

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/128912 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054465
- (22) 国際出願日: 2013年2月22日(22.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 山田 洋平(YAMADA, Yohei); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 鹿島 義雄(KASHIMA, Yoshio); 〒5300052 大阪府大阪市北区南扇町7-2 ユニ東梅田409号 新生国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

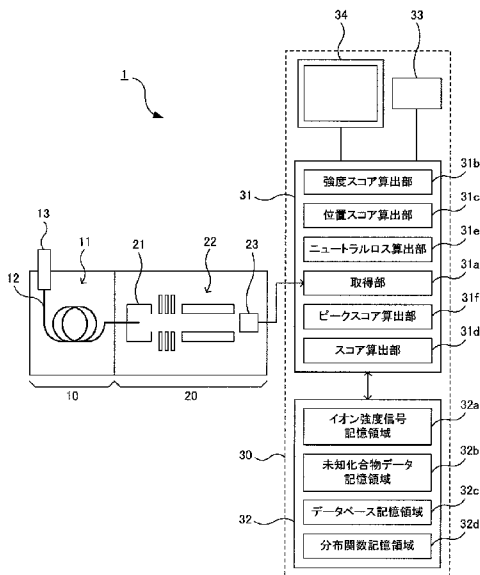
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: DATA PROCESSING DEVICE, AND DATA PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: データ処理装置及びデータ処理方法



(57) Abstract: A data processing device (1) is provided with: a database storage area (32c) having, pre-stored therein, MS<sup>n</sup> mass spectra of many known compounds; an acquisition unit (31a) for acquiring an MS<sup>n</sup> mass spectrum of an unknown compound; and a score calculation unit (31d) which respectively obtains scores indicating the similarity between the MS<sup>n</sup> mass spectrum of the unknown compound and the MS<sup>n</sup> mass spectra of the many known compounds. The data processing device (1) is characterized by being provided with: a strength-score calculation unit (31b) which categorizes strength scores into multiple strength-score tiers depending on the degree of ionic strength; and a positional-score calculation unit (31c) which obtains positional scores indicating mass-to-charge ratio error at each peak. The data processing device (1) is further characterized in that the score calculation unit (31d) integrates, for each peak, the strength score of peaks in the MS<sup>n</sup> mass spectra of the known compounds, the strength score of peaks in the MS<sup>n</sup> mass spectrum of the unknown compound, and the positional scores, and calculates, as the score, the total sum of the integrated values of all the peaks.

(57) 要約: 多数の既知化合物のMS

[続葉有]

- 31a Acquisition unit
- 31b Strength-score calculation unit
- 31c Positional-score calculation unit
- 31d Score calculation unit
- 31e Neutral-loss calculation unit
- 31f Peak-score calculation unit
- 32a Ionic-strength-signal storage area
- 32b Unknown-compound-data storage area
- 32c Database storage area
- 32d Distribution-factor storage area

WO 2014/128912 A1

<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域 3 2 c と、未知化合物の MS<sup>n</sup>マススペクトルを取得する取得部 3 1 a と、未知化合物の MS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物の MS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求めるスコア算出部 3 1 d とを備えるデータ処理装置 1 であって、イオン強度の大きさにより数段階の強度スコアに分類する強度スコア算出部 3 1 b と、各ピークについて質量電荷比の誤差を示す位置スコアを求める位置スコア算出部 3 1 c とを備え、スコア算出部 3 1 d は、各ピークについて、既知化合物の MS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物の MS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークの積算値の総和をスコアとして算出することを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：データ処理装置及びデータ処理方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、質量分析装置によって得られた未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求め、そのスコアに基づいて未知化合物を同定するデータ処理方法及びそれを用いたデータ処理装置に関する。

### 背景技術

[0002] イオントラップ型質量分析装置等を用いた質量分析においては、MS/M<sup>s</sup>分析（MS<sup>2</sup>分析）という手法が知られている。一般的なMS<sup>2</sup>分析では、まず分析対象の未知化合物から目的とする特定の質量電荷比（m/z）を有するイオンをプリカーサイオン（親イオン）として選別し、その選別したプリカーサイオンをCID（Collision Induced Dissociation：衝突誘起分解）によって開裂させ、開裂イオンを生成する。開裂様式は化学構造に依存するため、開裂によって生成したフラグメントイオンを質量分析することにより、未知化合物のMS<sup>2</sup>マススペクトル（化学構造の情報）を取得することができる。

[0003] 近年、医薬品や農薬やタンパク質等の未知化合物を同定する場合には、未知化合物の分子量が大きくなり、化学構造も複雑になっている。そのため、未知化合物の種類によっては、一段階の開裂操作だけでは十分に小さな質量までイオンが開裂しない場合がある。そうした場合には、開裂操作を複数回繰り返して、生成したフラグメントイオンを質量分析するMS<sup>n</sup>分析が行われている。

[0004] このようなMS<sup>n</sup>分析により得られたMS<sup>n</sup>マススペクトルから未知化合物の化学構造を推定する解析処理として、データベースを用いたパターンマッチング処理が行われている（例えば、特許文献1や非特許文献1参照）。データベースには、多数の化合物名及び化学構造（既知化合物）と、その既知

化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルが含まれている。そして、パターンマッチング処理では、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとを比較することにより、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアを、重み付き内積やピークの出現確率等を用いてそれぞれ求めている。その結果、スコアが高い順番に既知化合物を配列することで、測定者は未知化合物を同定している。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-201835号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Stephen E. Stein, and Donald R. Scott "Optimization and Testing of Mas Spectral Library Search Algorithms for Compound Identification" 1994, American Society for Mass Spectrometry, 859-866.

