(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
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/120959 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 30/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051973

(22) 国際出願日: 2015 年 1 月 26 日(26.01.2015)

(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: 小澤 弘明(KOZAWA, Hiroaki); 〒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悪王子町３７番地 豊元四条烏丸ビル Kyoto (JP).

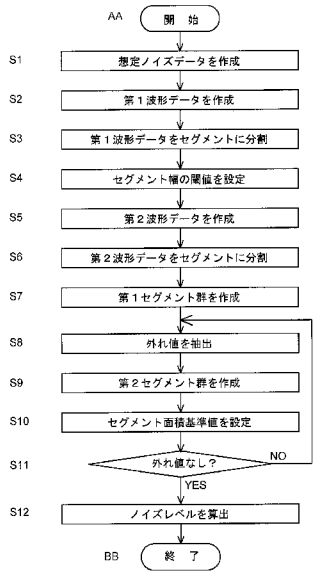
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NOISE LEVEL ESTIMATION METHOD, MEASUREMENT DATA PROCESSING DEVICE, AND PROGRAM FOR MEASUREMENT DATA PROCESSING

(54) 発明の名称 : ノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、及び測定データ処理用プログラム



S1 Create assumed noise data
S2 Create first waveform data
S3 Divide first waveform data into segments
S4 Set segment width threshold
S5 Create second waveform data
S6 Divide second waveform data into segments
S7 Create first segment group
S8 Extract outlying values
S9 Create second segment group
S10 Set segment area reference value
S11 No outlying values?
S12 Calculate noise level
AA Start
BB End

(57) **Abstract**: In a method for estimating a noise level expressing the size of a noise component from measurement data, each area of consecutive positive values and area of consecutive negative values in first waveform data obtained by extracting a high-frequency noise component from assumed noise data is made to be a single segment (step S3); a segment width threshold is determined on the basis of the distribution of the widths of the plurality of segments dividing the first waveform data (step S4); second waveform data obtained by extracting a high-frequency measurement component from measurement data is divided into a plurality of segments, with each area of consecutive positive values and area of consecutive negative values in the second waveform data being a single segment (step S6); a first segment group is created through the removal of segments having a width exceeding the threshold from the plurality of segments of the second waveform data (step S7); and a noise level is determined on the basis of the height or area of the plurality of segments included in the first segment group (step S12).

(57) 要約: 測定データからノイズ成分の大きさを表すノイズレベルを推定する方法において、想定ノイズデータから高周波ノイズ成分を抽出した第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして（ステップＳ３）該第１波形データを分割した複数のセグメントの幅の分布に基づいてセグメント幅の閾値を求め（ステップＳ４）、測定データから高周波測定成分を抽出した第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして該第２波形データを複数のセグメントに分割し（ステップＳ６）、第２波形データの複数のセグメントから、閾値を超える幅を有するセグメントを除外して第１セグメント群を作成し（ステップＳ７）、第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づきノイズレベルを求める（ステップＳ１２）。

WO 2016/120959 A1

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 ：

ノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、及び測定データ処理用プログラム

技術分野

[0001] 本発明は、クロマトグラムやスペクトル等の、ピーク成分、ベースライン成分及びノイズ成分から構成される測定データ中のノイズ成分の大きさ（ノイズレベル）を推定する方法、及びそのような測定データの処理装置、並びに測定データ処理用のプログラムに関する。

背景技術

[0002] 液体試料に含まれる成分を分析する装置の１つに液体クロマトグラフがある。液体クロマトグラフでは、液体試料を移動相の流れに乗せてカラムに導入し、カラム内で試料中の各成分を時間的に分離した後、吸光光度計等の検出器で検出してクロマトグラムを作成する。そして、クロマトグラム上のピーク位置から各成分を同定し、ピーク高さや面積から当該成分の濃度を決定する（例えば特許文献１）。

[0003] 一般に、測定により得られるクロマトグラムは、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分に分けることができる。ピーク成分の大きさは液体試料に含まれる各種成分の溶出に伴い変動し、ベースライン成分の大きさは移動相を送液するポンプの圧力に変化が生じたり周辺の温度が変化したりすることにより変動（ベースラインドリフト）する。通常、ベースライン成分の変動はピーク成分やノイズ成分に比べると緩やかである。これに対し、ノイズ成分の大きさ（ノイズレベル）は様々な要因によって変動し、またその変動幅も大きい。そのため、クロマトグラムからノイズ成分を分離することは難しい。

[0004] 図１に、ピーク成分(a)、ノイズ成分(b)、及びそれらの和(c)の波形（Profile）と、これらをそれぞれフーリエ変換したパワースペクトル（Power Spec

trum）の一例を示す。それぞれのパワースペクトルから分かるように、ピーク成分は低周波数帯域に局在し、ノイズ成分は広い周波数帯域に亘り存在する。

[0005] そこで、クロマトグラムからノイズ成分を取り出すために、所定の周波数未満の低周波成分を低減させるハイパスフィルタが用いられている。これにより、低周波数帯域に局在するピーク成分の大半をクロマトグラムから除去することができる。ハイパスフィルタとしては、例えば２階差分フィルタが用いられる。ハイパスフィルタとして２階差分フィルタを用いると、クロマトグラムを２次微分した波形に類似した形状の信号が得られる。なお、図１には示していないが、ベースライン成分も通常は低周波数帯域に局在するため、ピーク成分と同様にハイパスフィルタでその大半が除去される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平７－９８２７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のとおり、ハイパスフィルタを用いることによりピーク成分やベースライン成分の多くをクロマトグラムから除去してノイズ成分を分離することができるものの、両者を完全に分離することはできない。そのため、ハイパスフィルタを用いるだけではクロマトグラム中のノイズレベルを高い精度で推定することが難しい、という問題があった。この問題は、特にクロマトグラムのピーク強度が大きい場合やピーク数が多い場合などに顕著に現れる。

[0008] ここではクロマトグラムを例に説明したが、その他、分光測定において得られるスペクトルのように、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分を含む種々の測定データにおいても同様の問題があった。

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データに含まれるノイズ成分を確実に分

離し、高い精度でノイズレベルを推定することができるノイズレベル推定方法、及び測定データ処理装置、並びに測定データ処理用プログラムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するために成された本発明の第１の態様は、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データからノイズ成分の大きさを表すノイズレベルを推定する方法であって、

a）前記測定データに対する想定ノイズのみからなる想定ノイズデータについて、所定の周波数未満の低周波成分を減衰させるハイパスフィルタを用いて高周波ノイズ成分を抽出し、該高周波ノイズ成分の波形データである第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第１波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第１波形データを複数のセグメントに分割して得た該複数のセグメントの幅の分布に基づいてセグメント幅の閾値を求め、

b）前記ハイパスフィルタを用いて前記測定データから高周波測定成分を抽出し、該高周波測定成分の波形データである第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第２波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第２波形データを複数のセグメントに分割し、

c）前記第２波形データを分割して得た複数のセグメントから、前記閾値を超える幅を有するセグメントを除外して残るセグメントを第１セグメント群として作成し、

d）前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づきノイズレベルを求める

ことを特徴とする。

[0011] 上記想定ノイズデータとしては、例えばパワースペクトルの大きさが周波

数に依存せず一定であるホワイトノイズ、パワースペクトルの大きさが周波数に反比例するピンクノイズ、パワースペクトルの大きさが周波数の二乗に反比例するブラウンノイズ等のカラードノイズのみで構成したデータや、実測したノイズから作成されたデータを用いることができる。

上記複数のセグメント幅の閾値は、例えば上記第１波形データを分割して得た複数のセグメントの幅の分布の上限の値としたり、該複数のセグメントのうちの所定の割合（例えば９０％）のセグメントが属する分布の上限値としたりすることができる。

上記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づくノイズレベルの推定は、例えば該複数のセグメントのそれぞれの高さ又は面積の平均値や中央値を計算することにより行うことができる。

