

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6048373号  
(P6048373)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl.	F I
GO 1 N 30/86 (2006.01)	GO 1 N 30/86 J
GO 1 N 30/74 (2006.01)	GO 1 N 30/74 E

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-232043 (P2013-232043)	(73) 特許権者	000001993
(22) 出願日	平成25年11月8日(2013.11.8)		株式会社島津製作所
(65) 公開番号	特開2014-219379 (P2014-219379A)		京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地
(43) 公開日	平成26年11月20日(2014.11.20)	(74) 代理人	110001069
審査請求日	平成28年1月27日(2016.1.27)		特許業務法人京都国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2013-81159 (P2013-81159)	(72) 発明者	木原 隆幸
(32) 優先日	平成25年4月9日(2013.4.9)		京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社島津製作所内

審査官 高田 亜希

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロマトグラフ用データ処理装置及びデータ処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データを処理するクロマトグラフ用データ処理装置において、

a) 前記3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長 1とは別の波長 2を設定する設定手段と、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1における強度と前記波長 2における強度の比を算出する算出手段と、

c) 前記算出手段により算出された各時間の強度比のうち、1つの値を補正值として選択する補正值自動選択手段と、

d) 前記補正值と、前記波長 2におけるクロマトグラムでの前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を決定する成分定量手段と

を備えることを特徴とするクロマトグラフ用データ処理装置。

【請求項 2】

3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データを処理するクロマトグラフ用データ処理装置において、

a) 前記3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長 1とは別の波長 2を設定する設定手段と、

10

20

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1 における強度と前記波長 2 における強度の比を算出する算出手段と、

c) 前記強度比と該強度比を求めたスペクトルの時間との関係を図に示す図示手段と、

d) 前記図に示される強度比のうち 1 つの値を補正值としてユーザに選択させる補正值選択手段と、

e) 前記補正值と、前記波長 2 のクロマトグラムにおける前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を算出する成分定量手段と

を備えることを特徴とする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 に記載のクロマトグラフ用データ処理装置において、

前記定量目的成分のピークのピークトップ強度が所定の上限值を超えているか否かを判定する判定手段をさらに備え、

前記設定手段が、前記ピークトップ強度が前記上限値を超えている場合に、該ピークトップの波長 1 と、強度が所定の上限值以下で且つ所定の下限值以上である波長を波長 2 として設定することを特徴とするクロマトグラフ用データ処理装置。

【請求項 4】

a) 3 次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の 3 次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1 と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長 1 とは別の波長 2 を設定する設定ステップと、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1 における強度と前記波長 2 における強度の比を算出する算出ステップと、

c) 前記算出ステップにより算出された各時間の強度比のうち、1 つの値を補正值として選択する補正值自動選択ステップと、

d) 前記補正值と、前記波長 2 におけるクロマトグラムでの前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を決定する成分定量ステップと

を備えることを特徴とするクロマトグラフ用データ処理方法。

【請求項 5】

a) 3 次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の 3 次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1 と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長 1 とは別の波長 2 を設定する設定ステップと、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1 における強度と前記波長 2 における強度の比を算出する算出ステップと、

c) 前記強度比と該強度比を求めたスペクトルの時間との関係を図に示す図示ステップと、

d) 前記図に示される強度比のうち 1 つの値を補正值としてユーザに選択させる補正值選択ステップと、

e) 前記補正值と、前記波長 2 のクロマトグラムにおける前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を算出する成分定量ステップと

を備えることを特徴とするクロマトグラフ用データ処理方法。

【請求項 6】

定量目的成分のピークのピークトップ強度が所定の上限值を超えているか否かを判定する判定ステップを備え、

前記設定ステップが、前記ピークトップ強度が前記上限値を超えている場合に、該ピークトップの波長 1 を設定すると共に、強度が前記上限値以下で且つ所定の下限值以上である波長を波長 2 として設定することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のクロマトグラフ用データ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフなどのクロマトグラフ装置用のデータ処理装置及びデータ処理方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

