[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
G01N 30/86

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97116940.3

[45]授权公告日 2002 年 7 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1087427C

[22]申请日 1997.9.26
[21]申请号 97116940.3
[30]优先权
[32]1996.9.26 [33]JP [31]277308/96
[73]专利权人 株式会社岛津制作所
地址 日本国京都市
[72]发明人 松本弘和 足立明弘
审查员 孟海燕

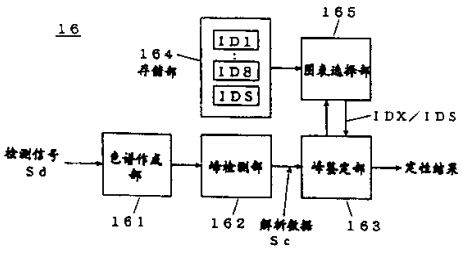
[74]专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 色谱用数据处理装置

[57]摘要

一种色谱用数据处理装置，能自动地进行峰鉴定时的鉴定图表的 选择并使鉴定的可靠性提高。对含有类似成份的多个试料，选择给与 各试料不同特征的特定成份，将能鉴定是否含有特定成份的各试料的 成份的鉴定有存储在存储部。在色谱分析时，峰鉴定部根据色谱首先 仅鉴定特定成份并调查是否含有该特定成份。根据该结果，图表选择 部选择存储部中的适当鉴定图表。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种色谱用数据处理装置，其特征在于，该数据处理装置包括峰鉴定部、存储部和图表选择部；

其中，根据是否含有特定成份，在上述存储部中预先存储多个鉴定图表；

所述峰鉴定部将对色谱分析所得的色谱进行解析处理后的数据与存储部所存储的规定的鉴定图表进行对照，以鉴定色谱中与上述特定成份对应的峰，并调查是否含有该特定成份；

将该特定成份输入所述图表选择部，该图表选择部从存储部选择出适当的鉴定图表；

所述峰鉴定部参照上述选择的鉴定图表来鉴定与上述色谱的各峰相对应的成份。

说 明 书

色谱用数据处理装置

技术领域

本发明涉及将对由气体色谱或液体色谱的分析而得的色谱进行解析处理后的数据与规定的鉴定图表对照并进行成份鉴定的色谱用数据处理装置。

背景技术

在色谱分析中进行鉴定未知试料所含各成份的定性分析时，通常以图 5 所示的次序进行处理。首先，进行色谱分析，其结果是求出横轴表示时间、纵轴表示从分离柱中溶出的成份的浓度(相对强度)的色谱(步骤 S11)。通过对该色谱进行数据处理检测出色谱所表现的峰，得到该峰时刻和峰面积等的解析数据(步骤 S12)。然后，通过将解析数据所包含的各峰时刻与预先生成的鉴定图表进行对照来鉴定与各峰所对应的成份(步骤 S13)。鉴定图表通常根据分析已知物质的结果制成，并包含成份、与该成份相对的保持时间、峰形状(峰面积和峰高度)等的信息。因而，在步骤 S13，通过研究各峰时刻与鉴定图表内哪个保持时间一致，就能鉴定各成份。

但是，在参照的鉴定图表不合适的场合，多数的未鉴定成份存在于色谱中或者具有不存在一致的峰时刻的保持时间的成份大多数残留在鉴定图表上，使定性异常。在这样的场合就从步骤 S14 进入步骤 S16，测定者自己将鉴定图表改换成其它图表或修正后，再进行峰鉴定处理(步骤 S13)。而且，在鉴定(定性)判断为正常进行的时刻，将被鉴定的成份名称等作为定性结果而输出(步骤 S15)。

已有的数据处理装置为了按照上述次序进行成份鉴定的处

理，必须反复进行步骤 S13、S14、S16 的各个处理直至设定适应试料的合适的鉴定图表。特别例如由于汽油那样的物质含有数百种类以上的多数成份而且每个种类(例如每个供给厂商)其成份都不同，所以选择合适的鉴定图表很难。因此，测定者自己重新反复设定鉴定图表，再进行鉴定的作业是非常麻烦且又费时间的。

发明内容

本发明是为解决这样的课题而研制的，其目的在于提供一种在为了定性分析而进行峰鉴定处理时，通过根据试料自动地选择合适的鉴定图表能使未鉴定成份没有或极少、大幅度减少再鉴定处理的次数和时间从而能进行高效地分析的色谱用数据处理装置。