[0012] 本発明に係るノイズレベル推定方法では、ハイパスフィルタを用いて高周波測定成分を抽出して得た第２波形を複数のセグメントに分割する。そして、想定ノイズデータから求められたセグメントの幅の閾値よりも幅が広いセグメントを、ノイズ成分以外の成分由来のもの、即ちピーク成分やベースライン成分由来のものとして除外する。そのため、ピーク成分やベースライン成分の一部がハイパスフィルタを通過しても、その成分に対応するセグメントはこの段階で除外される。従って、測定データからノイズ成分を確実に分離してノイズレベルを高い精度で推定することができる。

[0013] 本発明に係るノイズレベル推定方法では、さらに、

e）前記推定によって得られたノイズレベルと、前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントのそれぞれの高さ又は面積をそれぞれ比較して該高さ又は面積の外れ値を抽出し、

f）前記外れ値を有するセグメントを前記第１セグメント群の複数のセグメントから除外して第２セグメント群を作成し、

g）前記第２セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づいてノイズレベルを求める

ことが望ましい。

[0014] このように、セグメントの高さ又は面積の外れ値を除外してノイズレベルを推定することにより、幅の比較のみでは除外されなかったノイズ以外の成分由来のセグメントを除外して、より高精度でノイズレベルを推定することができる。また、外れ値を有するセグメントの除外とノイズレベルの推定を、ノイズレベルの外れ値がなくなるまで繰り返す、あるいは予め決められた回数に達するまで繰り返すことにより、ノイズレベルの推定精度を更に高めることもできる。

[0015] また、本発明に係るノイズレベル推定方法において、

h）前記第２波形データの複数のセグメントのそれぞれを代表するセグメント位置を決定し、

i）前記第２波形データの複数のセグメントのそれぞれについて、当該セグメントのセグメント位置から予め決められた範囲内にセグメント位置が存在するセグメントを対象セグメントとして抽出し、

j）前記当該セグメントと前記対象セグメントの高さ又は面積に基づき、前記当該セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを求める

ように構成することができる。

[0016] このように、高周波測定データの複数のセグメントのそれぞれについて、各セグメントから予め決められた範囲内にあるセグメントを対象としてノイズレベルを推定すると、各セグメントのセグメント位置における局所的なノイズレベルを求めることができる。

例えば、測定条件を時間的に変化させるグラジエント分析などでは、ノイズレベルが時間的に変化することがある。上記のように複数のセグメントのそれぞれについて、当該セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを推定すると、ノイズレベルが時間的に変化する場合でも該ノイズレベルを高い精度で推定することができる。

また、各セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを求める場合にも、上述したように外れ値を有するセグメントを除外してノイズレベルの推定精度を高めることができる。さらに、外れ値を有するセグメントの除外

とノイズレベルの推定を、ノイズレベルの外れ値がなくなるまで繰り返したり、予め決められた回数に達するまで繰り返したりして、ノイズレベルの推定精度を更に高めることもできる。

[0017] 上記課題を解決するために成された本発明の第２の態様は、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データからノイズレベルを推定するために用いられる測定データ処理装置であって、

a）所定の周波数未満の低周波成分を減衰させるハイパスフィルタと、

b）前記測定データに対する想定ノイズのみからなる想定ノイズデータについて、前記ハイパスフィルタを用いて高周波ノイズ成分を抽出し、該高周波ノイズ成分の波形データである第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第１波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第１波形データを複数のセグメントに分割して得た該複数のセグメントの幅の分布に基づいて予め求められたセグメント幅の閾値が保存された記憶部と、

c）前記ハイパスフィルタを用いて前記測定データから高周波測定成分を抽出し、該高周波測定成分の波形データである第２波形データを取得する第２波形データ取得部と、

d）前記第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第２波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第２波形データを複数のセグメントに分割するセグメント分割部と、

e）前記第２波形データを分割して得た複数のセグメントから、前記閾値を超える幅を有するセグメントを除外して第１セグメント群を作成する第１セグメント群作成部と、

f）前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づきノイズレベルを求めるノイズレベル算出部と

を備えることを特徴とする。

[0018] 上記課題を解決するために成された本発明の第３の態様は、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データからノイズレベルを推定するために用いられる測定データ処理用プログラムであって、セグメント幅の閾値が保存された記憶部とハイパスフィルタを備えたコンピュータを、上記第２の態様に記載の第２波形データ取得部、セグメント分割部、第１セグメント群作成部、及びノイズレベル算出部として機能させることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明に係るノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、あるいは測定データ処理用プログラムを用いることにより、ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データに含まれるノイズ成分を確実に分離し、高い精度でノイズレベルを推定することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]ピーク成分、ノイズ成分、及びそれらの和の波形とそれらのパワースペクトル。

[図2]実施例１に係る測定データ処理装置の構成図。

[図3]実施例１に係るノイズレベル推定方法におけるフローチャート。

[図4]正規ホワイトノイズの２階差分後のセグメント幅の分布。

[図5]実施例１における測定データ(a)及び第１波形データ(b)。

[図6]実施例１におけるセグメントの分割(a)とセグメントの除外(b)を説明する図。

[図7]実施例２に係る測定データ処理装置の構成図。

[図8]実施例２に係るノイズレベル推定方法におけるフローチャート。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明に係るノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、及び測定データ処理用プログラムの実施例について、以下、図面を参照して説明する。以下の各実施例では、液体クロマトグラフを用いて取得したクロマトグラムに含まれるノイズ成分の大きさであるノイズレベルを推定する。

実施例 1

[0022] 図２に実施例１に係る測定データ処理装置１０の構成を示す。測定データ処理装置１０の実体は、汎用のパーソナルコンピュータであり、中央演算装置（ＣＰＵ）１１、メモリ１２、表示部（モニタ）１３、入力部１４、ハイパスフィルタ１５、ハードディスク等の大容量記憶装置からなる記憶部１６、及び通信インターフェース（通信Ｉ／Ｆ）１７等を備えている。測定データ処理装置１０は、通信Ｉ／Ｆ１７を通じて図示しない液体クロマトグラフに接続される。

[0023] 記憶部１６には、ＯＳ（Operating System）のほかに、測定データ処理用プログラム１８が保存されており、該測定データ処理用プログラム１８を起動することにより、ＣＰＵ１１が、後述する想定ノイズデータ作成部１８ａ、第１波形データ作成部１８ｂ、セグメント分割部１８ｃ、閾値設定部１８ｄ、第２波形データ作成部１８ｅ、第１セグメント群作成部１８ｆ、第２セグメント群作成部１８ｇ、及びノイズレベル算出部１８ｈとして機能する。

[0024] 以下、本実施例の測定データ処理装置１０を用いたノイズレベル推定方法について、図３のフローチャートを参照して説明する。

[0025] まず、使用者の入力に基づき、想定ノイズデータ作成部１８ａが、測定データに対する想定ノイズのみからなる想定ノイズデータを作成する（ステップＳ１）。本実施例における想定ノイズは正規ホワイトノイズである。正規ホワイトノイズは、全周波数において同じ強度であるホワイトノイズとガウスノイズ（正規分布のノイズ）の両方の特徴を有するノイズである。また、第１波形データ作成部１８ｂが、ハイパスフィルタ１５を用いて想定ノイズデータから低周波成分を減衰させた高周波ノイズ成分の波形データである第１波形データを作成する（ステップＳ２）。本実施例のハイパスフィルタ１５は２階差分フィルタである。なお、想定ノイズデータとして、正規ホワイトノイズから作成されたもののほか、ピンクノイズやブラウンノイズ等のカラードノイズから作成されたデータや実測のノイズデータなどを用いることもできる。

