)标记,该阈值均为2.5。用户也能够适当地设定除此以外的项目的标记。这样的标记的设定方法在利用了上述多被检体定量软件的以往的LC-MS中也是同样的。

[0059] 如果设定了全部所期望的标记,则用户通过操作部3点击操作标记设定画面5上的“合格与否条件”按钮52。接受该操作,合格与否条件设定部231在显示部4显示如图4所例示的合格与否条件设定画面6。在合格与否条件设定画面6中配置有合格与否条件设定表60和合格与否判定结果输出条件设定部61。在合格与否条件设定表60中,在纵向上示出在该时间点设定的标记的种类,针对该各标记,设置有用于选择是否加入到“不合格”和“要确认”这两个判定结果类别中的判定条件的复选框。

[0060] 通常,“不合格”这一判定结果类别是假设为数据存在异常的情况,是以如下情况为主要原因的判定结果:例如,对于测量目的,该试样的定量结果存在问题的情况(以健康诊断为目的检测出超过代谢综合征的基准值的标记物成分的情况等);基于对试样得到的数据的信号处理或计算存在问题的情况(对称系数超过阈值的情况等);对试样的测量本身存在问题的情况(SN比低于阈值、保留时间大幅偏离、无法检测出峰的情况等)等。

[0061] 此外,“要确认”这一判定结果类别虽然不是“不合格”,但为数据可能存在情况的判定结果。例如,如果浓度值明显低于阈值且保留时间也大幅偏离设定值,则以高准确度推定为“不合格”,但即使浓度值低于阈值,如果保留时间正确,则也存在正确地实施了测量的可能性,如果不确认色谱图的波形,则很难判断是否存在问题。因此,在这种情况下,“要确认”的判定结果是有效的。此外,即使建立了标记,也能够将不符合“不合格”及“要确认”的结果全部分配给“合格”的判定结果类别。

[0062] 在本例中,“不合格”是以所指定的全部标记建立(即为逻辑积)为条件进行的判断,“要确认”是以所指定的标记中的至少一个建立(即为逻辑和)为条件进行的判断,但这可以适当地变更。但是,在以全部标记建立作为判断的条件的情况下,不允许同时将相同方向性的(如果是上限值则为上方的方向,如果是下限值则为下方的方向)警告和注意的标记作为条件规定。即,例如不能同时指定浓度上限值(警告)标记和浓度上限值(注意)标记这两者。这是因为不会同时赋予相同方向性的多个标记。

[0063] 用户通过在合格与否条件设定画面6上针对“不合格”、“要确认”中的每一个或一个进行勾选复选框的操作,选择作为判断条件的标记(步骤S2)。图5是选择标记作为判断的条件的例子。在此,以“浓度上限值(警告)”标记和“对称系数”标记这两者都建立为条件来判断为“不合格”。此外,以“浓度下限值(注意)”标记、“浓度上限值(注意)”标记、或“对称系数”标记中的任一个建立为条件来判断为“要确认”。

[0064] 接着,用户在合格与否条件设定画面6上设定与合格与否判定结果的输出(显示)相关的条件(步骤S3)。具体地说,标准地设定为,对于“不合格”、“要确认”及“合格”的判定结果,分别输出“fa i l”、“I nconc l us i ve”、“Pass”的文字,但在希望输出除此以外的文字的情况下,用户勾选合格与否判定结果输出条件设定部61中的上三个复选框中的一个或多个,输入想要输出的字符串。此外,也能够设置不以文字示出判定结果的选项。

[0065] 此外,在想要不仅以文字、还以颜色显示判定结果的情况下,用户勾选“显示判定色条”的复选框。在此基础上,当进行规定的操作时,合格与否条件设定部231在显示部4显示如图6所例示的显示色选择画面7。在对于该画面内的“不合格”、“要确认”及“合格”的判定结果的颜色选择栏71中,能够分别选择使用的颜色。当用户在选择之后点击操作“OK”按钮72时,所选择的颜色被登记。此外,当用户在合格与否条件设定画面6上点击操作“OK”按钮62时,在该时间点设定的合格与否条件被登记。