为解决上述课题而研制成的本发明是将对由色谱分析所得的色谱进行解析处理后的数据与规定的鉴定图表对照并进行成份鉴定的色谱用数据处理装置。该数据处理装置包括峰鉴定部、存储部和图表选择部；其中，根据是否含有特定成份，在上述存储部中预先存储多个鉴定图表；所述峰鉴定部将对色谱分析所得的色谱进行解析处理后的数据与存储部所存储的规定的鉴定图表进行对照，以鉴定色谱中与上述特定成份对应的峰，并调查是否含有该特定成份；将该特定成份输入所述图表选择部，该图表选择部从存储部选择出适当的鉴定图表；所述峰鉴定部参照上述选择的鉴定图表来鉴定与上述色谱的各峰相对应的成份。

有关本发明的数据处理装置预先根据分析对象试料的种类选择单个或多个特定成份，根据是否含有该特定成份作成各个不同内容的鉴定图表并存储在存储手段中。这里，作为特定成份应选择给与分析对象的种类中各试料以各自特征的那样成份。即，哪个试料中都没有共同包含相同程度的成份，每个试料中含有量比较大不同(或完全不含有)的那样成份是适合的。鉴定图表被作成在根据是否含有该特定成份来区别的每个各试料(不限于 1 个种类)中能鉴定该

试料所含有的全部成份。

在试料的色谱分析时，首先特定成份的鉴定手段通过将色谱的峰与特定成份用的鉴定图表对照，调查在该试料中是否含有特定成份。选择手段根据该特定成份的含有结果从存储手段所存储的多个鉴定图表中选择适当的鉴定图表。鉴定手段通过将色谱的各峰与选择了的鉴定图表值对照来鉴定与各峰相对应的成份。

还有，在上述数据处理装置中，在用以其含有量的多少来给各试料特征的特定成份时，即使是存在有表示色谱中含有少量的峰的场合，特定成份鉴定手段也可以看作不含有该特定成份。

如使用本发明的色谱用数据处理装置，能从预先存储的多个鉴定图表中自动地选择最合适的鉴定图表，使用该鉴定图表来鉴定色谱的峰。因此，提高峰鉴定的可靠性，没有未鉴定成份或即使残留有未鉴定成份其数量也极少。因而，能大幅度地减少因发生鉴定异常而反复再鉴定处理的功夫和时间，能高效地进行定性分析。

附图说明

图 1 是具备本发明的数据处理装置一实施例的气体色谱分析装置的全体结构图。

图 2 是数据处理部的主要部件功能的结构图。

图 3 是表示鉴定图表结构图。

图 4 是表示数据处理部的处理动作的流程图。

图 5 是表示已有的色谱定性分析的处理次序的流程图。

具体实施方式

参照图 1 至图 4 说明本发明的色谱用数据处理装置的一实施例。图 1 是用本实施例的数据处理装置的气体色谱分析装置的全体结构图。气体色谱分析装置 10 由呈移动相的输运气体供给源 11、试料气化室 12、向试料气化室 12 自动注入试料的自动注射器 13、

毛细管柱 14、设置在毛细管柱 14 出口的检测器 15、解析处理检测器 15 来的检测信号 Sd 的数据处理部 16、和输出处理结果的打印机 17 等构成。通常作为数据处理部 16 使用微型计算机，通过在微型计算机中编入各种解析处理的软件并执行这些软件来进行后述那样的数据处理。

在进行色谱分析时，首先规定流量的输运气体从输运气体供给源 11 通过试料气化室 12 流向毛细管柱 14。当从自动注射器 13 向试料气化室 12 瞬时间注入液体试料时，在试料气化室 12 内气化的试料乘输运气体被运送到毛细管柱 14。试料中的各成份在通过毛细管柱 14 的时间按时间地分离，以各自的保持时间从毛细管柱 14 溶出。检测器 15 依次检测出溶出各成份的浓度，将检测信号 Sd 送到数据处理部 16。数据处理部 16 根据检测信号 Sd 做成色谱后，通过对该色谱进行后述那样的解析处理，实行试料的定性分析和定量分析。

图 2 是功能地表示本发明的特征即数据处理部 16 主要部件的结构图。数据处理部 16 由根据检测信号 Sd 作成色谱的色谱作成部 161、对色谱以规定的基准检测峰并得到与各峰有关的解析数据 Sc 的峰检测部 162、将解析数据 Sc 与规定的鉴定图表对照并鉴定对应于各峰的成份的峰鉴定部 163、预先存储着后述那样的多个鉴定图表的存储部 164 和选择峰鉴定所用的鉴定图表的图表选择部 165 构成。