[0026] 第１波形データが作成されると、セグメント分割部１８ｃが、該第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、該第１波形データを複数のセグメントに分割する（ステップＳ３）。そして、閾値設定部１８ｄが、それら複数のセグメントの幅の分布を作成し（図４）、該分布に基づきセグメント幅の閾値を設定する（ステップＳ４）。本実施例では、セグメント幅の分布の最大値である「６」（時間軸方向の任意単位）を閾値に設定するとともに記憶部１６にその値を保存する。なお、ステップＳ１からＳ４により設定される閾値は複数のクロマトグラムデータに対して使用可能である。従って、予め閾値を設定し記憶部１６に保存しておけば、以下説明するステップＳ６以降のみを実施することにより複数のクロマトグラムデータからそれぞれノイズ成分を推定することができる。

[0027] 続いて、第２波形データ作成部１８ｅが、記憶部１６に予め保存されたクロマトグラムの測定データを読み出し（図５(a)）、ハイパスフィルタ１５を用いて高周波測定成分の波形データである第２波形データを作成する（ステップＳ５、図５(b)）。第２波形データが作成されると、セグメント分割部１８ｃが、該第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、該第２波形データを複数のセグメントに分割する（ステップＳ６、図６(a)）。そして、第１セグメント群作成部１８ｆが、第２波形データの複数のセグメントのそれぞれの幅を、第１波形データから設定されるセグメントの幅の閾値と比較し、該閾値を超える幅を有するセグメントを除外した第１セグメント群を作成する（ステップＳ７、図６(b)）。ステップＳ７は、ハイパスフィルタを通過したピーク成分やベースライン成分に対応するセグメントの幅がノイズに起因するセグメントの幅よりも大きいことに基づき、ピーク成分やベースライン成分を除外する工程である。

[0028] 第１セグメント群が作成されると、ノイズレベル算出部１８ｈが、該第１セグメント群に含まれる複数のセグメントのそれぞれの面積を求め、その平

均値をセグメント面積基準値に設定する。そして、第２セグメント群作成部１８ｇが、セグメント面積基準値と、第１セグメント群の各セグメントの面積を比較し、面積基準値との差が大きい順に全セグメント数の一定割合（例えば５％）を外れ値として抽出して該外れ値に対応するセグメントを除外し（ステップＳ８）、第２セグメント群を作成する（ステップＳ９）。外れ値の抽出は、例えば各セグメントのセグメント面積の平均値＋Ｎσ（Ｎは正の整数、σは不偏標準偏差）よりも大きい値を外れ値と見なすことにより行うことができる。Ｎは、セグメント面積値の分布を考慮して、各測定データに適した値を用いればよい。

[0029] セグメント面積値は、各セグメントのセグメント面積の分布の中央値としてもよい。この場合には、外れ値の抽出を、例えば各セグメントの面積の中央値＋Ｍ×ＭＡＤ（Median Absolute Deviation）（Ｍは正の整数）よりも大きい値を外れ値と見なすことにより行うことができる。

[0030] 外れ値の抽出は、その他、面積基準値との差が予め設定された値よりも大きいものを抽出するなど、種々の方法により行うことができる。

[0031] ステップＳ７からＳ９は、測定時の突発的な要因で発生した特異な大きさのノイズ成分の影響を排除する工程である。特異な大きさのノイズ成分の影響を排除する際に、極端に小さいセグメントの面積値も外れ値として取り扱うようにしてもよく、その場合には、セグメントの面積の平均値±Ｎσ、あるいはセグメントの面積の中央値±Ｍ×ＭＡＤの範囲外の値を外れ値とすればよい。

また、これらのステップにより、幅の閾値を用いた処理では除外されなかったピーク由来のセグメントやベースライン由来のセグメントが除去される。

[0032] 第２セグメント群が作成されると、再びノイズレベル算出部が、該第２セグメント群に含まれる各セグメントの面積を求め、その平均値をセグメント面積基準値に設定する（ステップＳ１０）。そして、セグメント面積基準値に基づき、各セグメントの面積値の中に外れ値が存在するか否かを確認し、

外れ値が存在しなければ（ステップＳ１１でＹＥＳ）、今回設定したセグメント面積基準値からノイズレベルを算出する。一方、外れ値が存在する場合は（ステップＳ１１でＮＯ）、再び第２セグメント群作成部１８ｇによる外れ値の抽出及びセグメントの除外（ステップＳ８）、第２セグメント群の作成（ステップＳ９）、及びセグメント面積基準値の設定を（ステップＳ１０）を、外れ値がなくなるまで繰り返し、ノイズレベルを算出する。

[0033] 上述した外れ値の抽出に用いる境界値の計算式に含まれるＮあるいはＭの値を小さく設定すると、上記ステップＳ８からＳ１０を繰り返しても外れ値がなくならない場合が考えられる。こうした場合には、ステップＳ８からＳ１０の繰り返し回数が予め決められた回数（例えば５回）に達すると、外れ値の有無に関わらずノイズレベルを算出するように構成することができる。

[0034] なお、上記ステップＳ８からＳ１１は高精度でノイズレベルを算出するための工程であり、本発明に必須の工程ではない。即ち、第１セグメント群のセグメントの面積から、そのままノイズレベルを算出してもよい。

[0035] このように、実施例１に係るノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、及び測定データ処理用プログラムを用いると、ピーク成分やベースライン成分の一部がハイパスフィルタを通過しても、その成分に対応するセグメントが除外されるため、測定データからノイズ成分を確実に分離してノイズレベルを高い精度で推定することができる。また、実施例１では、セグメントの面積の外れ値を除外してノイズレベルを推定することにより、幅の比較のみでは除外されなかったノイズ以外の成分由来のセグメントを除外して、より高精度でノイズレベルを推定することができる。なお、上記例ではセグメントの面積値に基づいてセグメント（面積）基準値やノイズレベルを求めたが、セグメントの高さからセグメント（高さ）基準値やノイズレベルを求めることもできる。

実施例 2

[0036] 実施例２に係る測定データ処理装置１０ａの構成を図７に示す。実施例１と同一の構成要素については同一の符号を付して説明を省略する。実施例２

では、記憶部１６に保存された測定データ処理用プログラム１８１を起動することにより、ＣＰＵ１１が、後述する想定ノイズデータ作成部１８ａ、第１波形データ作成部１８ｂ、セグメント分割部１８ｃ、閾値設定部１８ｄ、第２波形データ作成部１８ｅ、第１セグメント群作成部１８ｆ、セグメント位置決定部１８ｊ、対象セグメント抽出部１８ｋ、及びノイズレベル算出部１８ｈとして機能する。

[0037] 以下、本実施例の測定データ処理装置１０を用いたノイズレベル推定方法について、図８のフローチャートを参照して説明する。ここで、実施例１と同一の工程には同一の符号を付して説明を省略する。

[0038] 想定ノイズデータを用いたセグメント幅の閾値の設定（ステップＳ１からＳ４）、及び高周波測定成分の波形データである第１セグメント群の作成（ステップＳ５からステップＳ７）までは実施例１と同じであり、以降のステップＳ２１からＳ２７が実施例２の特徴的な工程である。

[0039] 第１セグメント群が作成されると、セグメント位置決定部１８ｊが、該第１セグメント群の複数のセグメントのそれぞれについて、当該セグメントの中央位置をセグメント位置に決定する（ステップＳ２１）。続いて、対象セグメント抽出部１８ｋが、そのうちの１つのセグメント（これを着目セグメントと呼ぶ。）について、着目セグメントのセグメント位置から予め設定された範囲内にセグメント位置が存在するセグメントを対象セグメントとして抽出する（ステップＳ２２）。そして、ノイズレベル算出部１８ｈが、着目セグメント、及び対象セグメントの面積（あるいは高さ）の平均値（あるいは中央値等）に基づき、着目セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを算出する（ステップ２５）。

[0040] 上記ステップＳ２２からステップＳ２５は、第１セグメント群の全てのセグメントについて行う。全てのセグメントについて当該セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを算出すると（ステップＳ２６でＹＥＳ）、第１セグメント群の作成時に除外したセグメント（即ち、ピーク成分やベースライン成分に由来するセグメント）のセグメント位置におけるノイズレベ

