

(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 5 月 1 日(01.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/064790 A1

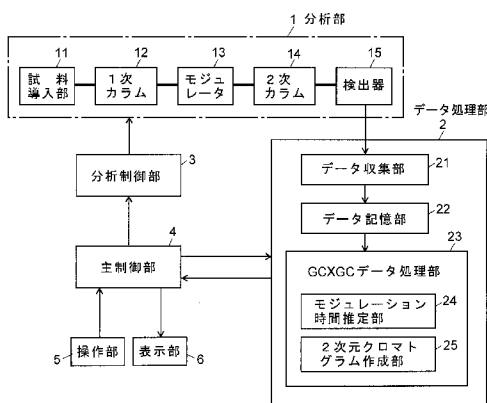
- (51) 国際特許分類:
G01N 30/86 (2006.01) **G01N 30/46** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/077540
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 25 日(25.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 廣岡 恵(HIROOKA, Megumi); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所 (KYOTO INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元恵王子町 3 7 番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (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), ユーラシア (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).

[続葉有]

(54) Title: DATA PROCESSING DEVICE FOR COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL CHROMATOGRAPH

(54) 発明の名称: 包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置



- 1 Analysis unit
2 Data processing unit
3 Analysis control unit
4 Main control unit
5 Operation unit
6 Display unit
11 Sample introduction unit
12 Primary column
13 Modulator
14 Secondary column
15 Detection unit
21 Data collection unit
22 Data storage unit
23 GCxGC data processing unit
24 Modulation time estimation unit
25 Two-dimensional chromatogram preparation unit

(57) Abstract: A modulation time estimation unit (24) in a GCxGC data processing unit (23) prepares a one-dimensional chromatogram from chromatogram data collected using a comprehensive two-dimensional GC, and finds a shift time that allows the peak positions in the whole chromatogram curve when the whole curve is shifted in the time axis direction to match peaks in the original chromatogram. Separation performance in a primary column (12) is low, therefore the same compound is guided into a secondary column (14) during a plurality of sequential modulation times. As a result, each of the peaks from the same compound appear in sequential modulation times in the one-dimensional chromatogram, and the intervals between peaks almost match the modulation times. Accordingly, the shift time found as described above becomes the modulation time. In this way, modulation times can be automatically estimated from the chromatogram data and, as a result, user input or user retrieval from an analysis control unit (3) is no longer required.

(57) 要約: GCxGCデータ処理部(23)においてモジュレーション時間推定部(24)は、包括的2次元GCで収集されたクロマトグラムデータから1次元クロマトグラムを作成し、該クロマトグラムのカーブ全体を時間軸方向にシフトしたときに元のクロマトグラム上のピークとピーク位置が一致するようなシフト時間を探索する。1次元カラム(12)での分離能は低いため、同一化合物は連続する複数のモジュレーション時間において2次元カラム(14)に導入される。そのため、1次元クロマトグラムでは同一化合物由来のピークが連続するモジュレーション時間にそれぞれ出現し、そのピーク間隔はモジュレーション時間とほぼ一致する。従って、上記のように探索されたシフト時間がモジュレーション時間となる。このように、モジュレーション時間はクロマトグラムデータから自動的に推定されるので、ユーザによる入力や分析制御部(3)からの取り込みは不要となる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、包括的２次元ガスクロマトグラフ（GC）や包括的２次元液体クロマトグラフ（LC）で収集されたデータを処理する包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置に関する。

背景技術

[0002] GC分析手法の一つとして、包括的２次元GC（「GC×GC」とも呼ばれる）という手法が知られている（特許文献１参照）。包括的２次元GCは、試料中の各種成分を１次元目のカラム（以下「１次カラム」という）でまず分離し、その溶出成分をモジュレータに導入する。モジュレータは導入された成分を一定時間間隔（通常、数秒～十数秒程度。この時間を通常「モジュレーション時間」という）毎に捕集した後にごく狭い時間バンド幅で離脱させ、２次元目のカラム（以下「２次カラム」という）に導入する、という操作を繰り返す。一般に、１次カラムでは、通常のGCと同様の又は通常のGCよりもやや緩慢な溶出が行えるような分離条件で以て成分分離が行われる。これに対し、２次カラムとしては１次カラムとは異なる極性で、短く内径が小さいカラムが使用され、規定のモジュレーション時間内に溶出が終了するような条件で以て成分分離が実施される。

[0003] これにより、包括的２次元GCでは、１次カラムで分離されずにピークが重なった複数の化合物を２次カラムで分離することができ、通常のGCに比べて分離性能が大幅に向上する。このため、保持時間が近い化合物を多数含むような試料の分析、典型的にはディーゼル燃料の炭化水素分析などに非常に威力を発揮する。

[0004] 包括的２次元GCでは、複数のカラムにそれぞれ対応して複数の検出器を用いるマルチディメンショナルGCとは異なり、２次カラムの出口に接続された唯一の検出器によって検出信号を取得する。したがって、カラムによる