一个鉴定图表形成图 3 所示的那样结构，存储着试料所含的相对于成份的保持时间和该检出窗宽。在图 3 的例中，例如成份 a 的保持时间是 10±1 分，即是 9 分~11 分的范围。一个鉴定图表能包含的成份的数是任意的，但通常在汽油等的成份分析中由于必须调研数百种类程度的成份，所以作为鉴定图表较理想的是形成能含有千种类程度的成份那样的结构。

在数据处理部 16，根据分析对象的试料种别(有类似组成的试

料群)预先选定多个特定成份。例如在分析对象是一个的汽油中，存在有主要成份是相同但其它几个成份的含有量大不相同那样的多种汽油。所以，将每种试料中含有量很不相同的成份作为特定成份通过适当地选择，有可能通过有无含有该特定成份的组合来特定是哪种汽油(例如是哪个厂商的哪种汽油)。具体地例如能将苯、甲苯、二甲苯等的添加物作为特定成份。

而且，通过有无含有上述多个特定成份的组合，做成含有特定的汽油所含有全部成份的鉴定图表。例如，现在确定 A、B、C 三种的特性成份时，在有无含有该三种的特性成份中存在有 $2^3=8$ 那样的组合。这些特定成份由于是给试料不同特征的成份，所以 8 种那样的组合的每种都能作成由含有该试料(或认为含有)的成份构成的各自不同的鉴定图表。这里，在将含有 A、B、C 的各特定成份表示为“1”、不含有的表示为“0”时，将对应于含有特定成份的类型[A、B、C]的鉴定图表作下述那样的称呼。

[A、B、C]=[0、0、0]: 第 1 鉴定图表(ID1)

[A、B、C]=[0、0、1]: 第 2 鉴定图表(ID2)

[A、B、C]=[0、1、0]: 第 3 鉴定图表(ID3)

[A、B、C]=[0、1、1]: 第 4 鉴定图表(ID4)

[A、B、C]=[1、0、0]: 第 5 鉴定图表(ID5)

[A、B、C]=[1、0、1]: 第 6 鉴定图表(ID6)

[A、B、C]=[1、1、0]: 第 7 鉴定图表(ID7)

[A、B、C]=[1、1、1]: 第 8 鉴定图表(ID8)

这样作为的第 1～第 8 的 8 个种类的鉴定图表 ID1～ID8 被预先存储在存储部 164。另外，作成为了分别鉴定上述特定成份 A、B、C 的基准鉴定图表 IDS 并被存储部 164 所存储。基准鉴定图表 IDS 仅由特定成份和与此对应的保持时间及检测窗宽构成。

如上述那样在存储部 164 预先准备多个鉴定图表的数据处理部 16，下面按照图 4 的流程图说明实际色谱分析时的处理动作。

首先，当执行分析对象的试料的色谱分析时，在色谱作成部161作成色谱(步骤S1)。峰检测部162接受构成色谱的数据，检测色谱所表示的峰(步骤S2)。作为该峰的检测方法可以使用下述方法，例如在色谱曲线的斜率变成在规定的开始斜率以上时判断峰开始，然后经过斜率变为零的时刻斜率变成负值，在其绝对值变成规定终止斜率以下时判断峰结束。这时，将峰内斜率为零的时刻作为峰的尖端。峰检测部162求出表示各峰尖端的时刻(峰时刻)、峰高度、峰面积等，将这些解析数据Sc供给峰鉴定部163。

峰鉴定部163首先将解析数据Sc所含有的各峰的峰时刻与存储部164所存储着的基准鉴定图表IDS对照，进行三种特定成份A、B、C的成份鉴定(步骤S3)。即，调查输入的各峰时刻是否与基准鉴定图表IDS内的保持时间一致，判断是否含有三种特定成份。结果是得到含有该试料特定成份的类型[A、B、C]。(步骤S4)

而且，在上述步骤S3的鉴定特定成份时，提高判断是否含有成份的阈值，即使含有微量的特定成份，也可以判断为“不含有”。具体地说，设定峰存在时所认识的峰高度或峰面积的值比通常值(后述的全部成份鉴定时)大，从而能使小的峰不被鉴定。如果这样改变特定成份的鉴定条件，在预先选择特定成份时能扩展该选择的宽度，同时由于能排除混入杂质等的产生噪声的原因，所以能减少特定成份的鉴定差错。