ルを補完する（ステップＳ２７）。ノイズレベルの補完は、線形補完やスプライン補完等、ノイズレベルの変化の形態に合わせて適宜の方法を用いて行えばよい。

[0041] このように、実施例２に係るノイズレベル推定方法、測定データ処理装置、及び測定データ処理用プログラムを用いた場合には、ピーク成分やベースライン成分を確実に除外し、かつクロマトグラムの各位置におけるノイズレベルを算出することができる。従って、測定系に起因してノイズレベルが変動する場合、例えばグラジエント分析により取得したクロマトグラムでは、ベースライン成分が変動しやすく、それに伴ってノイズレベルが変動しやすいため、本実施例２の方法や装置を好適に用いることができる。

[0042] 上記実施例１及び実施例２はいずれも一例であって、本発明の趣旨に沿って適宜に変更することができる。

上記実施例では、それぞれ特徴的な構成及びステップを説明するために２つの実施例に分割したが、実施例１及び２の両方の構成及びステップを備えるように構成してもよい。これにより、クロマトグラムの各位置におけるノイズレベルを決定し、かつその精度を高めることができる。

また、上記実施例では、液体クロマトグラフにより取得したクロマトグラムを処理する例を説明したが、液体クロマトグラフやガスクロマトグラフを用いて取得したクロマトグラム以外にも、分光測定により取得したスペクトルなどの種々の測定データのノイズレベルを決定するために用いることができる。

[0043] 上記実施例では２階差分フィルタを用いて高周波成分を抽出した波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域を１つのセグメントとしたが、その他、他のハイパスフィルタを用いて高周波成分を抽出しても良い。なお、ｎ階差分フィルタ（ｎは２以上の整数）を用いて抽出した高周波成分の波形データにおいて正の値が連続する領域（あるいは負の値が連続する領域）は、ｎ＋１階差分フィルタを用いて抽出した高周波成分の波形データにおいて隣接する極大値と極小値で挟まれた領域となる。つまり、

正の値が連続する領域（あるいは負の値が連続する領域）を１つのセグメントとする代わりに隣接する極大値と極小値で挟まれた領域を１つのセグメントとして波形データを分割しても上記同様に測定データを処理することができる。

符号の説明

[0044] １０、１０ａ…測定データ処理装置

１１…ＣＰＵ

１２…メモリ

１３…表示部

１４…入力部

１５…ハイパスフィルタ

１６…記憶部

１８、１８１…測定データ処理用プログラム

１８ａ…想定ノイズデータ作成部

１８ｂ…第１波形データ作成部

１８ｃ…セグメント分割部

１８ｄ…閾値設定部

１８ｅ…第２波形データ作成部

１８ｆ…第１セグメント群作成部

１８ｇ…第２セグメント群作成部

１８ｈ…ノイズレベル算出部

１８ｊ…セグメント位置決定部

１８ｋ…対象セグメント抽出部

１７…通信Ｉ／Ｆ

請求の範囲

[請求項1] ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データからノイズ成分の大きさを表すノイズレベルを推定する方法であって、

a）前記測定データに対する想定ノイズのみからなる想定ノイズデータについて、所定の周波数未満の低周波成分を低減させるハイパスフィルタを用いて高周波ノイズ成分を抽出し、該高周波ノイズ成分の波形データである第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第１波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第１波形データを複数のセグメントに分割して得た該複数のセグメントの幅の分布に基づいてセグメント幅の閾値を求め、

b）前記ハイパスフィルタを用いて前記測定データから高周波測定成分を抽出し、該高周波測定成分の波形データである第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第２波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第２波形データを複数のセグメントに分割し、

c）前記第２波形データを分割して得た複数のセグメントから、前記閾値を超える幅を有するセグメントを除外して第１セグメント群を作成し、

d）前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づきノイズレベルを求める

ことを特徴とするノイズレベル推定方法。

[請求項2] e）前記ノイズレベルと、前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントのそれぞれの高さ又は面積をそれぞれ比較して該高さ又は面積の外れ値を抽出し、

f）前記外れ値を有するセグメントを前記第１セグメント群の複数のセグメントから除外して第２セグメント群を作成し、

g）前記第２セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づいてノイズレベルを求めることを特徴とする請求項１に記載のノイズレベル推定方法。

[請求項3] h）前記第１セグメント群の複数のセグメントのそれぞれを代表するセグメント位置を決定し、

i）前記第１セグメント群の複数のセグメントのそれぞれについて、当該セグメントのセグメント位置から予め決められた範囲内にセグメント位置が存在するセグメントを対象セグメントとして抽出し、

j）前記当該セグメントと前記対象セグメントの高さ又は面積に基づき、前記当該セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを求める

ことを特徴とする請求項１に記載のノイズレベル推定方法。

[請求項4] k）前記当該セグメントと前記対象のセグメントの高さ又は面積を比較して該高さ又は面積の外れ値を抽出し、

l）前記外れ値を有するセグメントを前記当該セグメントあるいは前記対象のセグメントから除外して第２セグメント群を作成し、

m）前記第２セグメント群に含まれるセグメントの高さ又は面積に基づいて、前記当該セグメントのセグメント位置におけるノイズレベルを求める

ことを特徴とする請求項３に記載のノイズレベル推定方法。

[請求項5] 前記第２セグメント群に含まれる複数のセグメントのそれぞれの高さ又は面積の中から外れ値を抽出し、該外れ値に対応するセグメントを除外して新たに第２セグメント群を作成する工程を、外れ値がなくなるまで、あるいは予め決められた回数に達するまで繰り返した後にノイズレベルを求める

ことを特徴とする請求項２又は４に記載のノイズレベル推定方法。

[請求項6] ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれる測定データからノイズレベルを推定するために用いられる測定データ処理装置であって、

a）所定の周波数未満の低周波成分を低減させるハイパスフィルタと、

b）前記測定データに対する想定ノイズのみからなる想定ノイズデータについて、前記ハイパスフィルタを用いて高周波ノイズ成分を抽出し、該高周波ノイズ成分の波形データである第１波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第１波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第１波形データを複数のセグメントに分割して得た該複数のセグメントの幅の分布に基づいて予め求められたセグメント幅の閾値が保存された記憶部と、

c）前記ハイパスフィルタを用いて前記測定データから高周波測定成分を抽出し、該高周波測定成分の波形データである第２波形データを取得する第２波形データ取得部と、

d）前記第２波形データにおいて正の値が連続する領域及び負の値が連続する領域をそれぞれ１つのセグメントとして、あるいは該第２波形データにおいて隣接する極大値と極小値の間の領域を１つのセグメントとして、該第２波形データを複数のセグメントに分割するセグメント分割部と、