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、同一の化合物をMS<sup>n</sup>分析した場合でも、得られたMS<sup>n</sup>マススペクトルが異なることがある。すなわち、MS<sup>n</sup>マススペクトルでは、ピークのイオン強度Iやピークの位置(m/z)やピークの有無等が変化しやすい。そのため、上述したようなパターンマッチング処理では、イオン強度Iが大きく変化したり、ピークの位置がずれたり、あるべきピークが現れなかったりすることがあり、スコアが低下し、その結果、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を正しく評価していないことがあった。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本件発明者は、上記課題を解決するために、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を正しく評価す

る検索方法について検討を行った。上述したようなパターンマッチング処理では、MS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークのイオン強度 $I$ やピークの位置 ( $m/z$ ) やピークの有無等が変化しやすいことが考慮されておらず、スコアが低下することがわかった。そこで、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を評価する際に、MS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークのイオン強度 $I$ やピークの位置 ( $m/z$ ) やピークの有無等が変化することを考慮した検索方法を見出した。

[0009] すなわち、本発明のデータ処理装置は、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを取得する取得部と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求めるスコア算出部とを備えるデータ処理装置であって、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類する強度スコア算出部と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求めるニュートラルロス算出部と、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の前記ニュートラルロスのピークを含むピークの質量電荷比と、対応する未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との差に基づいて、質量電荷比の誤差を示す位置スコアを各ピークについてそれぞれ求める位置スコア算出部とを備え、前記スコア算出部は、各ピークについて、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークについての積算値の総和をスコアとして算出するようにしている。

[0010] ここで、「未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル」とは、未知化合物をMS<sup>n</sup>分析した際に得られたものであり、「既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル」とは、未知化合物と同様の条件（イオン化法や開裂方法等）で既知化合物をMS<sup>n</sup>分析した際に得られたものであってもよく、また、未知化合物と異なる条件で既知化合物をMS<sup>n</sup>分析した際に得られたものや、既知化合物の化学構造

から計算されたものであってもよい。

[0011] 本発明のデータ処理装置によれば、まず、＜1＞ピークのイオン強度 I については次のように処理する。ピークのイオン強度 I は変化しやすいが、大きなイオン強度 I のピークは、対象化合物から得られやすいフラグメントイオンのピークであると考えられる。そこで、未知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトルについて、イオン強度 I の大きさによって数段階（例えば、上位、中位、下位）に各ピークをそれぞれ分類するとともに、データベースの既知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトルについても、イオン強度 I の大きさによって数段階（例えば、上位、中位、下位）に各ピークをそれぞれ分類する。これにより、イオン強度 I が異なっても、類似したピークを見つけるようにする。

また、ピークの有無は変化しやすいので、未知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトルと既知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトルとで同一の位置（質量電荷比）にピークが存在しなくても、互いにニュートラルロスの関係にあるピークが存在する場合がある。そこで、ニュートラルロス算出部は、未知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトルについて、ピークの位置とプリカーサイオンの質量とからニュートラルロスのピークを求める。これにより、未知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトル中であるべきピークが現れなくても、ピークを対応付けることができる。なお、MS<sup>n</sup> マススペクトル中に追加するニュートラルロスのピークのイオン強度 I については、例えば、元としたピークと同じイオン強度 I とする。

[0012] 次に、＜2＞ピークの位置 ( $m/z$ ) については次のように処理する。未知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトル中のピークの位置はある程度のずれが生じる。そこで、既知化合物の MS<sup>n</sup> マススペクトル中のピークの位置を基準とし、質量分析装置のピークの位置の精度範囲（例えば、質量分析装置で -1.0 ~ 1.0 や、TOF で -0.005 ~ 0.005 や、タンデム四重極で -0.5 ~ 0.5）に位置スコア「1.0」を対応付け、その精度範囲外で位置スコア「0.0」に漸近する位置スコアを対応付けることで、ピークの位置が異なっても、類似したピークを見つけるようにする。

[0013] そして、上述したように、対応付けられた各ピークについて、既知化合物

のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークについての積算値の総和をスコアとして算出する。

### 発明の効果

[0014] 以上のように、本発明のデータ処理装置によれば、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークのイオン強度 $I$ やピークの位置( $m/z$ )やピークの有無等が変化しても、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を正しく評価することができる。

[0015] (その他の課題を解決するための手段及び効果)

また、本発明のデータ処理装置においては、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との内で、一致したペア数から求められた一致度に基づいて、一致度を示すピークスコアを求めるピークスコア算出部とを備え、前記スコア算出部は、前記スコアに前記ピークスコアを加算するようにしてもよい。

[0016] 本発明のデータ処理装置によれば、 $\langle 3 \rangle$ ピーク・ニュートラルロスペアの一致度については次のように処理する。既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピーク(ニュートラルロスのピークも含む)の質量電荷比との内で、一致したペア数から一致度を示すピークスコア(例えば、(一致したピーク数/既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピーク数)×100)を求める。

[0017] また、本発明のデータ処理装置においては、前記強度スコア算出部は、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークを、イオン強度又は当該イオン強度の $\log$ の変換値の大きさによって3段階、もしくは数段階の強度スコアにそれぞれ分類するようにしてもよい。

[0018] また、本発明のデータ処理装置においては、前記強度スコア算出部は、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マス

ペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさとピークの質量電荷比の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類するようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、MS<sup>n</sup>マススペクトルでは、質量電荷比に比例してピークのユニーク度が大きくなるが、質量電荷比が大きなピークは、イオン強度が小さくなる場合があるため、イオン強度を質量電荷比に応じて重み付ける（例えばイオン強度をI、質量荷電比をMとして、あるピークの強度Iを $I = M \times (I)^{1/2}$ のように重み付ける）ことで、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を正しく評価することができる。

[0019] また、本発明のデータ処理装置においては、前記強度スコア算出部は、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルにおいて、イオン強度の大きさが閾値以下であるピークを除去するようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、適切なピークだけに注目したスコアを得ることができ、信頼性の高い検索ができるようになる。

[0020] また、本発明のデータ処理装置においては、前記位置スコア算出部は、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比を基準とし、当該基準から離れるにしたがって低くなる位置スコアを、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークについてそれぞれ求めるようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、例えば、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比を基準とし、その基準から離れるにしたがって低くなる適当な分布関数や、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比を基準とし、適当な傾きで位置スコア「0」に減衰していく近似関数や、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比を基準とし、一定範囲まである位置スコアとし、その一定範囲外は位置スコア「0」とするステップ関数や、これらの組み合わせにすることで、各ピークについて位置スコアをそれぞれ求める。なお、基準とする既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比も、一定値とするだけでなく、存在確率や、構造式の分子軌道計算から求められる結合力等に基づいた可変値としても

よい。また、分布関数や近似関数やステップ関数中に、既知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトル中のピークが複数存在する場合には、最も基準に近いピークや、強度スコアと位置スコアとの積算値が高いピークを選択することとしてもよい。