成分分離は2段階であるものの、検出器から出力されるデータは1系統の時系列順のデータである。そのため、こうして得られたデータを発生順にプロットすることで、通常のGCと同様のクロマトグラム、つまりは横軸が時間軸で縦軸が信号強度軸であるクロマトグラムを作成することができる。図2(a)はこうして作成される1次元クロマトグラムの一例である。

[0005] 上述したように包括的2次元GCでは、多くの場合、2本のカラムの分離特性は相違するため、各カラムでの分離状態をそれぞれ分かり易く示すために、1次カラムにおける保持時間と2次カラムにおける保持時間とをそれぞれ直交する二軸とし、信号強度を等高線で表した2次元クロマトグラムや、信号強度を第3の軸とした3次元クロマトグラムが作成される。こうした多次元のクロマトグラムを作成するための包括的2次元GC専用のデータ処理ソフトウェアとしては、米国ジーシー・イメージ(GC Image LLC)社が提供している「GC Image」(非特許文献1参照)がよく知られている。

[0006] 図2(b)は、図2(a)に示したような1次元クロマトグラムデータから2次元クロマトグラムを作成する際のデータ配置の説明図である。このグラフの縦軸の範囲はモジュレーション時間であり、1次元クロマトグラムデータを縦軸に沿って下端(0)から上方向に順次プロットしてゆき(図中の実線の矢印)、モジュレーション時間に達すると横軸に沿って右方向に移動するとともに縦軸の下端に戻り(図中の破線)、再び縦軸に沿って上方向にプロットするという操作を繰り返す。これにより、例えば図2(c)に示すような2次元クロマトグラム(2次元等高線クロマトグラム)を作成することができる。

昇温分析であれば、横軸は沸点順を表し、縦軸は極性順を表しているため、この2次元クロマトグラムによれば、各化合物の性質の理解が容易であるとともに、多数の化合物が含まれる場合であってもどのような化合物が含まれているのかを容易に把握することができる。

[0007] 一般に、包括的2次元GCにおいて試料に対する分析により得られたデータはハードディスクなどの記憶装置に一旦格納され、その後、適宜の時点で

該記憶装置からデータが読み出されて上述したような専用のデータ処理ソフトウェアにより処理される。包括的２次元GCからデータを収集したり収集したデータを記憶装置に格納したりする処理は、包括的２次元GC用というわけではなく通常のGC用或いはGC／MS用のソフトウェアを用いて行われる。しかしながら、もともと通常のGCでは「モジュレーション時間」という概念はないため、収集されたクロマトグラムデータには分析条件の一つであるモジュレーション時間を示すようなデータ（パラメータ情報）は含まれない。そのため、従来は、分析者が分析実行時のモジュレーション時間情報を記録しておき、クロマトグラムデータを包括的２次元GC専用のデータ処理ソフトウェアで読み込む際に、モジュレーション時間を処理パラメータの一つとして分析者が入力するようにしている（非特許文献２参照）。こうした作業は分析者にとって大変煩わしく、入力ミス等により誤った結果を導出するおそれもあった。

[0008] なお、包括的２次元GCと同様の分析を実行する包括的２次元LCにおいても、上記事情は同じである。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献１：特開２０１１－１２２８２２号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献１：「GC Image GCxGC Software」、[online]、米国GC Image LLC社、[平成２４年１０月１７日検索] 米国GC Image LLC社、インターネット<URL : <http://www.gcimage.com/gcxgc/index.html>>

非特許文献２：「GC Image (GCxGC Edition) Users' Guide File Input and Output」、[online]、米国GC Image LLC社、[平成２４年１０月１７日検索]、インターネット<URL : <http://www.gcimage.com/gcxgc/usersguide/io.html>>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は上記課題に鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、包括的２次元クロマトグラフで得られたクロマトグラムデータに基づく２次元クロマトグラム作成等のデータ処理に際し、処理に必要なモジュレーション時間情報の入力を不要とすることができる包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するためになされた本発明は、１次元カラム、モジュレータ、２次元カラム、及び検出器を具備する包括的２次元クロマトグラフで収集されたクロマトグラムデータを処理する包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置であって、

a) 包括的２次元クロマトグラフで得られたクロマトグラムデータを時系列順に並べることで、時間と信号強度との関係を示す１次元クロマトグラムを作成する１次元クロマトグラム作成部と、

b) 前記１次元クロマトグラム上の或る一つのピークと該ピークと同じ化合物由来で別の時間に現れる１又は複数のピークとの出現時間の規則性に基づいて、前記モジュレータにおけるモジュレーション時間を推定するモジュレーション時間推定部と、

を備えることを特徴としている。

[0013] ここで、包括的２次元クロマトグラフは、包括的２次元GC、包括的２次元LCのいずれでもよい。

[0014] 一般に１次元カラムで分離された化合物のピーク幅は広いため、連続する複数のモジュレーション時間範囲に跨って同一の化合物が２次元カラムに導入される。そのため、その複数のモジュレーション時間範囲に対応したクロマトグラムデータには同一化合物由来のピークが規則的に現れ、隣接する二つのモジュレーション時間範囲に対する１次元クロマトグラム上の同一化合物由来のピークの間隔はほぼモジュレーション時間になる筈である。そこで、本発明に係る包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置においてモジュレ