[0066] 在如上所述地进行了标记的条件设定及合格与否条件的设定的状态下,当用户通过操作部3进行规定的操作时,合格与否判定部232根据如上所述登记的标记的设定条件,对数据存储部20中保存的测量结果或解析结果即数值信息进行判定,由此对符合该设定条件的数值信息赋予标记。进而,合格与否判定部232根据如上所述登记的合格与否条件来调查标记的有无,由此确定分别符合“不合格”及“要确认”的试样和化合物的组合。此外,将除此以外的试样和化合物的组合判定为“合格”(步骤S4)。

[0067] 解析结果表生成部233生成:对每个试样列举了分别与全部化合物对应的解析结果或测量结果即数值信息的表、对每个化合物列举了分别与全部试样对应的解析结果或测量结果即数值信息的表、或者分别对应于全部试样和全部化合物的组合而配置了一个解析结果或测量结果即数值信息的表等。此时,在表中设置示出如上所述赋予的标记的信息及基于标记的合格与否判定结果的栏。显示处理部24在显示部4显示包含所生成的定量结果一览表的解析结果画面(步骤S5)。

[0068] 在包含定量结果一览表的解析结果画面中,除了该表以外,例如还能够一并显示与特定的试样中的全部或一部分化合物对应的提取离子色谱图的峰波形、用于浓度计算的标准曲线等其他信息。

[0069] 图7是针对一个试样列举了每个化合物的数值信息的表的一例。

[0070] 在图7所示的定量结果一览表中,对设定了标记的化合物,在“标记”的列中显示标记标志,在“标记I D”的列中用符号示出该标记的种类。“RT(实测)”及“浓度”的列中示出与各化合物对应的实测的保留时间和浓度值。并且,在“标记合格与否结果”的列中,显示“合格(Pass)”、“不合格(fa i l)”、“要确认(I nconc l us i ve)”中的任一文字,进而显示由判定色条指定的颜色的矩形状的标志。进而,在被判定为不合格的化合物ccc中,成为不合格的原因的被赋予了标记的数值信息、在该例中为浓度值的背景用与“不合格”的判定结果对应的显示色进行填充。

[0071] 如上所述,在本实施方式的LC-MS系统中,在定量结果一览表中,合格与否判定结果与试样及化合物对应而独立显示,因此用户能够一目了然地掌握哪个试样的哪个化合物不合格或要确认。因此,例如,即使是不具有专业知识的操作员,也能够进行仅提取不合格的试样的作业、或者提取要确认的试样和化合物的组合并将其转送给具有专业知识的其他负责人。

[0072] 此外,在本实施方式的LC-MS系统中,能够对“不合格”、“要确认”、“合格”等各自不同的判定结果类别设定不同组合的标记的条件。因此,具有能够根据判定结果类别的内容或目的掌握各种状态这样的柔軟性和扩展性。此外,一般来说,当针对各种项目设定标记时,即使观察标记建立的状况也难以解释是试样存在问题还是装置或测量条件存在问题。与此相对,在本实施方式的LC-MS系统中,由于能够针对多个种类的标记进行汇总判定,由

此容易掌握异常或不良状况。

[0073] 此外,通过对“不合格”、“要确认”、“合格”等每个判定结果类别进行过滤,也能够仅显示特定的判定结果类别中包含的试样或化合物或者它们的组合。即使在像这样进行过滤而仅显示一部分定量结果的情况下,也能够显示与该过滤没有直接关联的标记的有无,因此用户即使在缩小的结果中也能够确认该标记的有无。

[0074] 此外,在显示图7所示的定量结果一览表后,还能够再次返回到标记设定画面5来调整用于赋予标记的阈值。在该情况下,当阈值被变更时,标记的有无及基于该标记的有无的合格与否判定结果也被变更。由此,例如能够调整标记的赋予条件本身,以使某个试样中的某个化合物的解析结果被判定为不合格。