上述那样得到的特定成份的含有类型[A、B、C]被输入给图表选择部165，图表选择部165从存储部164读出对应于该含有类型的第1～第8中的一个鉴定图表(下面，将被选择的鉴定图表称为「选择鉴定图表IDX」)(步骤S5)。

然后，峰鉴定部163将被输入的解析数据Sc所含有的各峰的峰时间与选择鉴定图表IDX对照，调查各峰时间与该选择鉴定图表IDX内哪个保持时间一致。由此鉴定试料所含有的全部成份(步骤S6)。而且，被鉴定的成份的名称等作为定性结果从打印机17

输出(步骤 S7)。

如前述那样鉴定图表内的保持时间由于具有宽度，所以即使因分析条件的变动和杂质的混入等引起在解析数据 Sc 的峰时刻多少有些变动，也能进行鉴定。但是，在分析条件有较大变动时，即使根据与选择鉴定图表 IDX 的对照也不能鉴定，往往残留有未鉴定成份。在这样的场合，通过已有那样修正鉴定图表等的方法来进行未鉴定成份的鉴定。也可以用本申请人已经提出的专利公开第 239326/95 号公报所记载的定性处理装置。即，在步骤 S6 的鉴定处理后在显示器的图面上共同显示未鉴定成份的峰时间等和选择鉴定图表 IDX，测定者边观看该画面边进行鼠标操作，通过给与鉴定信息就能鉴定未鉴定成份。

可是，在上述实施例的说明中，仅执行一次步骤 S3 的特定成份的鉴定处理，根据得到该结果的特成份的含有类型选择鉴定图表，但为了选择最适合的鉴定图表还要进行更复杂的处理。例如，对于相同的鉴定图表有多个不同的特定成份的含有类型与之相应。具体地说，对于第 1～第 8 鉴定图表 ID1～ID8，除了上述那样的 A、B、C 三种特定成份的含有类型[A、B、C]以外，也和与 A、B、C 不同的 D、E、F 三种特定成份的含有类型[D、E、F]各自对应。而且，在进行 A、B、C 三种特定成份的鉴定处理后，再进行 D、E、F 三种特定成份的鉴定处理，在这两次鉴定处理的结果表示相同的鉴定类型时选择该鉴定图表，如两次鉴定处理的结果表示不同的鉴定图表时，也可以修正特定成份的鉴定条件再次进行特定成份的鉴定。