ーション時間推定部は、上述した1次元クロマトグラム上における同一化合物由来のピークの出現の規則性を利用してモジュレーション時間を推定する。

[0015] 本発明の一態様として、上記モジュレーション時間推定部は、上記1次元クロマトグラムと該1次元クロマトグラムの時間軸をシフトさせた時間シフト1次元クロマトグラムとの相関性を調べ、シフト時間を変化させたときに相関性が最大となるシフト時間がモジュレーション時間であると推定する構成とすることができる。より具体的には、例えば、1次元クロマトグラムと時間シフト1次元クロマトグラムとについて各時間の信号強度の積を計算して全測定時間範囲に亘り積値を積算する。そして、シフト時間を変化させたときの積算値の変化を求め、積算値が極大を示すシフト時間を見つけて該シフト時間がモジュレーション時間であると推定すればよい。

[0016] こうした構成によれば、簡単な演算の繰り返しによってモジュレーション時間を推定することができるから、ハードウェアに対する負荷も小さく、短時間でモジュレーション時間を推定することができる。

[0017] なお、本発明に係る包括的2次元クロマトグラフ用データ処理装置は、前記モジュレーション時間推定部により得られたモジュレーション時間に基づいて、1次元カラムにおける保持時間と2次元カラムにおける保持時間をそれぞれ軸とする2次元クロマトグラムを作成する2次元クロマトグラム作成部、をさらに備える構成とするよい。

発明の効果

[0018] 本発明に係る包括的2次元クロマトグラフ用データ処理装置によれば、包括的2次元GCや包括的2次元LCで収集された1次元的なクロマトグラムデータに基づき自動的にモジュレーション時間が求まるので、モジュレーション時間情報を利用した2次元クロマトグラムの作成等、包括的2次元クロマトグラフ特有のデータ処理を実施する際に、モジュレーション時間情報を外部から入力する必要がなくなる。それにより、そうした情報入力のための分析者の手間が不要になり、作業効率が改善されるとともに、入力ミス等に

よる不適切なデータ処理を回避することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置を備えた包括的２次元ＧＣシステムの一実施例の概略構成図。

[図2]包括的２次元ＧＣにより収集されるデータに基づいて作成される１次元クロマトグラムの一例（a）、１次元クロマトグラムデータに基づき２次元クロマトグラムを作成する手順の説明図（b）、及び作成される２次元クロマトグラムの一例を示す図（c）。

[図3]本実施例の包括的２次元ＧＣシステムにおけるモジュレーション時間推定処理の説明図。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係る包括的２次元クロマトグラフ用データ処理装置を用いた包括的２次元ＧＣシステムの一実施例について、添付図面を参照して説明する。図１は本実施例による包括的２次元ＧＣシステムの概略構成図である。

[0021] 本システムにおいて、分析部１は、１次カラム１２、該１次カラム１２に試料ガスを導入する試料気化室などを含む試料導入部１１、１次カラム１２から溶出する成分（化合物）を一定時間（モジュレーション時間 t_m ）間隔で捕集し時間的に圧縮して送り出すモジュレータ１３、１次カラム１２とは異なる分離特性（典型的には異なる極性）を有する高速分離可能な２次カラム１４、及び、２段階のカラム１２、１４で分離された各化合物を検出しその量（濃度）に応じた強度信号を出力する検出器１５、を備える。検出器１５は、一般的にＧＣの検出器として用いることができるものであればその種類（検出方式）を問わない。例えば検出器１５として質量分析計が用いられる場合には、該質量分析計において所定質量電荷比範囲のスキャン測定が繰り返し行われ、スキャン毎に得られるイオン強度データが積算されたトータルイオンクロマトグラムデータが検出器１５から出力されるようにすればよい。

[0022] データ処理部 2 は、上述したように検出器 1 5 から時間経過に従い順次出力されたクロマトグラムデータを収集するデータ収集部 2 1 と、収集されたクロマトグラムデータを格納するデータ記憶部 2 2 と、データ記憶部 2 2 に格納されたデータを読み出して処理する GC×GC データ処理部 2 3 と、を含み、GC×GC データ処理部 2 3 は、読み出されたデータに基づいてモジュレーション時間 t_m を推定するモジュレーション時間推定部 2 4 と、推定されたモジュレーション時間 t_m に基づいて 2 次元クロマトグラムを作成する 2 次元クロマトグラム作成部 2 5 と、を含む。

[0023] 分析部 1 に含まれる各部の動作は、分析制御部 3 により制御される。また、主制御部 4 には、ユーザインターフェイスとしての操作部 5 や表示部 6 が接続され、システム全体の制御を司る。この主制御部 4、分析制御部 3、データ処理部 2 は、パーソナルコンピュータをハードウェア資源とし、そのパーソナルコンピュータに予めインストールされた専用の制御・処理ソフトウェアを実行することにより実現されるようにすることができる。特に、GC×GC データ処理部 2 3 においてモジュレーション時間推定部 2 4 以外の機能は、非特許文献 1、2 に記載されたソフトウェアを用いて実現することができる。