クロマトグラフ装置では、試料を分析することによって横軸に時間、縦軸に信号強度（出力電圧など）をとったクロマトグラムを表すデータ（以下、クロマトグラムデータという）を取得する。クロマトグラフ用データ処理装置では、このようなクロマトグラムに出現しているピークを検出し、予め設定された同定テーブルを参照してピーク位置（保持時間）からそのピークに対応する物質（成分）を同定し、さらにピークの高さや面積からその物質（成分）の濃度や量を算出する。

10

## 【0003】

こうしたデータ処理装置では、一般に、A/D変換器を含む信号処理回路のハードウェア上での制約から処理可能な信号の大きさに限界があり、上限以上の大きさ又は下限以下の大きさの信号が入力されても正確な演算処理を実行することができない。

## 【0004】

また、こうした信号処理上での限界とは別に、クロマトグラフ装置の検出器はその信号のレベルによって検出結果の信頼度が相違する。例えば液体クロマトグラフの検出器として使用される紫外可視分光光度計、フォトダイオードアレイ検出器などでは、一般に、図9に示すように試料中の成分濃度が高くなるに従い非直線性が顕著になり定量精度が悪化する。一方、信号には様々なノイズが重畳するのを避けることができない。したがって、試料中の各成分の濃度が所定の範囲（ダイナミックレンジ）内となるように該試料を希釈してから分析を行うことが望ましい。

20

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】第十六改正日本薬局方, [online], 2011年3月24日, 厚生労働省, [平成25年1月29日検索], インターネット<URL: <http://jpdb.nihs.go.jp/jp16/>>

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0006】

液体クロマトグラフの利用方法の1つに、主成分に対する不純物の割合を分析する不純物分析がある。例えば医薬品などでこの不純物分析がよく行われる。

## 【0007】

試料中に含まれる複数の成分を分析する場合、これら目的成分の濃度が大きく異ならなければ、全目的成分がダイナミックレンジに収まるように試料の希釈率や検出器の感度等を設定することができる。しかし、複数の目的成分の濃度差が大きい場合、最小濃度の成分を正しく検出できるような設定を行うと最大濃度の成分（主成分）の信号が歪み又は飽和してしまい、最大濃度の成分を正しく検出できるような設定を行うと最小濃度の成分（不純物）がノイズに埋もれてしまう。つまり、どのような設定を行っても、全成分を正しく検出することができない。

40

## 【0008】

例えば、第十六改正日本薬局方（非特許文献1）の「アセチルシステイン 純度試験（6）類縁物質」（pp. 311-312）では、測定波長を220nmとした紫外吸光光度計を用いた液体クロマトグラフで試験を行い、各成分の面積を面積百分率法により求めたとき、アセチルシステイン以外の複数の成分（不純物）のピークの面積がそれぞれ0.3%以下、これら成分のピークの合計面積が0.6%以下となることが記載されている。このような大きな濃度差のある成分の濃度比を正しく測定しようとする場合、従来は、希釈率の低い試料と高い試料を用意し、複数回の分析で得た測定結果に希釈率の補正を行って各目的成分の濃度（又はそれらの濃度比）を求めたり、或いは、光路長の異なるセルを2台の検出器に設置し、

50

光路長補正を行うことで、1回の分析で各目的成分の濃度（又はそれらの濃度比）を求めている。

【0009】

また、1つの成分のみを分析する場合でも、予めその濃度が分かっている場合、検出強度がダイナミックレンジを超えることがある。その場合、試料の希釈率や検出器の感度等を調整して、再度測定を行う必要があった。

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、1回の分析で、かつ1台の検出器を用いて、広い吸光度範囲で、目的成分の濃度（比）を求めることができるクロマトグラフ用データ処理装置及びデータ処理方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために成された第1発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置は、3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データを処理する装置であって、

a) 前記3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長1と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長1とは別の波長2を設定する設定手段と、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長1における強度と前記波長2における強度の比を算出する算出手段と、

c) 前記算出手段により算出された各時間の強度比のうち、1つの値を補正值として選択する補正值自動選択手段と、

d) 前記補正值と、前記波長2におけるクロマトグラムでの前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を決定する成分定量手段と