e）前記第２波形データを分割して得た複数のセグメントから、前記閾値を超える幅を有するセグメントを除外して第１セグメント群を作成する第１セグメント群作成部と、

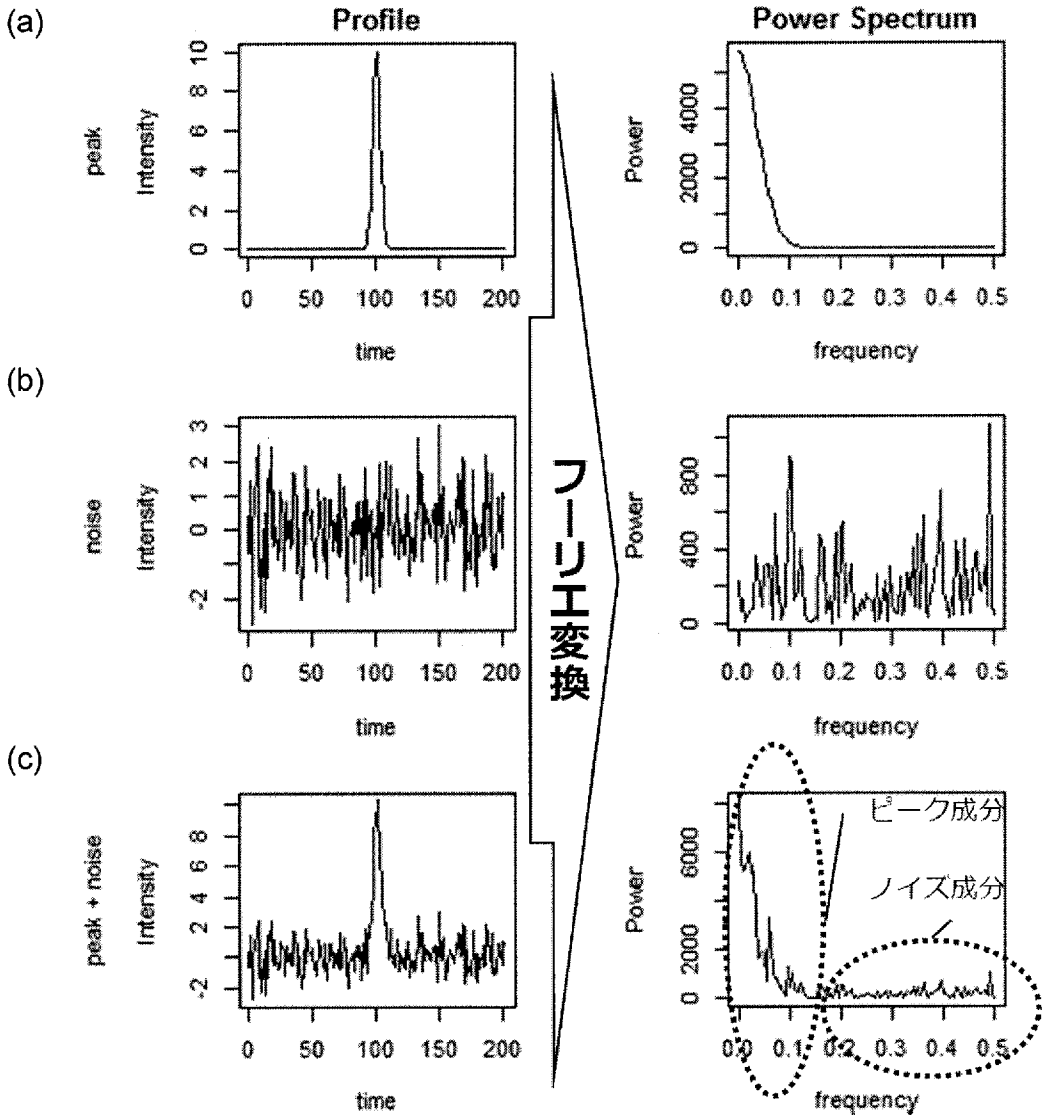
f）前記第１セグメント群に含まれる複数のセグメントの高さ又は面積に基づきノイズレベルを求めるノイズレベル算出部と

を備えることを特徴とする測定データ処理装置。

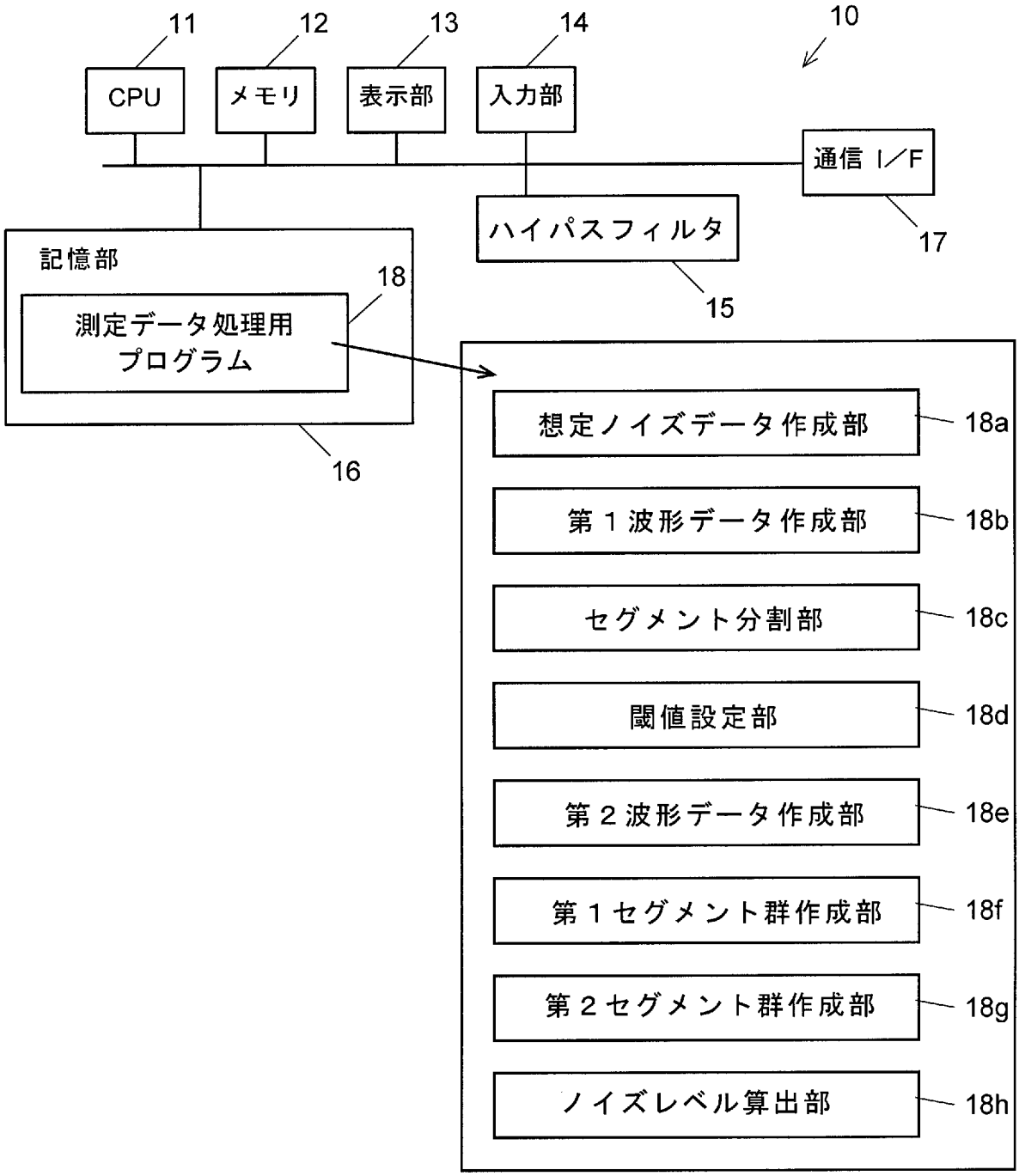
[請求項7] ピーク成分、ベースライン成分、及びノイズ成分の３成分が含まれ

る測定データからノイズレベルを推定するために用いられるプログラムであって、セグメント幅の閾値が保存された記憶部とハイパスフィルタを備えたコンピュータを、請求項６に記載の第２波形データ取得部、セグメント分割部、第１セグメント群作成部、及びノイズレベル算出部として機能させることを特徴とする測定データ処理用プログラム。