[0024] まず、分析部 1 における分析動作、つまりクロマトグラムデータ収集動作を概略的に説明する。

分析部 1 において、試料導入部 1 1 は分析制御部 3 からの指示に応じて、1 次カラム 1 2 に略一定流量で送られるキャリアガス中に分析対象である試料を導入する。通常、この試料には多数の化合物が含まれる。該試料に含まれる各種化合物は、所定の昇温プログラムに従って温調された 1 次カラム 1 2 を通過する間に分離されて時間的にずれて溶出する。この時点では全ての化合物が充分に分離されるとは限らず、1 次カラム 1 2 での保持時間が近い化合物は重なって（混じった状態で）溶出する。

[0025] モジュレータ 1 3 はモジュレーション時間 t_m （通常、数秒～十数秒程度）に亘り 1 次カラム 1 2 から溶出してくる化合物を全て捕集し、時間圧縮して

きわめて狭いバンド幅で2次カラム14に送り込む、という操作を繰り返す。したがって、1次カラム12から溶出した化合物は漏れなく2次カラム14に送り込まれる。モジュレーション時間 t_m 毎に送り込まれた複数の化合物は2次カラム14を通過する際に高い分解能で以て時間方向に分離されて溶出し、溶出した順に検出器15に導入される。なお、上述したように検出器15として質量分析計が用いられる場合には、2次カラム14から一つの化合物が溶出している時間幅よりも短いインターバル間隔でスキャン測定を行うことによって、全ての化合物を漏れなく検出することができる。

[0026] 検出器15による検出信号は内蔵されたA/D変換器により所定のサンプリング周期でデジタルデータに変換されて出力される。データ収集部21はこうして時間経過に伴って順次得られるクロマトグラムデータを収集し、データ記憶部22に格納する。通常、一つの試料に対して包括的2次元GC分析が実行されて得られた一連のクロマトグラムデータは一つのデータファイルにまとめて格納される。

[0027] GC×GCデータ処理部23は、上述したように包括的2次元GC分析で得られたデータを処理する専用のデータ処理部である。一般にGC×GCデータ処理部は、横軸を第1次元保持時間、縦軸を第2次元保持時間とした2次元クロマトグラムを作成する機能を有するが、本実施例におけるGC×GCデータ処理部23は、2次元クロマトグラム作成部25に加えて特徴的なモジュレーション時間推定部24を備えている。以下、このモジュレーション時間推定部24の動作を中心に説明する。図3はモジュレーション時間推定部24におけるモジュレーション時間推定処理の説明図である。

[0028] 例えば分析者による操作部5からの操作により、所定の試料の分析結果に基づく2次元クロマトグラムの作成が指示されると、主制御部4からの制御に基づき、GC×GCデータ処理部23は指定されたデータをデータ記憶部22から読み出す。モジュレーション時間推定部24は、読み出されたクロマトグラムデータを単に時間経過に従って並べることで、図3(a)に示すような1次元クロマトグラムを作成する。次に、作成した1次元クロマトグ

ラムのカーブ全体を時間軸の正方向（図3では右方向）に所定のシフト時間 τ だけシフトさせ（図3（b）参照）、そのシフト時間 τ を徐々に変化させて（シフト時間を大きくして）いきながら、元の（つまり全くシフトさせない状態の）1次元クロマトグラムとシフト後の1次元クロマトグラム（以下、「時間シフト1次元クロマトグラム」という）とを比較する。

[0029] 1次カラム12における分離能は比較的低いため、1次カラム12から溶出したガス中には複数のモジュレーション時間 t_m 範囲に跨って同一の化合物が含まれる。そのため、1次元クロマトグラムにおいては、或る一つの化合物に由来するピークが一つのモジュレーション時間 t_m 範囲にのみ出現することは殆どなく、多くの場合、連続する複数のモジュレーション時間 t_m 範囲にそれぞれ同一化合物由来の鋭いピークが現れる。モジュレータ13から2次カラム14にはモジュレーション時間 t_m 間隔で圧縮された化合物が導入され、また同一化合物は2次カラム14において同じ保持時間を持つ筈である。したがって、1次元クロマトグラム上で、隣接するモジュレーション時間 t_m 範囲にそれぞれ現れる同一化合物由来のピークの間隔は規則性を有し、その間隔はモジュレーション時間 t_m に一致する筈である。そのため、シフト時間 τ がモジュレーション時間 t_m に一致すると、時間シフト1次元クロマトグラムと元の1次元クロマトグラムとで同一化合物由来のピークの位置が一致することになる（図3（c）参照）。そこで、モジュレーション時間推定部24はこのようにピーク位置が一致するときのシフト時間 τ を求めることで、モジュレーション時間 t_m を推定する。