以上のように、本発明のデータ処理装置によれば、ピークの位置の関数を用いることで、信頼性の高い検索ができるようになる。また、ピークの位置の関数を直線的な分布にした場合には、簡素化され効率的に検索ができるようになる。

[0021] また、本発明のデータ処理装置においては、前記位置スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピークの質量電荷比を、アダクトイオンの質量を用いて補正するようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、アダクトイオン（ $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2$ 等の付加体）によってピークの位置が1以上ずれることも考えられる。そこで、精度範囲外のピークに対してもアダクトに基づいて対応付けることで、ピークの位置が1以上ずれても、類似したピークを見つけることができる。

[0022] また、本発明のデータ処理装置においては、前記ピークスコア算出部は、一致したペア数にしたがって増加するピークスコアを求めるようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、一致したペア数にしたがってスコアへの影響度を変えることができ、多くの部分構造が一致する同一の化合物の代謝物等の変化体を正しく検索することができる。

[0023] また、本発明のデータ処理装置においては、前記スコア算出部は、未知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトルと、多数の既知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトルとの類似性を示す $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコアをそれぞれ求め、 $MS^n$ マススペクトルのスコアに、 $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコアを加算するようにしてもよい。

本発明のデータ処理装置によれば、関連付けられた子や親のマススペクト

ルもスコアに反映でき、信頼性の高い検索ができるようになる。

[0024] そして、本発明のデータ処理方法は、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを取得する取得部と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求めるスコア算出部とを備えるデータ処理装置を用いたデータ処理方法であって、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類する強度スコア算出ステップと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求めるニュートラルロス算出ステップと、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の前記ニュートラルロスのピークを含むピークの質量電荷比と、対応する未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との差に基づいて、質量電荷比の誤差を示す位置スコアを各ピークについてそれぞれ求める位置スコア算出ステップと、各ピークについて、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークについての積算値の総和をスコアとして算出するスコア算出ステップとを含むようにしている。

[0025] また、本発明のデータ処理方法においては、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との内で、一致したペア数から求められた一致度に基づいて、一致度を示すピークスコアを求めるピークスコア算出ステップと、前記スコアに前記ピークスコアを加算する加算ステップとを含むようにしてもよい。

### 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の一実施形態である質量分析装置の概略構成を示すブロック図。  
[図2]分布関数記憶領域に記憶された分布関数の一例を示す図。  
[図3a]データ処理方法の一例について説明するためのフローチャート。

[図3b]データ処理方法の一例について説明するためのフローチャート。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。なお、本発明は、以下に説明するような実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の態様が含まれる。

[0028] 図1は、本発明の一実施形態である質量分析装置の概略構成を示すブロック図である。

液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)1は、液体クロマトグラフ装置(LC)10と、MS<sup>n</sup>分析が可能な質量分析装置(MS)20と、コンピュータ(データ処理装置)30とを備える。

なお、ここでは、LC/MS1で得られたマススペクトルを利用する場合を例にとるが、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)等の他のクロマトグラフ質量分析装置や、試料の直接導入を行う質量分析装置を利用する場合も同様である。

[0029] LC10は、カラムオープン11と、カラムオープン11に内装されるカラム12と、カラム12の入口端に接続されるサンプル注入部13とを備える。

このようなLC10によれば、試料は、キャリアガスに押されてサンプル注入部13からカラム12内に導入されることになる。これにより、試料に含まれる各成分(未知化合物)は、カラム12内を通過する間に時間軸方向に分離されて、カラム12の出口端に到達することになる。なお、カラム12の出口端はMS20に接続されている。

[0030] MS20は、未知化合物をイオン化するイオン源21と、生成したイオンを質量分離しかつMS<sup>n</sup>分析が可能な質量分離部22と、質量分離されたイオンを検出する検出器23とを備える。イオン源21には、エレクトロスプレイイオン源の他、ソニックスプレイイオン源や、イオンスプレイや、マトリックス支援レーザー脱離イオン源等が使用可能である。質量分離部22としては、例えば、三連四重極型の質量分析装置やイオントラップ型の質量分析

装置等を用いることができる。なお、各試料成分由来のイオンから適当な質量電荷比 ( $m/z$ ) を有するイオンがプリカーサイオンとして自動的に選択されるか、事前に指定した質量荷電比 ( $m/z$ ) のピークをプリカーサイオンとして選定し、このプリカーサイオンを開裂させて発生したフラグメントイオンの質量分離・検出が行われる。

[0031] このようなMS20によれば、イオン源21でイオン化されたイオンは、質量分離部22へ導入される。質量分離部22では、イオンを質量分離する。また、測定者の設定にしたがってMS<sup>n</sup>分析 ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) を順次行う。質量分離されたイオンは検出器23へ送られ、MS<sup>n</sup>マススペクトル ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) として検出され、MS<sup>n</sup>マススペクトル ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) のデータがコンピュータ30へ送られる。

[0032] コンピュータ30は、CPU31とメモリ32と入力装置33と表示装置34とを備える。CPU31が処理する機能をブロック化して説明すると、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルのデータを取得する取得部31aと、強度スコア $I_d$ ,  $I_q$ を算出する強度スコア算出部31bと、位置スコア $S(e r r)$ を算出する位置スコア算出部31cと、ニュートラルロス算出部31eと、ピークスコア $S(N)$ を算出するピークスコア算出部31fと、スコア $S c r$ を算出するスコア算出部31dとを有する。

[0033] メモリ32は、イオン強度 $I$ を蓄積するためのイオン強度記憶領域32aと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを記憶するための未知化合物データ記憶領域32bと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域32cと、位置スコア $S(e r r)$ を算出するための分布関数を予め記憶する分布関数記憶領域32dとを有する。

[0034] ここで、データベース記憶領域32cに記憶された既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルは、MS20で実際に既知化合物をMS<sup>n</sup>分析した際に得られたものであり、多数の既知化合物をMS<sup>n</sup>分析することにより、データベース記憶領域32cに記憶されている。