[0075] 另外,在本实施方式的LC-MS系统中,针对“不合格”和“要确认”这两个判定结果类别规定合格与否判定条件,将不符合该条件的设为“合格”,但该判定结果类别的名称能够适当变更,用户也能够自由设定。例如,在以残留农药的检查为目的进行的定量分析的情况下,不设为“不合格”而是设为“停止上市”,或者在以健康诊断为目的进行的定量分析的情况下,不设为“不合格”而是设为“要治疗”等,只要设为与其目的相应的名称即可。

[0076] 此外,上述实施方式是将本发明应用于LC-MS的实施方式,但本发明显然可以应用于能够获取色谱图并基于该色谱图进行定量解析的所有色谱装置。即,本发明除了LC-MS以外,还能够广泛应用于GC-MS、LC、GC、SFC等。

[0077] 进而,上述实施方式和上述各种变形例都仅为本发明的一例,因此在本发明的主旨的范围内,即使进行适当的修改或变更、追加,也理所当然包含在本申请权利要求的范围内。

[0078] [各种方案]

[0079] 上述的示例性的实施方式为以下方案的具体例,这对于本领域技术人员是不言自明的。

[0080] (第1项) 本发明的色谱分析装置的一方案是针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置,其具备:

[0081] 解析处理部,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;

[0082] 标记条件设定部,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;

[0083] 判定结果类别设定部,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;

[0084] 判定处理部,针对由所述解析处理部得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定部中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定部中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;

[0085] 显示处理部,将由所述判定处理部确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式进行显示。

[0086] (第4项) 此外,本发明的色谱分析用程序的一方案是用于针对多个试样分别进行以多种化合物为对象的测量的色谱分析装置的数据处理用的程序,使计算机执行以下步

骤：

- [0087] 解析处理步骤,对每个试样基于通过测量得到的数据,求出针对多种化合物的测量结果及使用该测量结果的解析结果即多种数值信息;
- [0088] 标记条件设定步骤,根据用户的操作,针对所述多种数值信息中的2种以上的数值信息分别设定赋予以阈值为基准的标记的条件;
- [0089] 判定结果类别设定步骤,根据用户的操作,设定分别将对于所述2种以上的数值信息的标记的有无的组合作为判定条件的多个判定结果类别;
- [0090] 判定处理步骤,针对在所述解析处理步骤中得到的每个试样及每个化合物的多种数值信息,检查是否符合在所述标记条件设定步骤中设定的标记的条件,在符合的情况下赋予标记,并且根据在所述判定结果类别设定步骤中设定的多个判定结果类别的判定条件来检查标记的有无,确定与该多个判定结果类别符合的试样和化合物的组合;
- [0091] 显示处理步骤,将在所述判定处理步骤中确定的试样和化合物的组合与该组合所符合的判定结果类别相关联或以能够视觉上识别该判定结果类别的方式显示在显示部。
- [0092] 第1项所述的色谱分析装置包含液相色谱分析装置、气相色谱分析装置、液相色谱质量分析装置、气相色谱质量分析装置、超临界流体色谱分析装置。
- [0093] 在第1项所述的色谱分析装置及第4项所述的色谱分析用程序中,通过自由组合在不同种类的数值信息分别超过阈值或低于阈值的情况下所赋予的标记,能够对于每个试样和化合物的组合例如判定是否属于或者不属于“合格”、“不合格”、“要确认”等判定结果类别中的任一个。然后,例如在定量结果的一览表或每个试样及每个化合物的色谱图显示中,能够在视觉上直观地向用户提示属于这样的判定结果类别、即“合格”或“不合格”的试样和化合物的组合。
- [0094] 像这样,根据第1项所述的色谱分析装置及第4项所述的色谱分析用程序,用户能够高效且无遗漏等错误地掌握多被检体多成分的分析结果中要确认的信息、明显异常的信息、明显正常的信息等。此外,只要具有专业知识的人适当地预先规定判定结果类别和其判定条件等,则即使是不具有这样的知识的操作员也能够进行定量结果的解析作业。
- [0095] (第2项) 在第1项所述的色谱分析装置中,能够设为所述判定结果类别为多个,包含合格或不合格中的至少任一方的判定结果类别和除此以外的判定结果类别。
- [0096] (第5项) 在第4项所述的色谱分析用程序中,能够设为所述判定结果类别为多个,包含合格或不合格中的至少任一方的判定结果类别和除此以外的判定结果类别。
- [0097] 上述“除此以外的判定结果类别”例如能够对应于催促用户确认色谱图波形或标准曲线等数值信息以外的信息的指示。
- [0098] 根据第2项所述的色谱分析装置及第5项所述的色谱分析用程序,例如能够以与合格和不合格的基准完全不同的基准来提取需要确认色谱图波形等的试样和化合物的组合。
- [0099] (第3项) 在第1项或第2项所述的色谱分析装置中,能够设为将由用户指定的颜色与所述多个判定结果类别相关联,所述显示处理部对所述试样和化合物的组合进行与所述判定结果类别相关联的着色显示。
- [0100] (第6项) 此外,在第4项或第5项所述的色谱分析用程序中,能够设为将由用户指定的颜色与所述多个判定结果类别相关联,在所述显示处理步骤中,对所述试样和化合物的组合进行与所述判定结果类别相关联的着色显示。