を備えることを特徴とする。

【0012】

また、上記課題を解決するために成された第2発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置は、3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データを処理する装置であって、

a) 前記3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長1と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長1とは別の波長2を設定する設定手段と、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長1における強度と前記波長2における強度の比を算出する算出手段と、

c) 前記強度比と該強度比を求めたスペクトルの時間との関係を図に示す図示手段と、

d) 前記図に示される強度比のうち1つの値を補正值としてユーザに選択させる補正值選択手段と、

e) 前記補正值と、前記波長2のクロマトグラムにおける前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を算出する成分定量手段と

を備えることを特徴とする。

【0013】

第1発明及び第2発明においては、定量目的成分のピークのピークトップ強度が所定の上限値を超えているか否かを判定する判定手段をさらに備え、

前記設定手段が、前記ピークトップ強度が前記上限値を超えている場合に、波長1と波長2を設定するようにすると良い。

【0014】

この場合、前記設定手段は、強度が所定の上限値以下で且つ所定の下限値以上である波長を波長2として設定するとよい。

【0015】

前記判定手段で用いる「所定の上限値」と前記設定手段で用いる「所定の上限値」は、

10

20

30

40

50

通常はダイナミックレンジの上限値とするが、それよりも低い安全な値をとってもよいし、それよりもやや高い、実用上許容できる値をとってもよい。

また、前記設定手段で用いる「所定の下限值」は、通常、ダイナミックレンジの下限值とするが、それよりもやや高い値をとってもよい。

前記判定手段で用いる「所定の上限値」と前記設定手段で用いる「所定の上限値」は同じであってもよいし、別であっても良い。

「ピークトップ波長」は、通常は、定量目的成分のピークのピークトップに対応する波長であるが、その近傍の波長であっても良い。

「定量値」は、クロマトグラムピークのピーク高さ又はピーク面積である。

【0016】

10

また、第2発明において、前記補正值選択手段で選択された補正值は、前記図に表示するようにしても良い。

【0017】

或る成分のスペクトルは、本来、成分固有の形状をしており、その濃度の大小によってその形状が変化するものではない。このスペクトル形状の相似性により、同じピークに属する各波長のクロマトグラムピークの定量値は、互いに一定の関係を有することになる。従って、この関係を用いれば、ピークトップ波長 1のクロマトグラムピークから算出する定量目的成分の定量値を、同じピークに属する別の波長 2のクロマトグラムピークの定量値から算出することができる。しかし、ピークトップ波長 1における強度や、波長 2における強度がダイナミックレンジから外れている場合等、ピークトップ波長 1における強度又は波長 2における強度に誤差が大きく含まれると、その時間のスペクトルの形状は本来のものから崩れたものとなり、その時間で算出される両者の関係も前記一定の関係から外れたものとなる。そこで、予め所定の基準を設けて、誤差が小さい時間領域での関係を用いる。

20

【0018】

第1発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置では、まず、3次元データ上の定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、ピークトップ波長 1と、定量目的成分のピークに属する、前記ピークトップ波長 1とは別の波長 2を設定する。なお、定量目的成分のピークのピークトップ強度がダイナミックレンジの上限値を超えているときのみ、前記ピークトップ波長 1及び前記波長 2を設定し、後述するようにして補正值を算出し、ピークトップ強度が該上限値を超えていない場合には、ピークトップ波長 1のクロマトグラムピークから、通常の方法にて定量目的成分の定量値を算出するようにしても良い。

30

【0019】

そして、そのピークトップを通過するスペクトルにおいて、ピークトップ波長 1と、定量目的成分のピークに属する波長 2を設定する。この波長 2は、前記のようにその強度がダイナミックレンジの範囲内にある波長とする。従って、波長 2のクロマトグラムにおける定量目的成分のピークの定量値を高い精度で算出することができる。

【0020】

次に、定量目的成分のピークに属する各時間のスペクトルにおいて、ピークトップ波長 1における強度と波長 2における強度の比を算出する。そして、所定の選択基準により、1における強度又は 2における強度の誤差が小さい時間領域での強度比の値を補正值として選択する。