そして、データベース記憶領域32cに記憶された既知化合物のMS<sup>n</sup>マス

スペクトルは、イオン強度  $I_q$  については強度スコア算出部 3 1 b によりイオン強度  $I_q$  の大きさによって 3 段階に各ピークがそれぞれ分類されており、具体的には、イオン強度  $I_q$  が  $I_1$  以上であるピークを上位の強度スコア「4」に分類し、イオン強度  $I_q$  が  $I_2$  以上  $I_1$  未満であるピークを中位の強度スコア「3」に分類し、イオン強度  $I_q$  が  $I_2$  未満であるピークを下位の強度スコア「2」に分類している。

また、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルは、質量電荷比 ( $m/z$ ) については位置スコア算出部 3 1 c により各ピークの質量電荷比 ( $m/z$ ) がそれぞれ求められている。

これにより、例えば、一の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルでは、 $i$  番目のピークについては強度スコア「4」、質量電荷比 ( $m_i/z_i$ ) が割り当てられ、 $(i+1)$  番目のピークについては強度スコア「2」、質量電荷比 ( $m_{(i+1)}/z_{(i+1)}$ ) が割り当てられるように、全てのピークについて強度スコアと質量電荷比 ( $m/z$ ) とが割り当てられている。そして、全ての既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルについて、全てのピークについて強度スコアと質量電荷比 ( $m/z$ ) とが割り当てられている。

[0035] また、図 2 は、分布関数記憶領域 3 2 d に記憶された分布関数の一例を示す図である。横軸は質量電荷比  $m/z$  の差  $err$  となっており、縦軸は位置スコア  $S(err)$  となっている。分布関数は、差  $err$  が 0 であるときには位置スコア「1」を対応付け、差  $err$  が大きくなるにしたがって位置スコア「0」に近づくように低くなっている。

[0036] 取得部 3 1 a は、未知化合物を  $MS^n$  分析 ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) することで、検出器 2 3 で取得されたイオン強度  $I_q$  をメモリ 3 2 に蓄積させた後、イオン強度  $I_q$  を縦軸に、 $m/z$  を横軸にとることにより、 $MS^n$  マススペクトル ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) を作成して未知化合物データ記憶領域 3 2 b に記憶させる制御を行う。

[0037] 強度スコア算出部 3 1 b は、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) 中の各ピークを、イオン強度  $I_q$  の大きさによって 3 段階の

強度スコアにそれぞれ分類する制御を行う。具体的には、イオン強度  $I_q$  が  $I_1$  以上であるピークを上位の強度スコア「4」に分類し、イオン強度  $I_q$  が  $I_2$  以上  $I_1$  未満であるピークを中位の強度スコア「3」に分類し、イオン強度  $I_q$  が  $I_2$  未満であるピークを下位の強度スコア「2」に分類する。

[0038] ニュートラルロス算出部 31e は、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求める制御を行う。例えば、各試料成分由来のイオンから適当な質量電荷比 ( $m/z$ ) を有するイオンがプリカーサイオンとして自動的に選択されるか、事前に指定した質量荷電比 ( $m/z$ ) のピークをプリカーサイオンとして選定し、得られた未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルについて、ピークの質量電荷比 ( $m/z$ ) とプリカーサイオンの質量とからニュートラルロスを求める。これにより、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) 中にニュートラルロスのピークを含んだものが作成される。なお、 $MS^n$  マススペクトル中に追加するニュートラルロスのピークのイオン強度  $I$  については、例えば、元としたピークと同じイオン強度  $I$  とする。

[0039] 位置スコア算出部 31c は、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピークの質量電荷比 ( $m/z$ ) と、対応する未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピーク (ニュートラルロスのピークも含む) の質量電荷比 ( $m/z$ ) との差  $e_{rr}$  に基づいて、質量電荷比 ( $m/z$ ) の誤差を示す位置スコア  $S(e_{rr})$  を各ピークについてそれぞれ求める制御を行う。

まず、未知化合物データ記憶領域 32b に記憶された未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルについて、各ピーク (ニュートラルロスのピークも含む) の質量電荷比 ( $m/z$ ) をそれぞれ求める。

次に、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルと、様々な既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルとを次々と比較していくことになるが、 $X$  番目の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルと、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルとを比較するときには、 $X$  番目の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中の  $i$  番目のピークの質量電荷比 ( $m/z$ ) に最も近い質量電荷比 ( $m/z$ ) のピーク (ニュートラ

ルロスのピークも含む)を見つけ出す。例えば、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のi番目のピークの質量電荷比(m/z)に最も近い質量電荷比(m/z)のピークとして、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のj番目のピークを見つけ出す。そして、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のi番目のピークの質量電荷比(m/z)と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のj番目のピークの質量電荷比(m/z)との差e<sub>r r</sub>を算出し、差e<sub>r r</sub>を図2に示す分布関数に代入することで、位置スコアS<sub>i j</sub>(e<sub>r r</sub>)を求める。

[0040] さらに、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の(i+1)番目のピークの質量電荷比(m/z)に最も近い質量電荷比(m/z)のピーク(ニュートラルロスのピークも含む)を見つけ出す。例えば、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の(i+1)番目のピークの質量電荷比(m/z)に最も近い質量電荷比(m/z)のピークとして、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の(j+n)番目のピークを見つけ出す。そして、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の(i+1)番目のピークの質量電荷比(m/z)と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の(j+n)番目のピークの質量電荷比(m/z)との差e<sub>r r</sub>を算出し、差e<sub>r r</sub>を図2に示す分布関数に代入することで、位置スコアS<sub>(i+1)(j+n)</sub>(e<sub>r r</sub>)を求める。

このようにして、X番目の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の全ピークについて対応する未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピーク(ニュートラルロスのピークも含む)を見つけ出し、位置スコアS(e<sub>r r</sub>)を求める。

[0041] ピークスコア算出部31fは、下記式(1)に基づいてピークスコアS(N)を求める制御を行う。

$$S(N) = (\text{一致したピーク数} / \text{既知化合物のMS}^n\text{マススペクトル中のピーク数}) \times 100 \dots (1)$$

これにより、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比(m/z)と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピーク(ニュートラルロスのピークも含む)の質量電荷比(m/z)との内で、一致したペア数から

求められた一致度を示すピークスコア  $S(N)$  が求められる。例えば、 $X$  番目の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピーク数が 5 個であり、一致したピーク数が 3 個であれば、一致度を示すピークスコア「60」となり、 $(X+1)$  番目の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピーク数が 10 個であり、一致したピーク数が 1 個であれば、一致度を示すピークスコア「10」となる。