[0101] 根据第3项所述的色谱分析装置及第6项所述的色谱分析用程序,例如用户能够简单地找到在一览显示浓度值等数值的定量结果表等中属于合格、不合格或要确认等判定结果类别的试样和化合物。

- [0102] 附图标记说明
- [0103] 1 测量部
- [0104] 10 自动取样器
- [0105] 11液相色谱部 (LC部)
- [0106] 12质量分析部 (MS部)
- [0107] 2数据处理部
- [0108] 20数据存储部
- [0109] 21色谱图生成部
- [0110] 22定量解析部
- [0111] 23解析作业支援部
- [0112] 230标记条件设定部
- [0113] 231合格与否条件设定部
- [0114] 232合格与否判定部
- [0115] 233解析结果表生成部
- [0116] 24显示处理部
- [0117] 3操作部
- [0118] 4显示部。

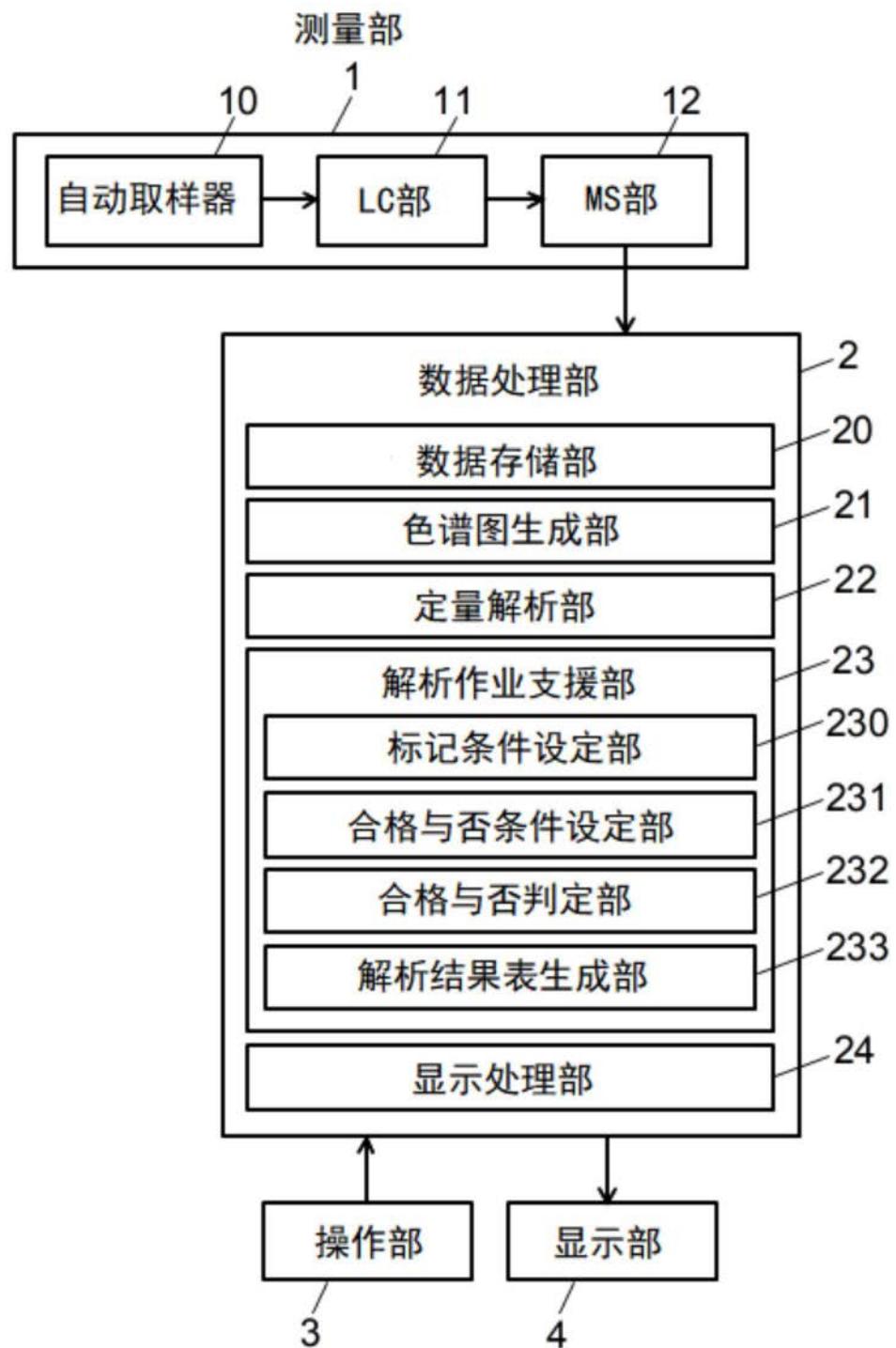


图1

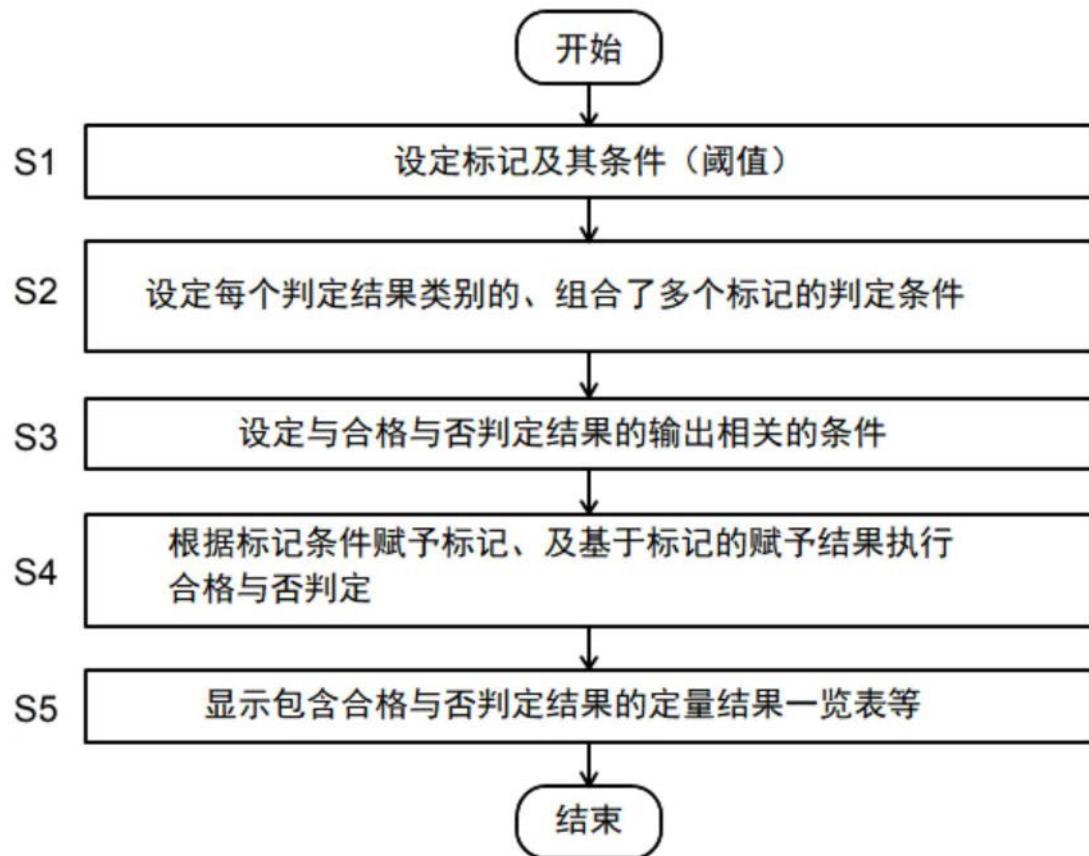


图2

标记

#	化合物	m/z	RT	浓度下限值(警告)	浓度下限值
1	aaa	256	1.15		2.5
2	bbb	281	1.18		2.5
3	ccc	312	1.25		2.5
4	ddd	335	1.30		2.5
5	eee	368	1.45		2.5
6	ggg	401	1.52		2.5
7	hhh	453	1.67		2.5