40

【0021】

このように選択された補正值と波長 2のクロマトグラムにおける定量目的成分のピークの定量値は高い精度で得られるため、これらの値を用いることにより、波長 1のクロマトグラムにおける前記ピークの定量値（定量目的成分の定量値）も高い精度で算出することができる。

【0022】

以上のようにして、第1発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置では、実質的にダ

50

イナミックレンジが拡張される。そのため、3次元データを取得可能なクロマトグラフ装置を用いることにより、高濃度成分と低濃度成分が混在した試料を分析する際、その両方を1回の分析で、1台の検出器で測定することが可能となる。また、濃度が未知の1つの成分を分析する場合でも、ダイナミックレンジを拡張することにより、1回の分析で、1台の検出器で測定することが可能となる。

【0023】

前記補正值自動選択手段は、ピークトップ波長 1における強度と波長 2における強度の両方がダイナミックレンジの範囲内にあるときの1つの強度比を補正值として選択することが望ましく、更にダイナミックレンジの範囲内にあるときの最大の強度比を補正值として選択することが望ましい。前記強度比は、ピークトップ波長 1での強度と波長 2での強度の両方がダイナミックレンジの範囲内にある時間領域において、増加しながら一定値に近づく。そのため、この時間領域の中で強度比が最大となるときの値がスペクトルの相似性を最も精度良く示すものとなる。従って、強度比の最大値を補正值として用いることにより、定量目的成分の定量値を高い精度で算出することができる。

10

【0024】

また、第2発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置では、時間と強度比の関係を示すグラフをモニタ等に表示し、その中の1つの強度比の値を補正值としてユーザに選択させる。この際、ユーザが、強度比が一定の値を取る時間領域の中から1つの値を選択するようにすれば、第1発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置と同様に、定量目的成分の定量値を高い精度で算出することが可能となる。

20

【0025】

第3発明及び第4発明に係るクロマトグラフ用データ処理方法は、上述した第1及び第2発明と同じ技術思想による方法の発明である。具体的には、第3発明に係るクロマトグラフ用データ処理方法は、

a) 3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1と、該ピークに属する、前記波長 1とは別の波長 2を設定する設定ステップと、

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1における強度と前記波長 2における強度の比を算出する算出ステップと、

30

c) 前記算出ステップにより算出された各時間の強度比のうち、1つの値を補正值として選択する補正值自動選択ステップと、

d) 前記補正值と、前記波長 2におけるクロマトグラムでの前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を決定する成分定量ステップと

を備えることを特徴とする。

【0026】

また、第4発明に係るクロマトグラフ用データ処理方法は、

a) 3次元クロマトグラフにより得られた時間、波長及び強度の3次元データに基づき、定量目的成分のピークのピークトップを通過するスペクトルにおいて、該ピークトップの波長 1と、該ピークに属する、前記ピークトップ波長 1とは別の波長 2を設定する設定ステップと、

40

b) 前記ピークに属する各時間のスペクトルにおいて、前記ピークトップ波長 1における強度と前記波長 2における強度の比を算出する算出ステップと、

c) 前記強度比と該強度比を求めたスペクトルの時間との関係を図に示す図示ステップと、

d) 前記図に示される強度比のうち1つの値を補正值としてユーザに選択させる補正值選択ステップと、

e) 前記補正值と、前記波長 2のクロマトグラムにおける前記ピークの定量値に基づき、前記定量目的成分の定量値を算出する成分定量ステップと

を備えることを特徴とする。

50

## 【発明の効果】

## 【0027】

本発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置及びクロマトグラフ用データ処理方法によれば、1回の分析で、かつ1台の検出器を用いて、広い吸光度範囲で、目的成分の濃度（比）を求めることが可能である。よって、短時間で分析が終了するという効果が得られることに加え、装置構成が簡単である故にコストを削減することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0028】