なお、「一致した」とは、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルのピークに対して、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中において、位置スコア  $S(e r r)$  が 0 でないピーク或いはニュートラルロスのピークが存在することをいう。

[0042] スコア算出部 31d は、下記式 (2) に基づいてスコア  $S c r$  を算出する制御を行う。

$$S c r = S_{i j} (e r r) \times I_{d i} \times I_{q j} + S_{(i+1)(j+n)} (e r r) \times I_{d(i+1)} \times I_{q(j+n)} + \dots + S(N) \dots (2)$$

なお、「 $I_{d i}$ 」は、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中の  $i$  番目のピークの強度スコアであり、「 $I_{d(i+1)}$ 」は、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中の  $(i+1)$  番目のピークの強度スコアであり、「 $I_{q j}$ 」は、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中の  $j$  番目のピークの強度スコアであり、「 $I_{q(j+n)}$ 」は、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中の  $(j+n)$  番目のピークの強度スコアである。

これにより、各ピークについて、既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピークの強度スコア  $I_d$  と、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピークの強度スコア  $I_q$  と、位置スコア  $S(e r r)$  とを積算し、全ピークについての積算値の総和を算出し、その算出値にピークスコア  $S(N)$  を加算することで、未知化合物と  $X$  番目の既知化合物との類似性を示すスコア  $S c r$  が算出される。このようにして、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルと、様々な既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルとの類似性を示すスコア  $S c r$  が算出されていく。

[0043] ここで、液体クロマトグラフ質量分析装置（LC/MS）1を用いた未知化合物を同定するデータ処理方法について説明する。図3は、データ処理方法の一例について説明するためのフローチャートである。

まず、ステップS101の処理において、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル（ $n=2, 3, 4, \dots$ ）を作成する。

[0044] 次に、ステップS102の処理において、未知化合物の $MS^n$ マススペクトルについて、各ピークの質量電荷比（ $m/z$ ）をそれぞれ求める。

次に、ステップS103の処理において、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル（ $n=2, 3, 4, \dots$ ）中の各ピークを、イオン強度 $I_q$ の大きさによって3段階の強度スコアにそれぞれ分類する（強度スコア算出ステップ）。

次に、ステップS104の処理において、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求める（ニュートラルロス算出ステップ）。

次に、ステップS105の処理において、既知化合物の順番を示す既知化合物順番パラメータ $X=1$ とする。

[0045] 次に、ステップS106の処理において、スコア $Scr=0$ とする。

次に、ステップS107の処理において、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピークの順番を示すピーク順番パラメータ $i=1$ とする。

[0046] 次に、ステップS108の処理において、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の $i$ 番目のピークの質量電荷比（ $m/z$ ）に最も近い質量電荷比（ $m/z$ ）のピークを見つけ出す。そして、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の $i$ 番目のピークの質量電荷比（ $m/z$ ）と、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の $j$ 番目のピークの質量電荷比（ $m/z$ ）との差 $err$ を算出し、差 $err$ を図2に示す分布関数に代入することで、位置スコア $S_{ij}(err)$ を求める（位置スコア算出ステップ）。

次に、ステップS109の処理において、 $Scr=Scr+S_{ij}(err) \times I_{di} \times I_{qj}$ とする。

[0047] 次に、ステップS110の処理において、 $i=i_{max}$ （既知化合物の $MS^n$

マススペクトル中で最後の順番のピーク) であるか否かを判定する。  $i = i_{max}$  でないと判定したときには、ステップ S 1 1 1 の処理において、  $i = i + 1$  として、ステップ S 1 0 8 の処理に戻る。

一方、  $i = i_{max}$  であると判定したときには、ステップ S 1 1 2 の処理において、式 (1) に基づいてピークスコア  $S(N)$  を求める (ピークスコア算出ステップ)。

次に、ステップ S 1 1 3 の処理において、  $Scr = Scr + S(N)$  とする (スコア算出ステップ)。

[0048] 次に、ステップ S 1 1 4 の処理において、  $X = X_{max}$  (最後の順番の既知化合物) であるか否かを判定する。  $X = X_{max}$  でないと判定したときには、ステップ S 1 1 5 の処理において、  $X = X + 1$  として、ステップ S 1 0 6 の処理に戻る。

一方、  $X = X_{max}$  であると判定したときには、ステップ S 1 1 6 の処理において、スコア  $Scr$  が高い順番に既知化合物を配列する。

そして、ステップ S 1 1 6 の処理が終了したときには、本フローチャートを終了させる。

[0049] 以上のように、液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC/MS) 1 によれば、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル中のピークのイオン強度  $I_q$  やピークの位置 ( $m/z$ ) やピークの有無等が変化しても、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトルと、多数の既知化合物の  $MS^n$  マススペクトルとの類似性を正しく評価することができる。

[0050] <他の実施形態>

(1) 上述した液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC/MS) 1 では、強度スコア算出部 3 1 b は、未知化合物の  $MS^n$  マススペクトル ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) 中の各ピークと既知化合物の  $MS^n$  マススペクトル ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) 中の各ピークとを、イオン強度  $I_q, I_d$  の大きさによって 3 段階の強度スコアにそれぞれ分類する構成を示したが、イオン強度  $I_q, I_d$  の  $\log$  の変換値の大きさによって 2 段階や 4 段階の強度スコアにそれぞれ分

類する構成としてもよい。さらに、強度スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトルにおいて、イオン強度 $I_q$ の大きさが閾値以下であるピークを除去する構成としてもよい。

[0051] (2) 上述した液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)1では、強度スコア算出部31bは、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル( $n=2, 3, 4, \dots$ )中の各ピークと既知化合物の $MS^n$ マススペクトル( $n=2, 3, 4, \dots$ )中の各ピークとを、イオン強度 $I_q, I_d$ の大きさによって3段階の強度スコアにそれぞれ分類する構成を示したが、イオン強度 $I_q, I_d$ の大きさとピークの質量電荷比の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類する構成としてもよい。例えば、イオン強度 $I_q, I_d$ が $I_1$ 以上であるピークを上位の強度スコア「4」に分類し、イオン強度 $I_q, I_d$ が $I_2$ 以上 $I_1$ 未満であるピークを中位の強度スコア「3」に分類し、イオン強度 $I_q, I_d$ が $I_2$ 未満であるピークを下位の強度スコア「2」に分類するとともに、質量電荷比が $m_1/z_1$ 以上であるピークに強度スコア「2」を加算し、質量電荷比が $m_1/z_1$ 未満であるピークに強度スコア「1」を加算する。