[0030] 具体的には、次のような方法で1次元クロマトグラム上の同一化合物由来のピークの規則性を評価することができる。

[0031] いま、1次元クロマトグラムのカーブの関数を $f(t)$ とする。このとき、シフト時間 τ に対する次の(1)式のような評価関数を考える。

$$F(\tau) = \int f(t) \cdot f(t - \tau) dt \quad \dots(1)$$

この評価関数は、元の1次元クロマトグラムと時間シフト1次元クロマトグラムとにおいて同じ位置（時間位置）の信号強度の積を時間方向に積分した

ものである。

[0032] (1)式の評価関数はシフト時間 τ がモジュレーション時間 t_m の整数倍であるときにピークが一致し、非常に大きな値を示す。一般に、モジュレーション時間 t_m は1秒～十数秒程度の範囲内で設定されるので、シフト時間 τ の評価範囲は0秒～少なくとも20秒から1分程度としておくといよい。もちろん、モジュレーション時間 t_m の設定範囲がより狭い場合には、シフト時間 τ の評価範囲も上記範囲より狭くすることができる。なお、(1)式中の積分演算はサンプリング間隔の総和に置き換えることもできる。

[0033] 上述したようなシフト時間 τ の評価範囲に亘り、シフト時間 τ を所定ステップ幅で変化させながら、(1)式に基づく評価値 $F(\tau)$ を算出する。これにより、シフト時間 τ と評価値 $F(\tau)$ との関係が得られる。前述したように、シフト時間 τ がモジュレーション時間 t_m の2倍、3倍、…であるときに $F(\tau)$ は大きくなるから、上記のシフト時間 τ と評価値 $F(\tau)$ との関係において、 $F(\tau)$ が極大となるシフト時間 τ_i を $F(\tau)$ が大きい順に所定個数選択する。ここで、 $\tau_0(t=0) < \tau_1 < \dots < \tau_n$ であり、 n は例えば1000程度とすればよい。こうしてシフト時間 τ_i が得られたならば、 $\Delta\tau_1 = \tau_1 - \tau_0$ とし、 $m\Delta\tau_1$ が τ_2 から τ_n の中に存在する場合には $\Delta\tau_1$ をモジュレーション時間 t_m とすればよい。1次カラム12から溶出した一つの化合物由来のピークが連続した四つのモジュレーション時間 t_m 範囲に跨るとすれば（一般的には1次カラム12における分離能はこの程度に設定される）、 m の値は2～4の全ての整数とすればよい。

[0034] なお、上述のように $m\Delta\tau_1$ が τ_2 から τ_n の中にあるか否かを判定するに際しては、クロマトグラムピークの幅や2次カラム14でのキャリアガス流速変動などに起因するピーク位置ずれなどを考慮して、例えば20ms程度の誤差は無視するようにするとよい。

[0035] $m\Delta\tau_1$ が τ_2 から τ_n の中に存在しない場合には、次に $\Delta\tau_2 = \tau_2 - \tau_0$ とし、 $m\Delta\tau_2$ が τ_3 から τ_n の中に存在するか否かを判定する。そして、 $m\Delta\tau_2$ が τ_3 から τ_n の中に存在すれば、 $\Delta\tau_2$ をモジュレーション時間 t_m とする。

$m \Delta \tau_2$ が τ_3 から τ_n の中に存在しなければ、さらに大きな τ_i について $m \Delta \tau_i$ を求め同様の処理を繰り返せばよい。このようにして、例えば外乱等によって隣接するモジュレーション時間範囲に同一化合物由来であるとみなせるピークが見つからないような場合でも、隣接でない（例えば一つのモジュレーション時間分だけ離れた）二つ又はそれ以上のモジュレーション時間範囲に同一化合物由来であるとみなせるピークが見つかった場合には、確度の高いモジュレーション時間を推定することができる。

[0036] こうしてモジュレーション時間 t_m が推定されたならば、2次元クロマトグラム作成部25は得られたモジュレーション時間 t_m に従ってクロマトグラムデータを2次的に配置し、図2(c)に示すような2次元クロマトグラムを作成する。これにより、外部から、つまりは操作部5による操作入力や、或いは分析制御部3からの制御データの読み込み等によりモジュレーション時間 t_m が与えられない場合であっても、自動的に推算したモジュレーション時間 t_m に基づいた2次元クロマトグラムの作成が可能となる。

[0037] モジュレーション時間の推定方法は、1次元クロマトグラム上で同一化合物由来であると推測し得る複数のピークの出現時間の規則性や周期性を検出可能な方法であれば、上記記載の方法に限らない。例えば、元の1次元クロマトグラムと時間シフト1次元クロマトグラムとの波形の相関性を評価可能であればよいから、相関係数を算出可能な一般的な方法を利用することができる。

[0038] また、上記実施例は本発明の一例にすぎず、本発明の趣旨の範囲で適宜変形や修正、追加を行っても本願特許請求の範囲に包含されることは明らかである。例えば、本発明に係るデータ処理装置は包括的2次元GCで得られたデータのみならず、包括的2次元LCで得られたデータの処理にも適用可能である。