还有，以上说明的实施例是一个例子，根据本发明的宗旨也可以进行适当变形和修正，这是很清楚的事情。

说　明　书　附　图

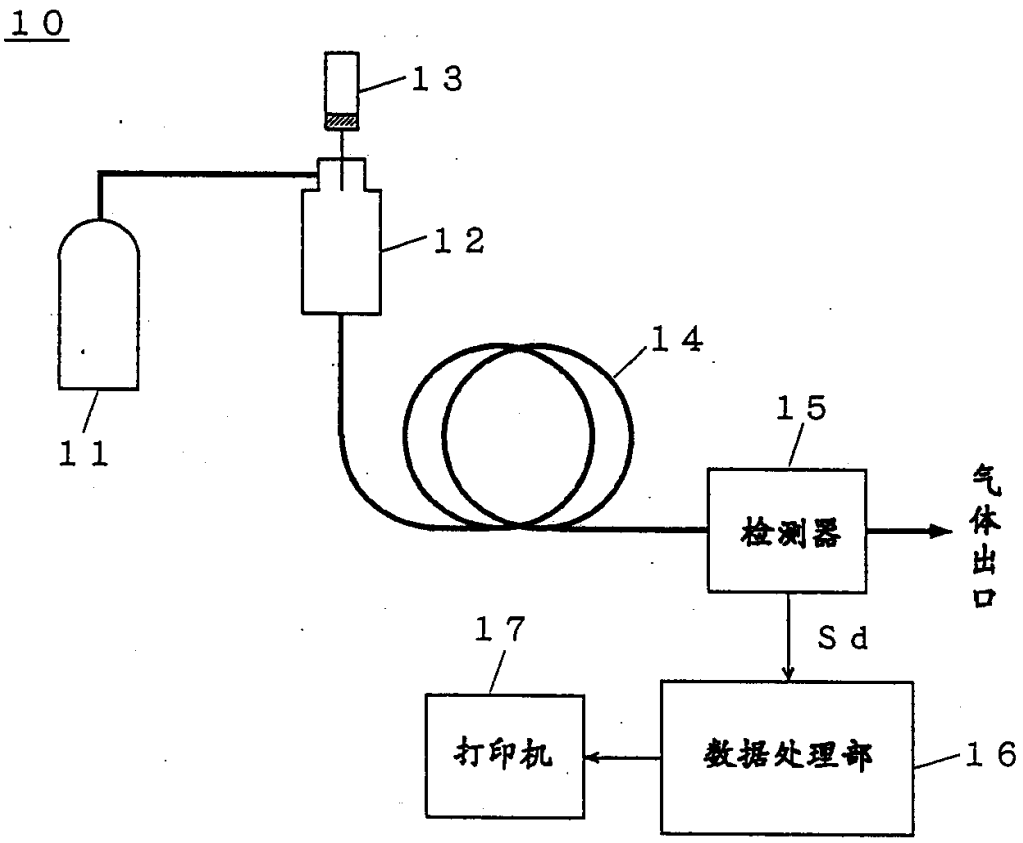


图1

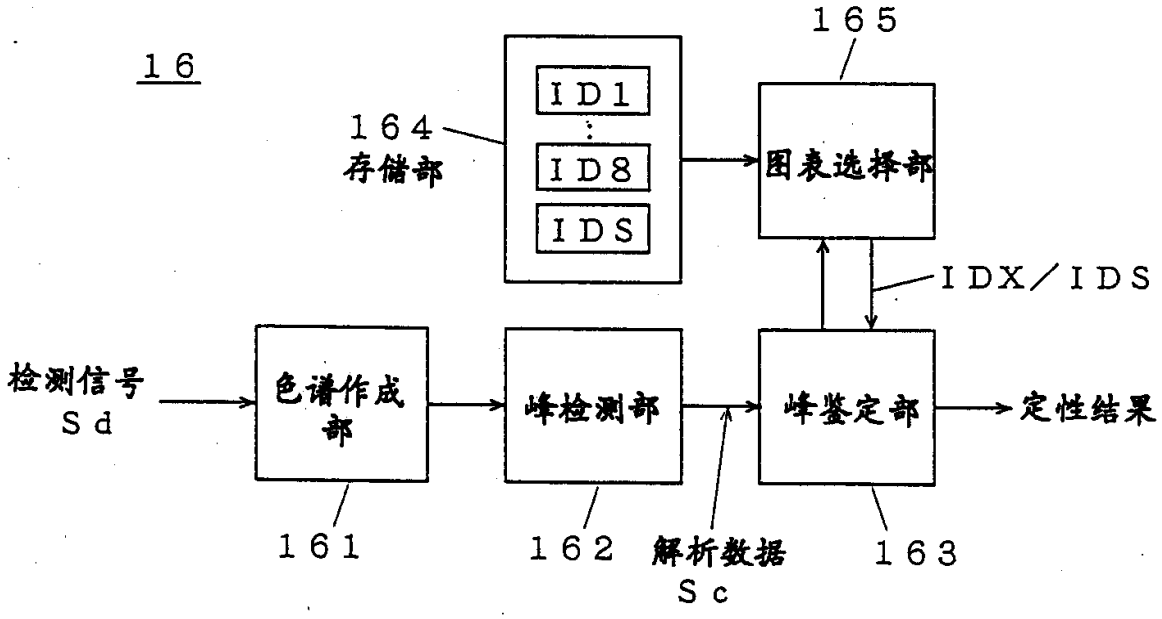

16
165
164
存储部
ID1
ID8
IDS
图表选择部
IDX／IDS
检测信号
Sd
色谱作成部
峰检测部
峰鉴定部
定性结果
161
162
解析数据
Sc
163