[0052] (3) 上述した液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)1では、位置スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピークの質量電荷比を、アダクトイオンの質量を用いて補正する構成としてもよい。

[0053] (4) 上述した液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)1では、式(1)に基づいてピークスコア $S(N)$ を求める構成を示したが、一致したペア数にしたがって増加するピークスコア $S(N)$ を求める構成としてもよい。例えば、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピーク数の8割以上が一致した場合にはピークスコア「100」とし、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピーク数の5割以上8割未満が一致した場合にはピークスコア「50」とし、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピーク数の2割が一致した場合にはピークスコア「20」とする。

[0054] (5) 上述した液体クロマトグラフ質量分析装置(LC/MS)1では、スコア算出部は、未知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトルと、多数の既知化合物の

$MS^{n+m}$ マススペクトルとの類似性を示す $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコアをそれぞれ求め、 $MS^n$ マススペクトルのスコアに、 $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコアを加算する構成としてもよい。

### 産業上の利用可能性

[0055] 本発明は、質量分析装置によって得られた未知化合物の $MS^n$ マススペクトルと、多数の既知化合物の $MS^n$ マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求め、そのスコアに基づいて未知化合物を同定するデータ処理方法等に利用することができる。

### 符号の説明

- [0056] 1 : 液体クロマトグラフ質量分析装置（データ処理装置）  
31a : 取得部  
31b : 強度スコア算出部  
31c : 位置スコア算出部  
31d : スコア算出部  
32c : データベース記憶領域

## 請求の範囲

### [請求項1]

多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域と、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを取得する取得部と、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求めるスコア算出部とを備えるデータ処理装置であって、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類する強度スコア算出部と、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求めるニュートラルロス算出部と、

既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の前記ニュートラルロスのピークを含むピークの質量電荷比と、対応する未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との差に基づいて、質量電荷比の誤差を示す位置スコアを各ピークについてそれぞれ求める位置スコア算出部とを備え、

前記スコア算出部は、各ピークについて、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークについての積算値の総和をスコアとして算出することを特徴とするデータ処理装置。

### [請求項2]

既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との内で、一致したペア数から求められた一致度に基づいて、一致度を示すピークスコアを求めるピークスコア算出部とを備え、

前記スコア算出部は、前記スコアに前記ピークスコアを加算することを特徴とする請求項1に記載のデータ処理装置。

- [請求項3] 前記強度スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の各ピークを、イオン強度又は当該イオン強度の $\log$ の変換値の大きさによって3段階、もしくは数段階の強度スコアにそれぞれ分類することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項4] 前記強度スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさとピークの質量電荷比の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項5] 前記強度スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトルにおいて、イオン強度の大きさが閾値以下であるピークを除去することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項6] 前記位置スコア算出部は、既知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピークの質量電荷比を基準とし、当該基準から離れるにしたがって低くなる位置スコアを、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中の各ピークについてそれぞれ求めることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項7] 前記位置スコア算出部は、未知化合物の $MS^n$ マススペクトル中のピークの質量電荷比を、アダクトイオンの質量を用いて補正することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項8] 前記ピークスコア算出部は、一致したペア数にしたがって増加するピークスコアを求めることを特徴とする請求項2に記載のデータ処理装置。
- [請求項9] 前記スコア算出部は、未知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトルと、多数の既知化合物の $MS^{n+m}$ マススペクトルとの類似性を示す $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコアをそれぞれ求め、  
  $MS^n$ マススペクトルのスコアに、 $MS^{n+m}$ マススペクトルのスコ

アを加算することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のデータ処理装置。

[請求項10]

多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを予め記憶するデータベース記憶領域と、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルを取得する取得部と、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルと、多数の既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトルとの類似性を示すスコアをそれぞれ求めるスコア算出部とを備えるデータ処理装置を用いたデータ処理方法であって、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピーク及び既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の各ピークを、イオン強度の大きさによって数段階の強度スコアにそれぞれ分類する強度スコア算出ステップと、

未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のニュートラルロスのピークを求めるニュートラルロス算出ステップと、

既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中の前記ニュートラルロスのピークを含むピークの質量電荷比と、対応する未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との差に基づいて、質量電荷比の誤差を示す位置スコアを各ピークについてそれぞれ求める位置スコア算出ステップと、

各ピークについて、既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの強度スコアと、位置スコアとを積算し、全ピークについての積算値の総和をスコアとして算出するスコア算出ステップとを含むことを特徴とするデータ処理方法。