51

图3

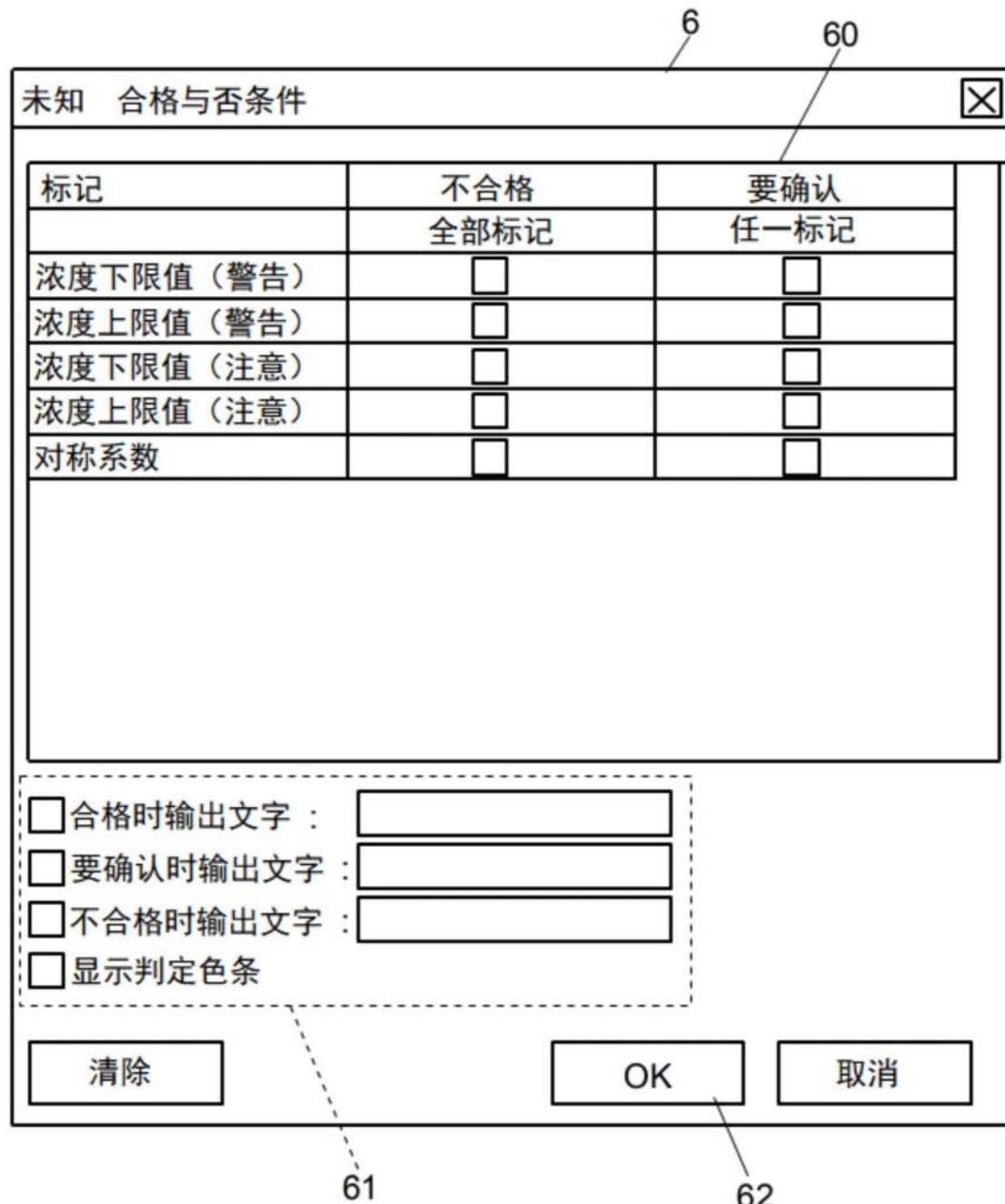


图4

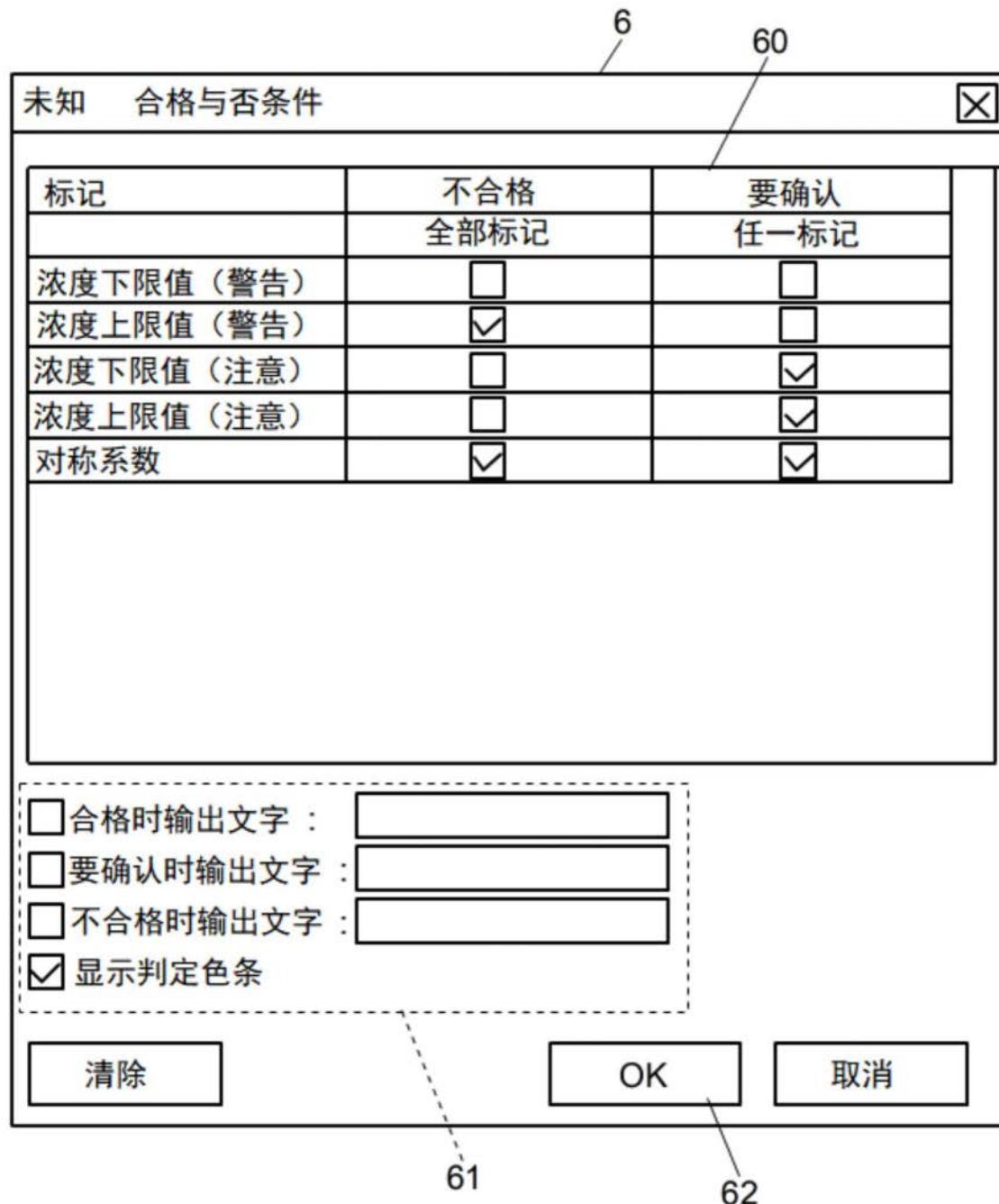


图5

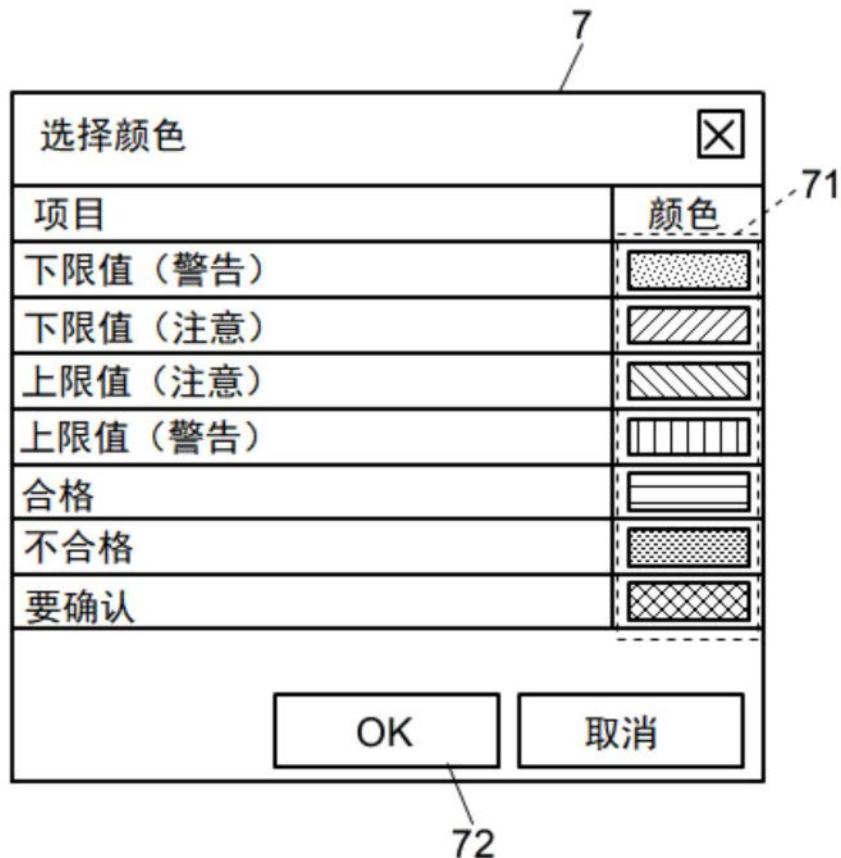


图6

#	标记	标记ID	化合物名	RT (实测)	浓度)	单位	标记 合格与否结果	m/z
<input checked="" type="checkbox"/> 1			aaa	1.15	12.15	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 256
<input checked="" type="checkbox"/> 2			bbb	1.18	12.32	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 281
<input checked="" type="checkbox"/> 3	█	>L, TF	ccc	1.25	13.25	ppb	不合格	<input checked="" type="checkbox"/> 312
<input checked="" type="checkbox"/> 4			ddd	1.30	11.30	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 335
<input checked="" type="checkbox"/> 5			eee	1.45	9.02	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 368
<input checked="" type="checkbox"/> 6			ggg	1.52	10.52	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 401
<input checked="" type="checkbox"/> 7	█	TF	hhh	1.67	11.67	ppb	要确认	<input checked="" type="checkbox"/> 453
<input checked="" type="checkbox"/> 8	█	TF	iii	1.78	9.25	ppb	合格	<input type="checkbox"/> 482
<input checked="" type="checkbox"/> 9			jjj	1.82	10.12	ppb	要确认	<input checked="" type="checkbox"/> 521

图7