符号の説明

[0039] 1…分析部

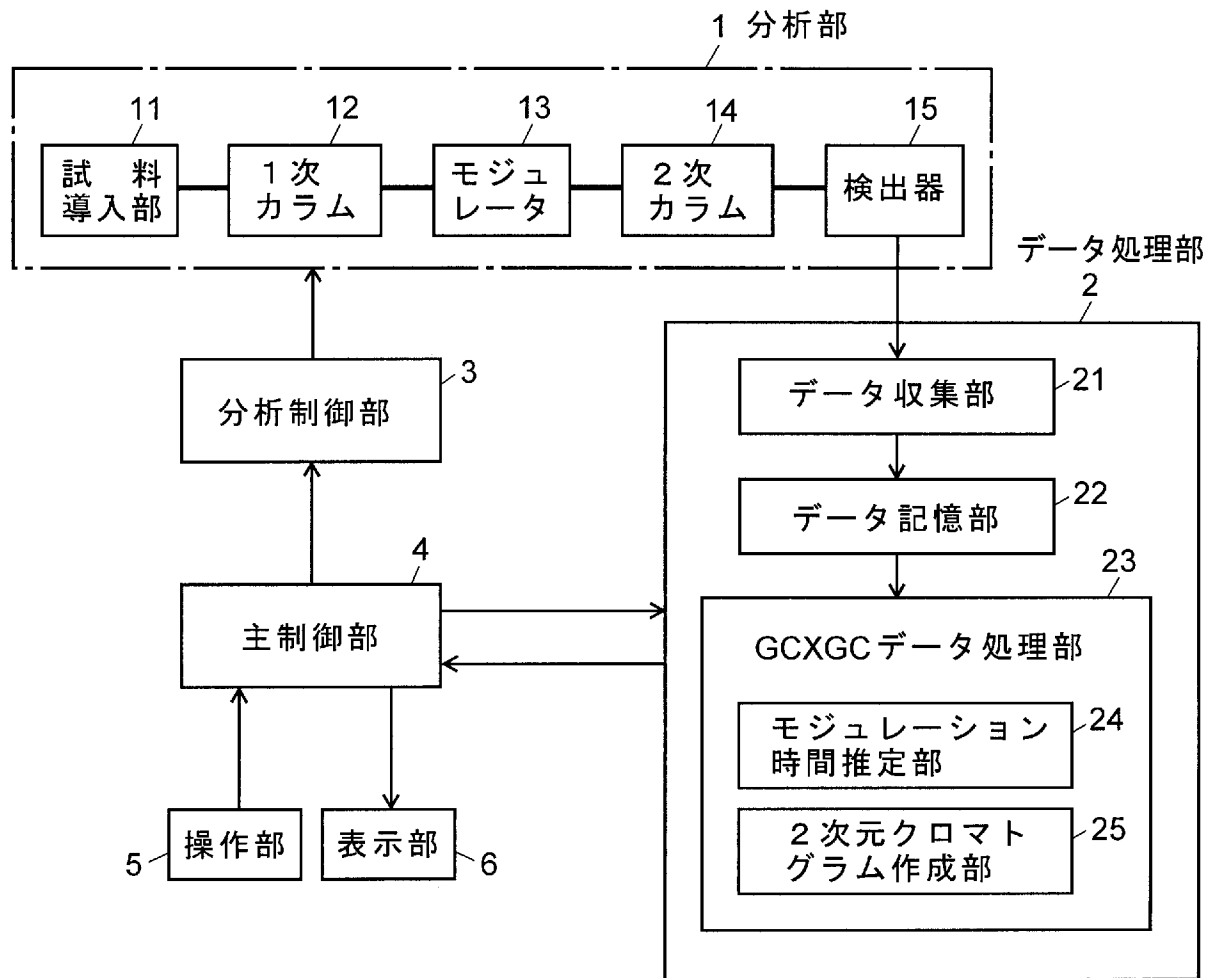
11…試料導入部

- 1 2 … 1 次カラム
- 1 3 … モジュレータ
- 1 4 … 2 次カラム
- 1 5 … 検出器
- 2 … データ処理部
- 2 1 … データ収集部
- 2 2 … データ記憶部
- 2 3 … G C × G C データ処理部
- 2 4 … モジュレーション時間推定部
- 2 5 … 2 次元クロマトグラム作成部
- 3 … 分析制御部
- 4 … 主制御部
- 5 … 操作部
- 6 … 表示部