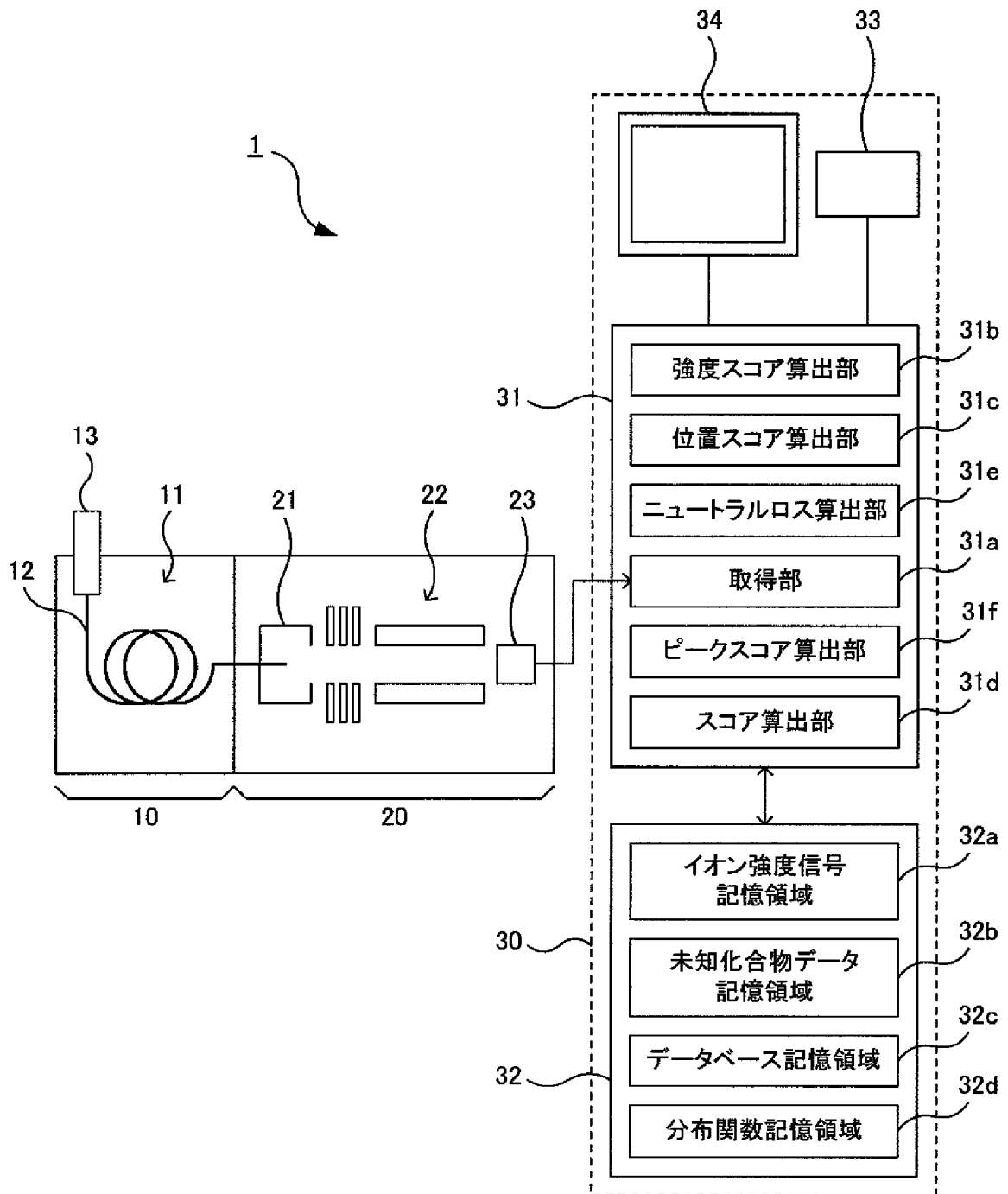
[請求項11]

既知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比と、未知化合物のMS<sup>n</sup>マススペクトル中のピークの質量電荷比との内で、一致したペア数から求められた一致度に基づいて、一致度を示すピークスコアを求めるピークスコア算出ステップと、