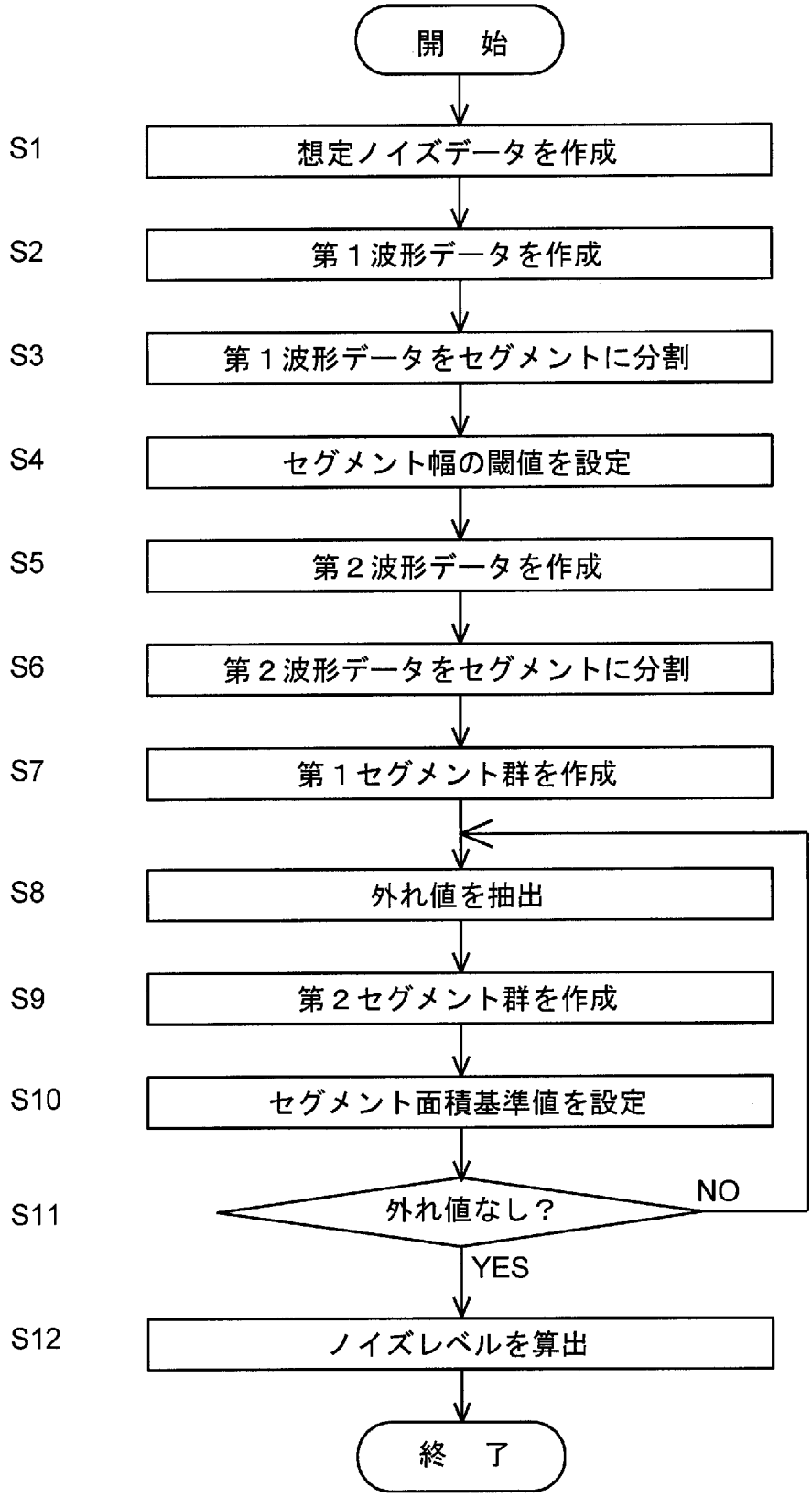
[図1]


(a)
Profile
peak
Intensity
time
Power Spectrum
Power
frequency
(b)
noise
Intensity
time
Power
frequency
フーリエ変換
(c)
peak + noise
Intensity
time
Power
frequency
ピーク成分
ノイズ成分

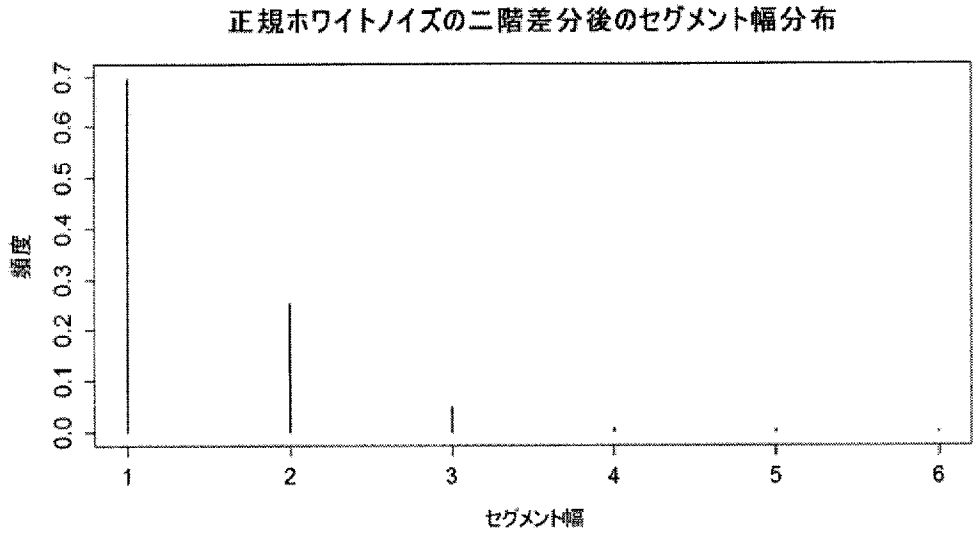
[図2]


11
12
13
14
10
CPU
メモリ
表示部
入力部
通信 I／F
17
ハイパスフィルタ
15
記憶部
18
測定データ処理用
プログラム
16
想定ノイズデータ作成部
18a
第１波形データ作成部
18b
セグメント分割部
18c
閾値設定部
18d
第２波形データ作成部
18e
第１セグメント群作成部
18f
第２セグメント群作成部
18g
ノイズレベル算出部
18h

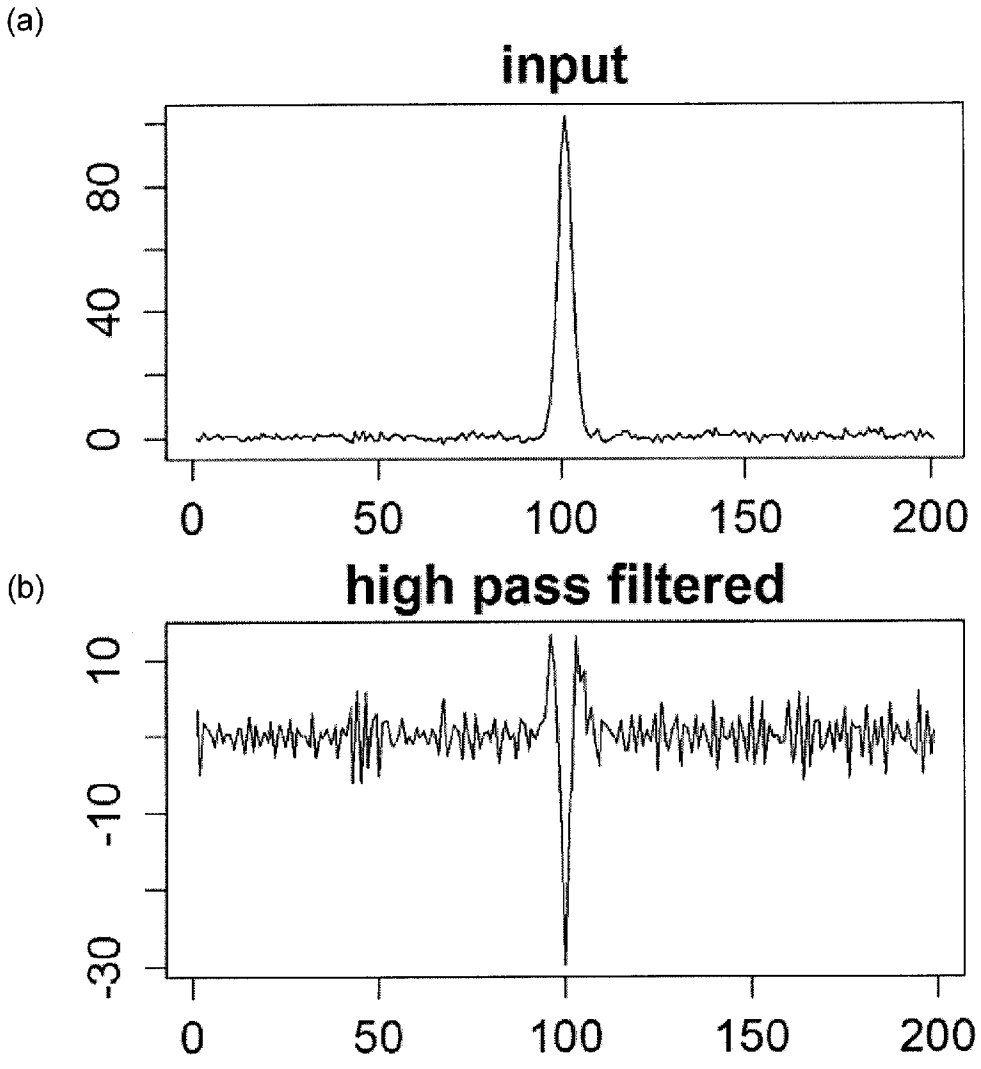
[図3]