【図1】本発明の一実施例であるクロマトグラフ用データ処理装置を含む分析システムの概略構成図。

10

【図2】本実施例のクロマトグラフ用データ処理装置におけるデータ処理の概略フローチャート。

【図3】本実施例のクロマトグラフ用データ処理装置が取得する3次元データを示す等高線図。

【図4】前記3次元データから得られる、時間T1に沿ったスペクトル。

【図5】前記3次元データから得られる、補正用波長 $\lambda_2$ に沿ったクロマトグラム。

【図6】強度比を算出するときの処理概念を示す時間-波長-強度の3次元グラフ。

【図7】目的ピークに属する、或る時間tにおけるスペクトル。

【図8】時間と強度比の関係を示すグラフ、及び、ピークトップ波長 $\lambda_1$ と補正用波長 $\lambda_2$ におけるクロマトグラム。

20

【図9】検出器におけるダイナミックレンジの説明図。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0029】

本発明に係るクロマトグラフ用データ処理装置の一実施形態について、図面を参照しつつ具体的に説明する。

## 【実施例】

## 【0030】

図1は、本実施形態に係るクロマトグラフ用データ処理装置を含む分析システムの概略構成図である。この分析システムは、液体試料中の含有成分を時間的に分離する液体クロマトグラフ（LC）1と、分離された各成分の所定の波長範囲のスペクトルを検出するフォトダイオードアレイ検出器（PDA）2と、PDA2から出力されるデータを処理するデータ処理装置3と、を備える。データ処理装置3の実体はCPU（中央演算装置）やメモリ、ハードディスクやSSDなどの記憶装置等から構成される一般的なコンピュータである。このコンピュータには専用のデータ処理ソフトウェアがインストールされており、このソフトウェアを実行することにより、図示した強度判定部31、波長設定部32、補正用定量値算出部33、強度比算出部34、図示部35、補正值選択部36、成分定量部37などの機能が実現される。

30

さらに、データ処理装置3には、キーボードやマウス等のポインティングデバイスである操作部4と表示部5が接続されている。

## 【0031】

40

次に、図2に示すフローチャートを参照しつつ、定量目的成分の定量値を算出する処理について説明する。まず、分析目的試料をLC1に導入し、分析目的試料に含まれる各成分をLC1において時間的に分離し、PDA2により検出する。この検出データ（スペクトルデータ）は逐次、データ処理装置3に送られ、図3に示すような時間-波長-強度の3次元データが得られる（ステップS1）。データ処理装置3の強度判定部31は、この3次元データ中の定量目的成分のピーク（以下、「目的ピーク」とする）について、そのピークトップ強度が所定の上限値Paを超えているか否かを判定する（ステップS2）。この上限値Paは、PDA2やA/D変換器（図示せず）等のダイナミックレンジを考慮して予めデータ処理装置3に設定されている値であり、通常はダイナミックレンジの上限値が用いられるが、それよりも低い安全な値を用いても良いし、それよりもやや高い、実用上許

50

容できる値を用いても良い。

#### 【 0 0 3 2 】

ステップ S 2 において、目的ピークのピークトップ強度が上限値 Pa を超えていない場合、データ処理装置 3 は、目的ピークのピークトップ波長 1 に沿ったクロマトグラムから、通常の方法にて定量目的成分の定量値（ピーク面積又はピーク高さ）を算出し、終了する。

一方、目的ピークのピークトップ強度が上限値 Pa を超えた場合、目的ピークのピークトップ波長 1 に沿ったクロマトグラムから定量目的成分の定量値を算出しても、それは正確な値とならない。そのため、以下のプロセスにより、定量目的成分の定量値の補正を行う。

#### 【 0 0 3 3 】

ステップ S 3 では、波長設定部 3 2 が、目的ピークのピークトップを通過するスペクトル（図 3 の時間 T1 に沿ったスペクトル）の、目的ピークに属する波長範囲において、ピークトップ波長 1 と、強度が所定の上限値 Pb 以下且つ所定の下限値 Pc 以上である波長（以下、「補正用波長」とする） 2 を設定する（図 4）。この上限値 Pb も、前記の Pa と同じく、PDA 2 等のダイナミックレンジの上限値に基づいて予めデータ処理装置 3 に設定されている値である。ステップ S 2 で用いられる上限値 Pa と、ステップ S 3 で用いられる上限値 Pb は同じであっても異なっても良い。本実施例では  $P_a = P_b$  とする。