請求の範囲

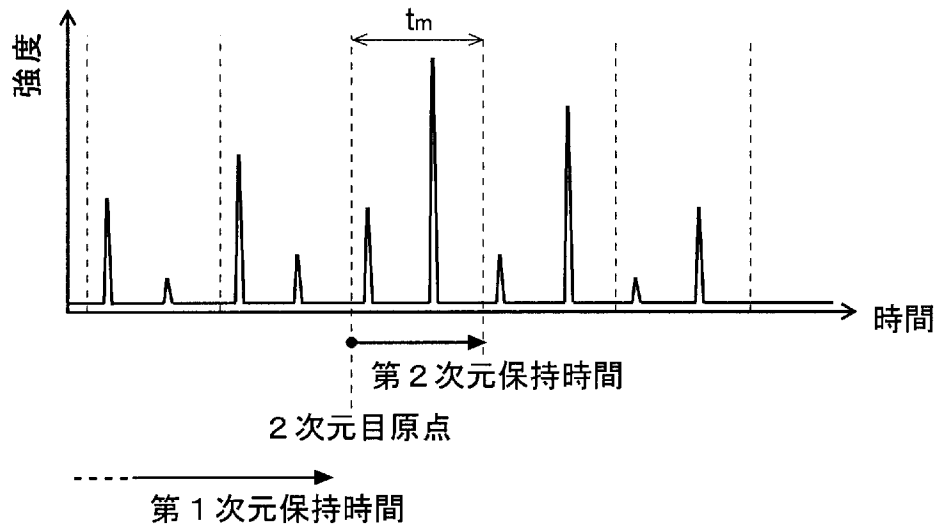
- [請求項1] 1 次カラム、モジュレータ、2 次カラム、及び検出器を具備する包括的 2 次元クロマトグラフで収集されたクロマトグラムデータを処理する包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置であって、
- a) 前記検出器で得られた時系列順に前記クロマトグラムデータを並べることで、時間と信号強度の関係を示す 1 次元クロマトグラムを作成する 1 次元クロマトグラム作成部と、
- b) 前記 1 次元クロマトグラム上の或る一つのピークと該ピークと同じ成分由来で別の時間に現れる 1 又は複数のピークとの出現時間の規則性に基づいて、前記モジュレータにおけるモジュレーション時間を推定するモジュレーション時間推定部と、
- を備えることを特徴とする包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置であって、
- 前記モジュレーション時間推定部は、前記 1 次元クロマトグラムと該 1 次元クロマトグラムの時間軸をシフトさせた時間シフト 1 次元クロマトグラムとの相関性を調べ、シフト時間を変化させたときに相関性が最大となるシフト時間がモジュレーション時間であると推定することを特徴とする包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置であって、
- 前記モジュレーション時間推定部により得られたモジュレーション時間に基づいて、1 次カラムにおける保持時間と 2 次カラムにおける保持時間をそれぞれ軸とする 2 次元クロマトグラムを作成する 2 次元クロマトグラム作成部、をさらに備えることを特徴とする包括的 2 次元クロマトグラフ用データ処理装置。

[図1]

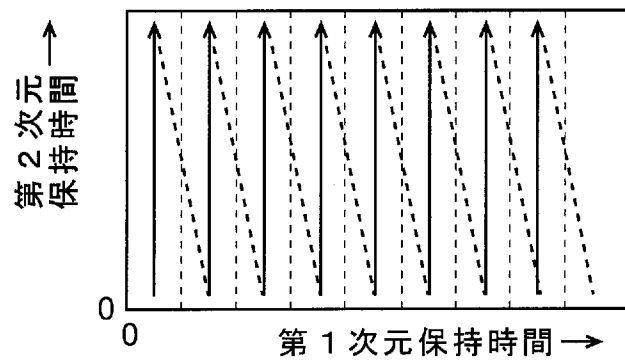


[図2]