開　始
S1
想定ノイズデータを作成
S2
第１波形データを作成
S3
第１波形データをセグメントに分割
S4
セグメント幅の閾値を設定
S5
第２波形データを作成
S6
第２波形データをセグメントに分割
S7
第１セグメント群を作成
S8
外れ値を抽出
S9
第２セグメント群を作成
S10
セグメント面積基準値を設定
S11
外れ値なし？
NO
YES
S12
ノイズレベルを算出
終　了

[図4]

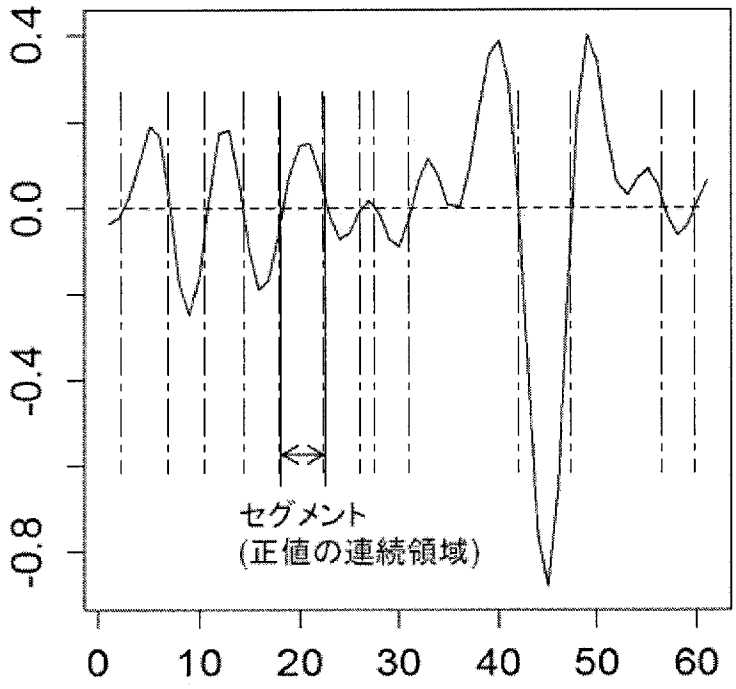

正規ホワイトノイズの二階差分後のセグメント幅分布
頻度
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
1
2
3
4
5
6
セグメント幅

[図5]

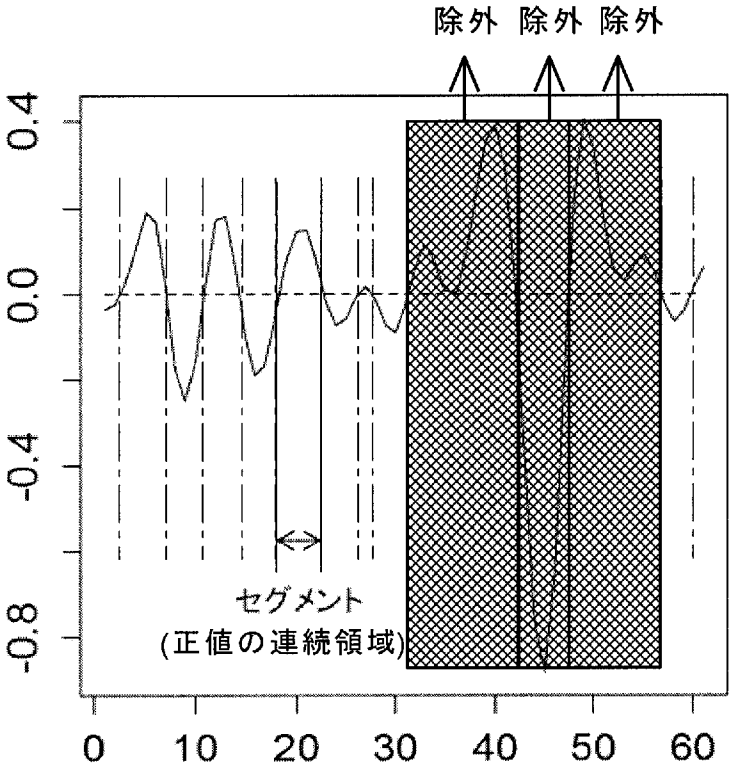

(a)
input
0
40
80
0
50
100
150
200
(b)
high pass filtered
-30
-10
10
0
50
100
150
200

[図6]

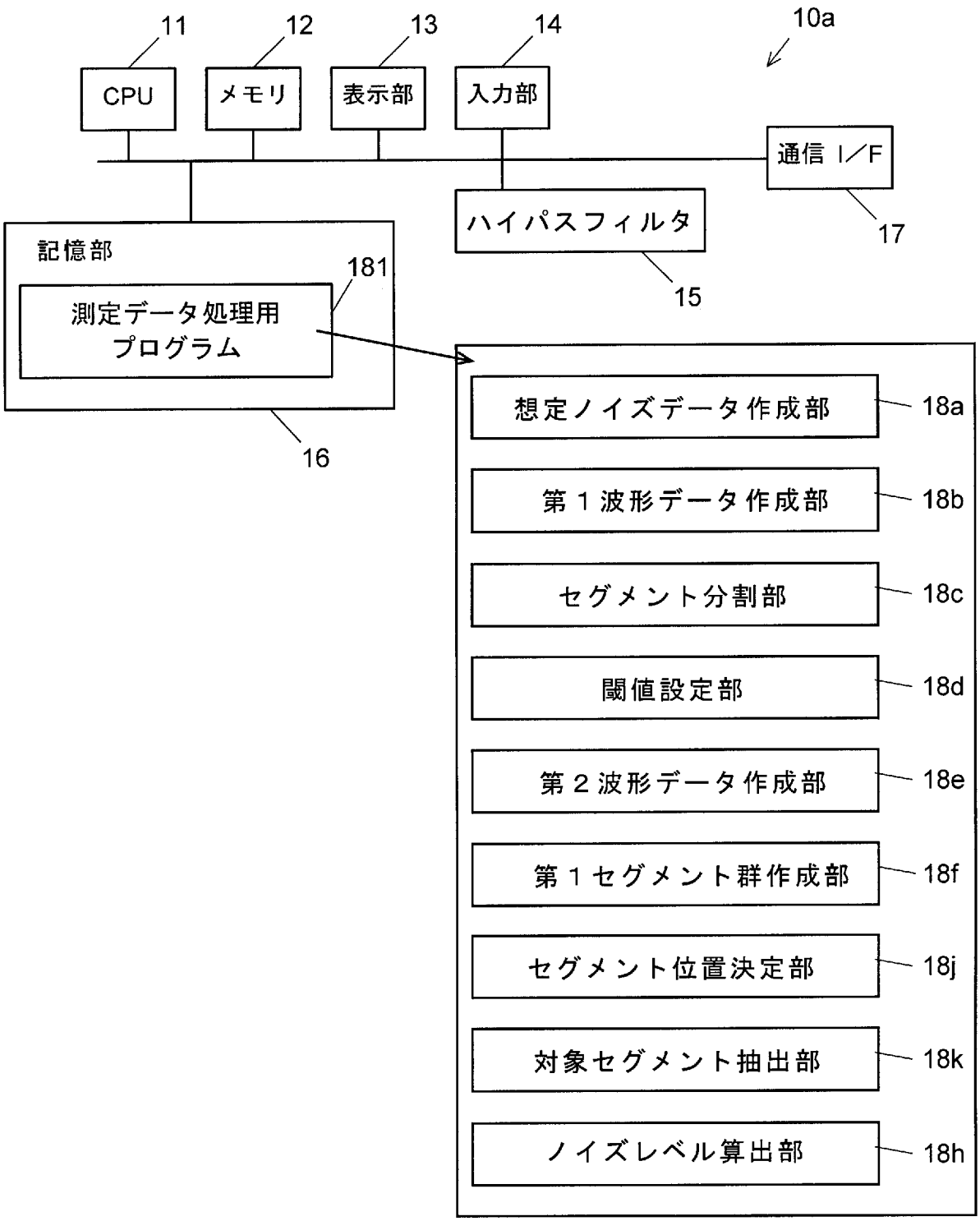
(a)