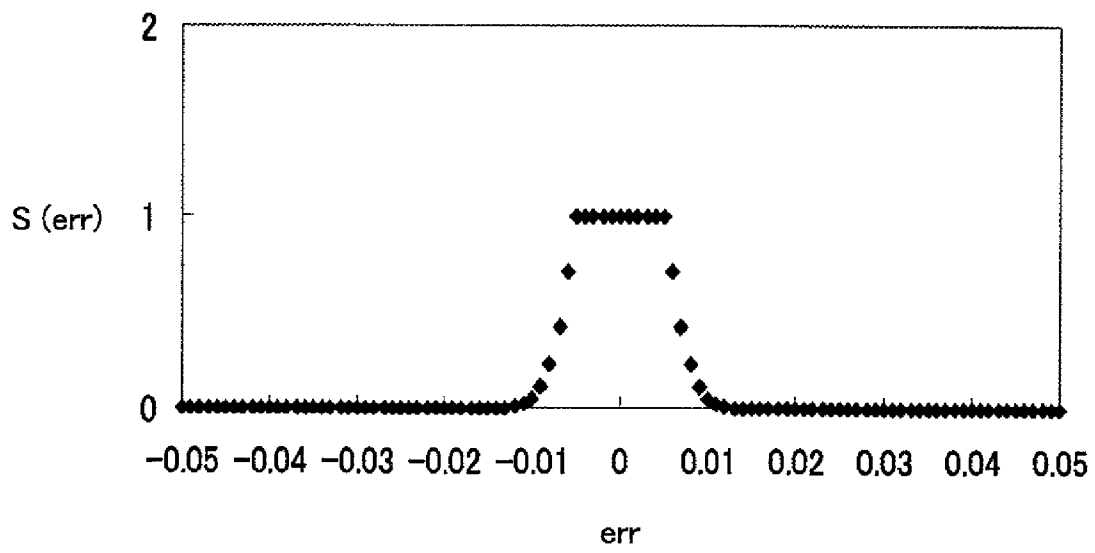
前記スコアに前記ピークスコアを加算する加算ステップとを含むこ

とを特徴とする請求項 10 に記載のデータ処理方法。

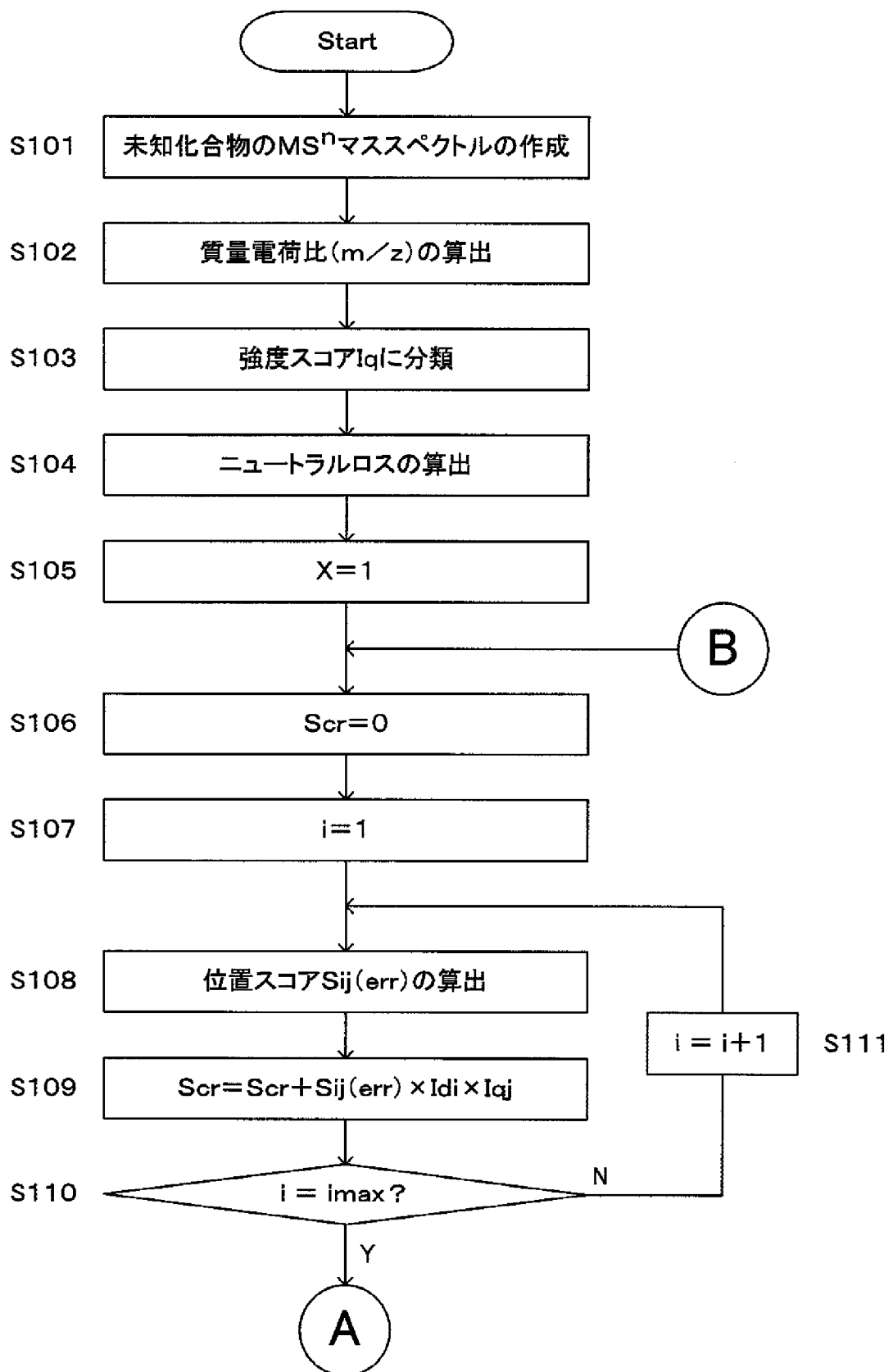
[図1]



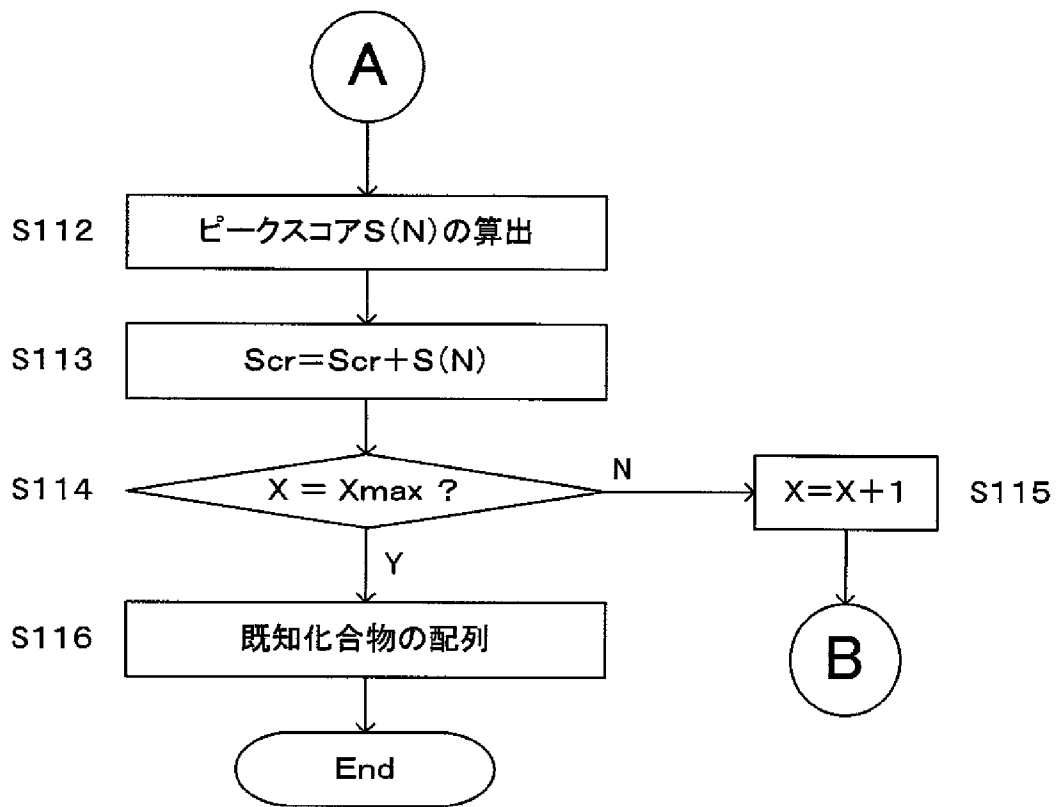
[図2]



[図3a]



[図3b]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054465

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/62 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/60-27/70, H01J49/00-49/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-220773 A (Shimadzu Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2004/090526 A1 (Medical Proteoscope Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text; all drawings & JP 2008-241721 A & US 2006/0194329 A1 & EP 1626274 A1 & CA 2521108 A	1-11
A	JP 2007-121134 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 March, 2013 (27.03.13)Date of mailing of the international search report  
09 April, 2013 (09.04.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/054465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-201835 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 28 July 2005 (28.07.2005), entire text; all drawings & US 2005/0159902 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/62(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N27/60-27/70, H01J49/00-49/48		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-220773 A (株式会社島津製作所) 2011.11.04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2004/090526 A1 (株式会社メディカル・プロテオスコープ) 2004.10.21, 全文, 全図 & JP 2008-241721 A & US 2006/0194329 A1 & EP 1626274 A1 & CA 2521108 A	1-11
A	JP 2007-121134 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2007.05.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.03.2013	国際調査報告の発送日 09.04.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 上田 泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W 3601

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-201835 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2005.07.28, 全文, 全図 & US 2005/0159902 A1	1-11