また、下限値 Pc は、ダイナミックレンジの下限値に基づいて予めデータ処理装置 3 に設定されている値であり、通常はダイナミックレンジの下限値とするが、それよりもやや高い値を用いても良い。

#### 【 0 0 3 4 】

補正用定量値算出部 3 3 は、前記 3 次元データより、補正用波長 2 におけるクロマトグラム（補正用クロマトグラム）を作成する（図 5）。そして、この補正用クロマトグラムにおいて、目的ピークに対応するクロマトグラムピークの定量値（ピーク高さ又はピーク面積）A2 を補正用定量値として算出する（ステップ S 4）。このクロマトグラムピークは、最大値がダイナミックレンジの上限値以下であるため、正しくその定量値を算出することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

強度比算出部 3 4 は、目的ピークに属する時間範囲 [Ta, Tb] 内（図 5 及び 6）の各時間 t において、波長 1 の強度 I1(t) と補正用波長 2 の強度 I2(t) を取得し（図 7）、その比から強度比 R(t) を次式に示すように算出する（ステップ S 5）。

$$[\text{強度比 } R(t)] = [\text{波長 1 での強度 } I1(t)] / [\text{補正用波長 2 での強度 } I2(t)]$$

#### 【 0 0 3 6 】

図示部 3 5 は、この強度比 R(t) のグラフを作成し、表示部 5 に表示する。強度比 R(t) は、図 8 に示すように、強度 I1(t) と強度 I2(t) の少なくとも一方がダイナミックレンジの範囲外にあるとき、スペクトル形状の相似性が崩れ、一定値からずれたものとなる。一方、強度 I1(t) と強度 I2(t) の両方がダイナミックレンジの範囲内にあるとき、強度比 R(t) はほぼ一定の値になる。そのため、強度 I1(t) 及び強度 I2(t) の両方がダイナミックレンジの範囲内にあるときが最もスペクトル間の相似性が確保されている、すなわち信頼性の高いものとなる。本実施例では、補正值選択部 3 6 は、強度 I1(t) と強度 I2(t) の両方がダイナミックレンジの範囲内にあるときの強度比 R(t) の中央値を補正值 Rs として自動的に設定する。

#### 【 0 0 3 7 】

成分定量部 3 7 は、このように設定された補正值 Rs を用いて、目的ピークの定量値 A1 を求める。具体的には、下記の式に示すように、ステップ S 4 で補正用波長 2 のクロマトグラムから得られた定量値 A2 に補正值 Rs を乗じた値を定量値 A1 として算出する（ステップ S 7）。

$$[\text{目的ピークの定量値 } A1] = [\text{補正用定量値 } A2] \times [\text{補正值 } Rs]$$

以上の処理により、目的ピークの正確な定量値 A1 を、PDA 2 のダイナミックレンジの

10

20

30

40

50



範囲内で求めた定量値A2及び補正值Rsを用いて算出することができる。

【0038】

なお、補正值選択部36は補正值Rsを自動的に設定するのではなく、表示部5に表示された強度比R(t)のグラフから、1つの強度比をユーザに選ばせるものであっても良い。

【0039】

また、補正用波長2は、3次元データに基づいて波長設定部32が自動的に決定してもよい。補正用波長2を自動的に設定する方法は次の通りである。

・目的ピークの保持時間T1でのスペクトルを取得する。

・このスペクトルについて、ピークトップ波長1の+側（長波長側）または-側（短波長側）で、強度値が、予めユーザにより設定された「補正用波長強度」となる波長を補正用波長2とする（図4）。+又は-の探索方向は、予めユーザに指定させておいてもよいし、システムで定めておいてもよい（図4では-側に探索）。

10

【0040】

さらに、上記の実施例では、目的成分のピークのピークトップ強度が上限値Paを超えているか否かを判定し、超えた場合にのみステップS3～S7の処理を実行するようにしたが、常時、実行するようにしても良い。