0.4
0.0
-0.4
-0.8
セグメント
(正値の連続領域)
0
10
20
30
40
50
60

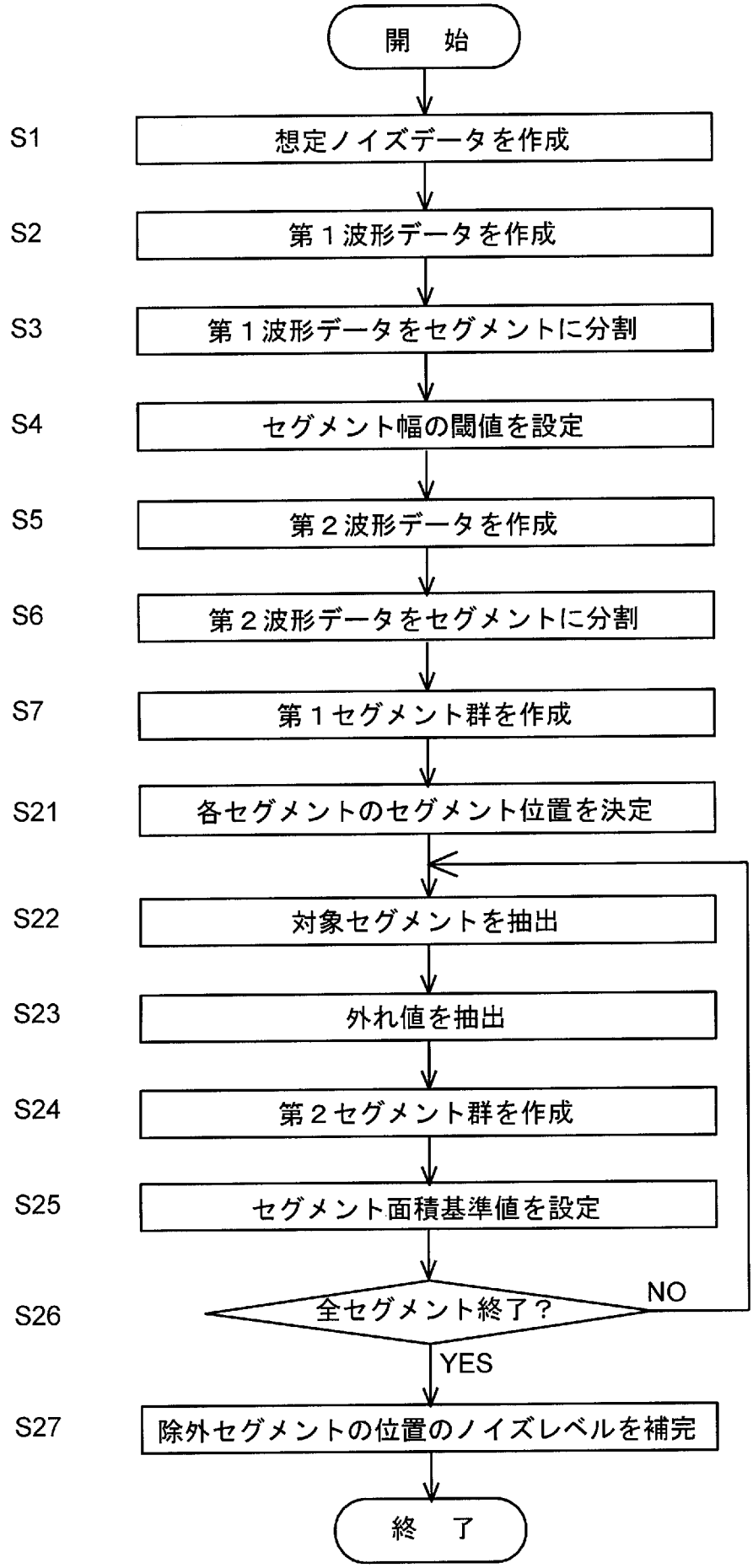
(b)


除外 除外 除外
0.4
0.0
-0.4
-0.8
セグメント
(正値の連続領域)
0
10
20
30
40
50
60

[図7]


11
12
13
14
10a
CPU
メモリ
表示部
入力部
通信 I／F
17
ハイパスフィルタ
15
記憶部
181
測定データ処理用
プログラム
16
想定ノイズデータ作成部
18a
第１波形データ作成部
18b
セグメント分割部
18c
閾値設定部
18d
第２波形データ作成部
18e
第１セグメント群作成部
18f
セグメント位置決定部
18j
対象セグメント抽出部
18k
ノイズレベル算出部
18h

[図8]


開　始
S1
想定ノイズデータを作成
S2
第１波形データを作成
S3
第１波形データをセグメントに分割
S4
セグメント幅の閾値を設定
S5
第２波形データを作成
S6
第２波形データをセグメントに分割
S7
第１セグメント群を作成
S21
各セグメントのセグメント位置を決定
S22
対象セグメントを抽出
S23
外れ値を抽出
S24
第２セグメント群を作成
S25
セグメント面積基準値を設定
S26
全セグメント終了？
NO
YES
S27
除外セグメントの位置のノイズレベルを補完
終　了

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/051973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N30/86(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, G01N27/62, G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-8582 A (Shimadzu Corp.), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraphs [0026] to [0029] (Family: none)	1-7
A	JP 11-153588 A (Hewlett-Packard Co.), 08 June 1999 (08.06.1999), paragraphs [0035] to [0037] & US 6112161 A & GB 9817188 A0 & DE 19837910 A	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 April 2015 (09.04.15)	21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５１９７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N30/86(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.　G01N30/86, G01N27/62, G01N21/00-21/01, G01N21/17-21/61

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

JSTPlus(JDreamⅢ)

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 2009-8582 A（株式会社島津製作所）2009.01.15, 【００２６】－【００２９】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 11-153588 A（ヒューレット・パッカード・カンパニー） 1999.06.08,【００３５】－【００３７】 & US 6112161 A & GB 9817188 A0 & DE 19837910 A	1-7

☐　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の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	国際調査報告の発送日
０９．０４．２０１５	２１．０４．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｊ　５２６１
後藤　大思
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２