图2

成份	保持时间	检测窗宽
a	１０分	±１分
b	１２分	±１分
c	１４分	±１分
·	·	·

图3

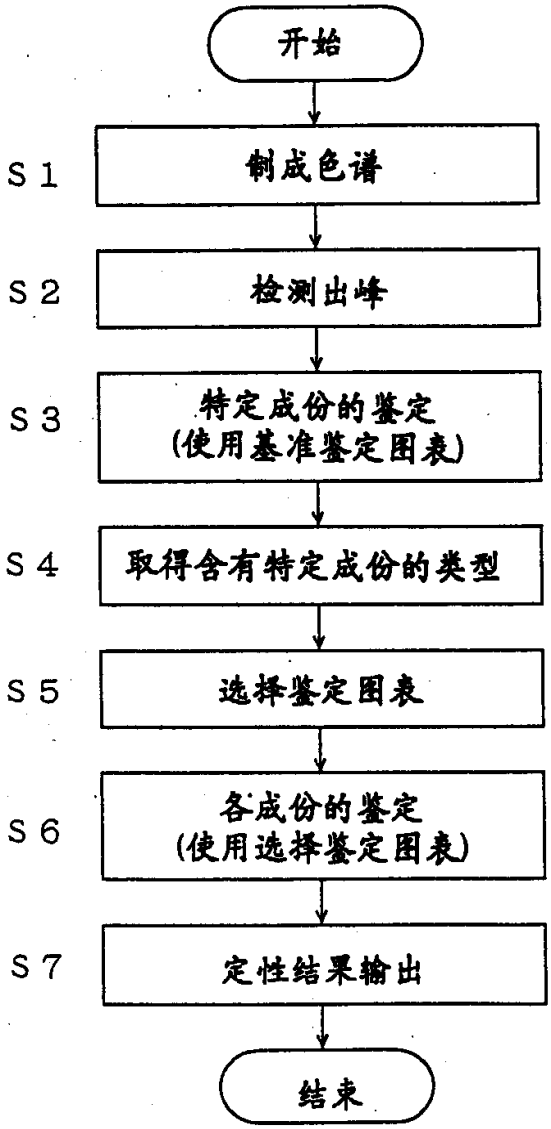

开始
S1
制成色谱
S2
检测出峰
S3
特定成份的鉴定
(使用基准鉴定图表)
S4
取得含有特定成份的类型
S5
选择鉴定图表
S6
各成份的鉴定
(使用选择鉴定图表)
S7
定性结果输出
结束

图4

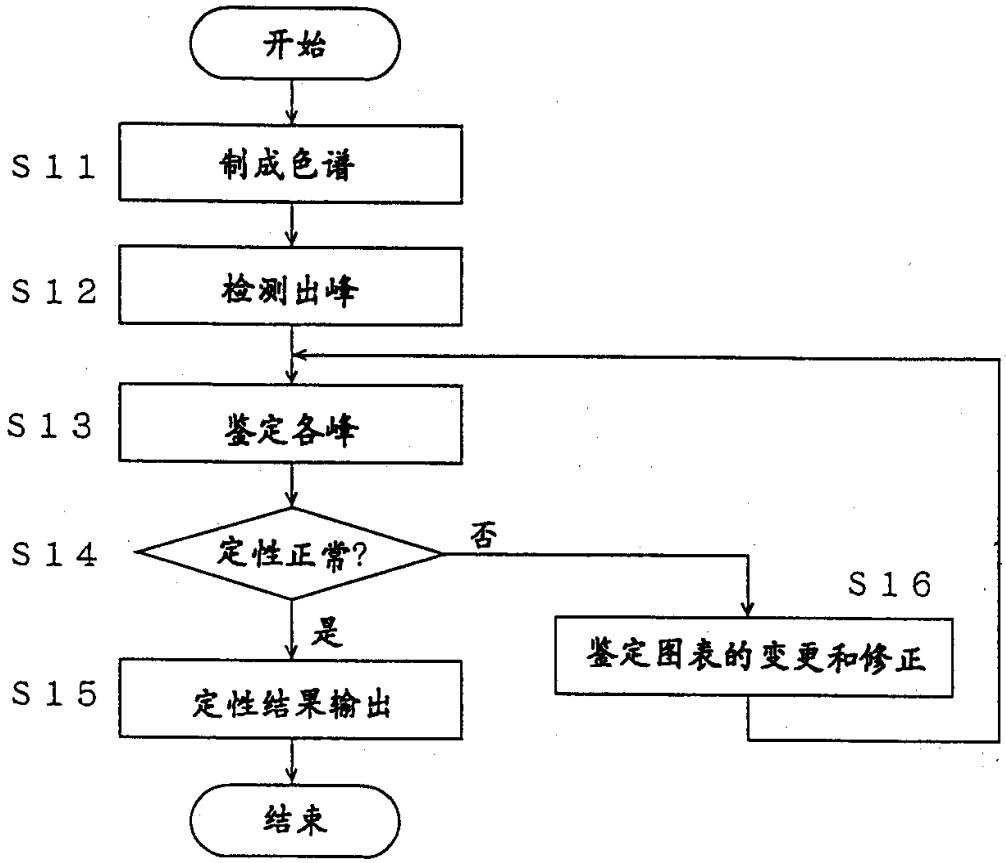

开始
S11
制成色谱
S12
检测出峰
S13
鉴定各峰
S14
定性正常?
否
S16
鉴定图表的变更和修正
是
S15
定性结果输出
结束

图5