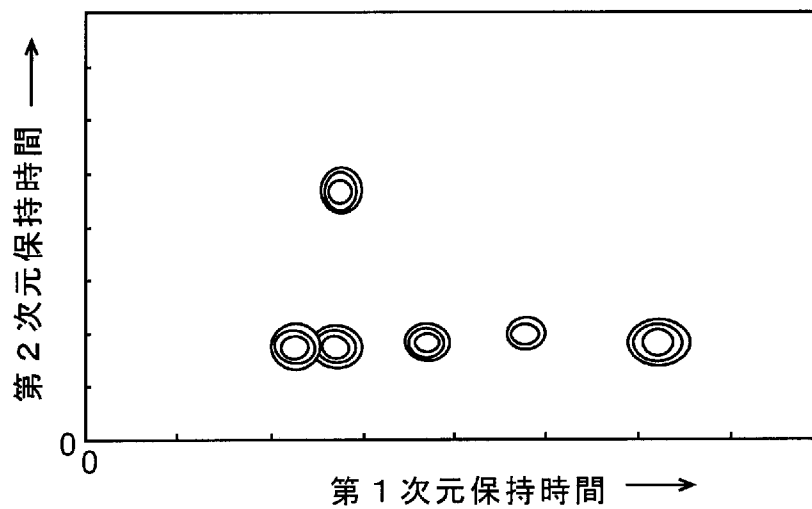
(a) 1次元クロマトグラム



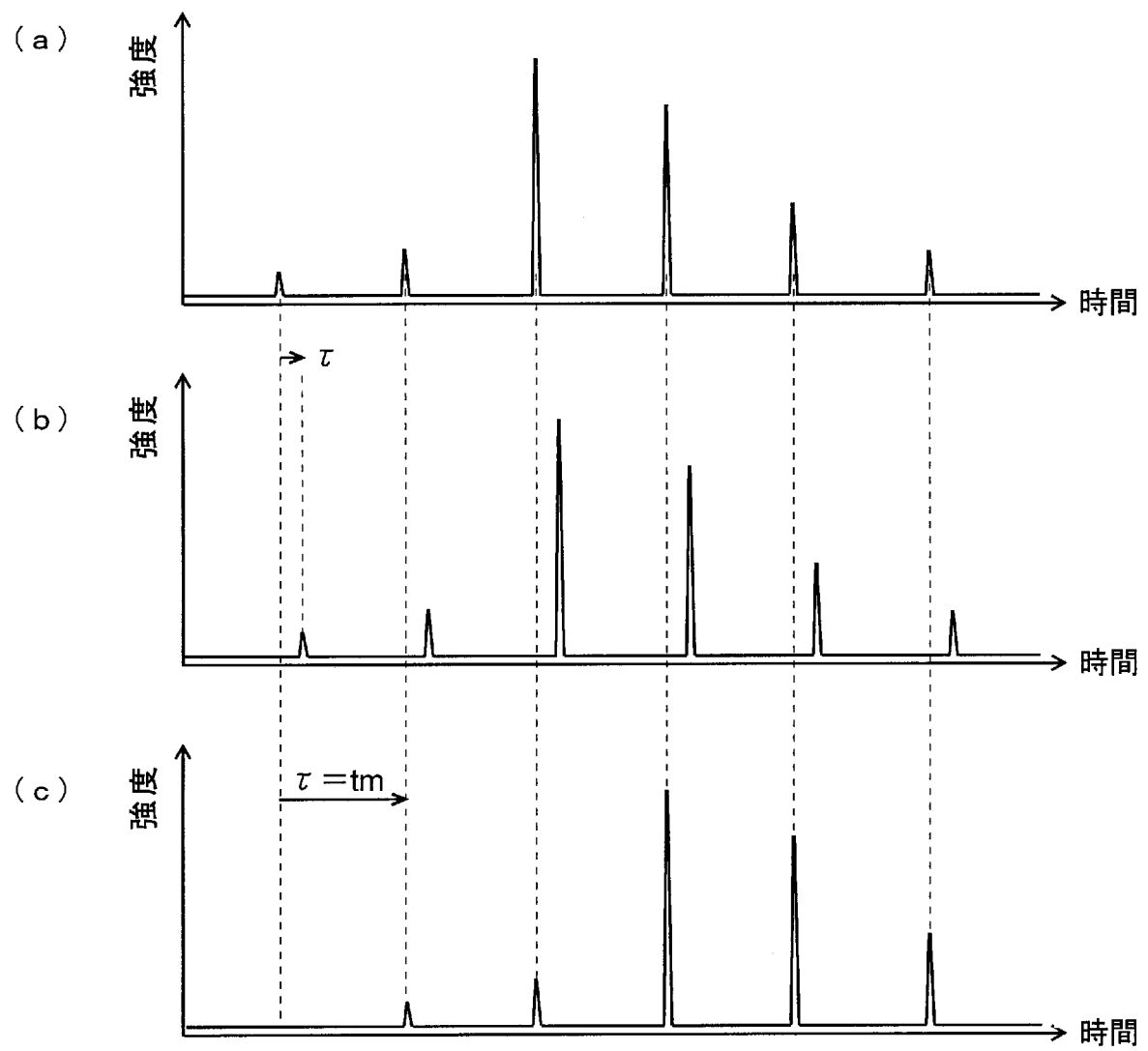
(b) 2次元クロマトグラムの作成順序



(c) 2次元クロマトグラム



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/86(2006.01) i, G01N30/46(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)

G01N30/86, G01N30/46

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 2011-122822 A (Shimadzu Corp.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2004-309250 A (Shimadzu Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims (Family: none)	1-3
A	JP 2009-508107 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims & US 2007/0071650 A1 & EP 1931984 A & WO 2007/032840 A2 & CA 2621420 A	1-3



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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January, 2013 (15.01.13)

Date of mailing of the international search report

29 January, 2013 (29.01.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/077540

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 2008-185586 A (IFP), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text; all drawings & US 2008/0180447 A1 & EP 1953545 A1 & FR 2911962 A & CN 101236184 A	1-3
A	WO 03/067250 A1 (THERMO FINNIGAN ITALIA S.P.A.), 14 August 2003 (14.08.2003), entire text; all drawings & US 2004/0149010 A1 & EP 1472535 A & AU 2002236196 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G01N30/86(2006.01)i, G01N30/46(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（I P C）） Int.Cl. G01N30/86, G01N30/46			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2011-122822 A（株式会社島津製作所）2011.06.23, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-3	
A	JP 2004-309250 A（株式会社島津製作所）2004.11.04, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-3	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ 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 1 5 . 0 1 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 2 9 . 0 1 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 赤坂 祐樹 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2	2 J 3 3 1 6

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 2009-508107 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2009.02.26, 特許請求の範囲 & US 2007/0071650 A1 & EP 1931984 A & WO 2007/032840 A2 & CA 2621420 A	1-3
A	JP 2008-185586 A (イエフペ) 2008.08.14, 全文、全図 & US 2008/0180447 A1 & EP 1953545 A1 & FR 2911962 A & CN 101236184 A	1-3
A	WO 03/067250 A1 (THERMO FINNIGAN ITALIA S.P.A.) 2003.08.14, 全文、全図 & US 2004/0149010 A1 & EP 1472535 A & AU 2002236196 A	1-3