【符号の説明】

【0041】

1 ...液体クロマトグラフ（LC）

2 ...フォトダイオードアレイ検出器（PDA）

20

3 ...データ処理装置

31 ...強度判定部

32 ...波長設定部

33 ...補正用定量値算出部

34 ...強度比算出部

35 ...図示部

36 ...補正值選択部

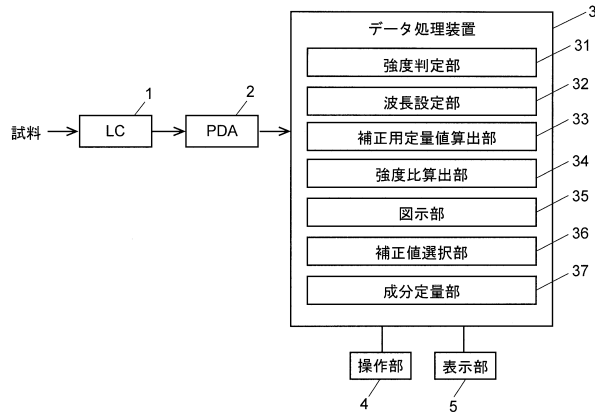
37 ...成分定量部

4 ...操作部

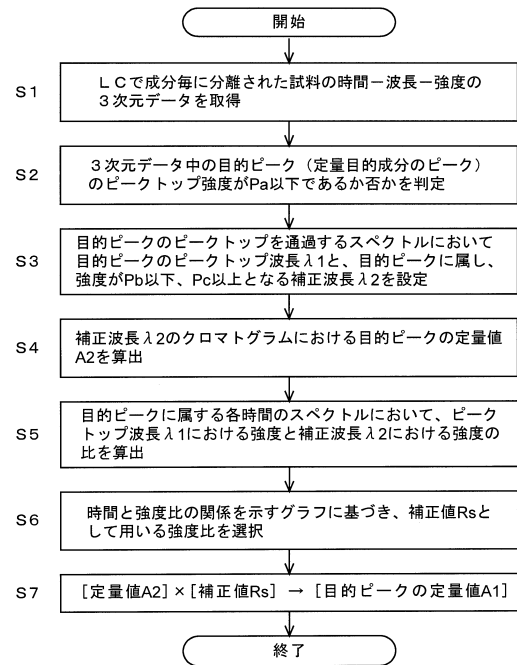
5 ...表示部

30

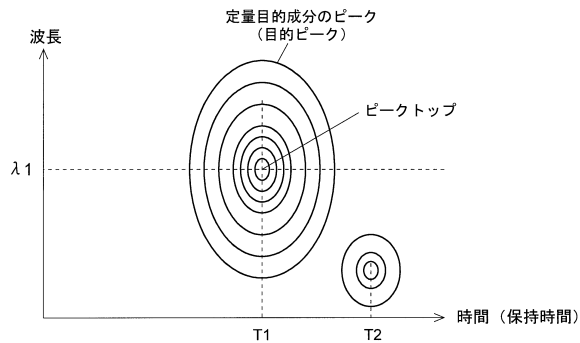
【図 1】



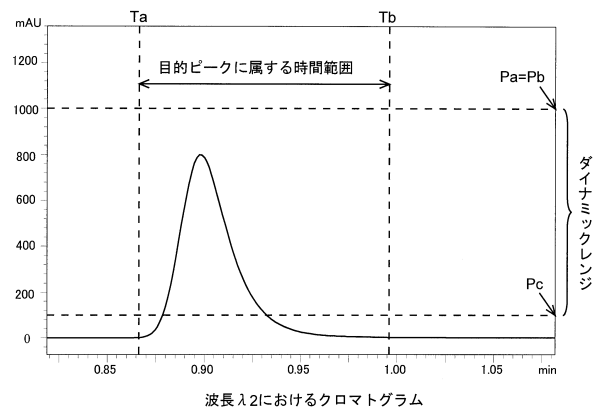
【図 2】



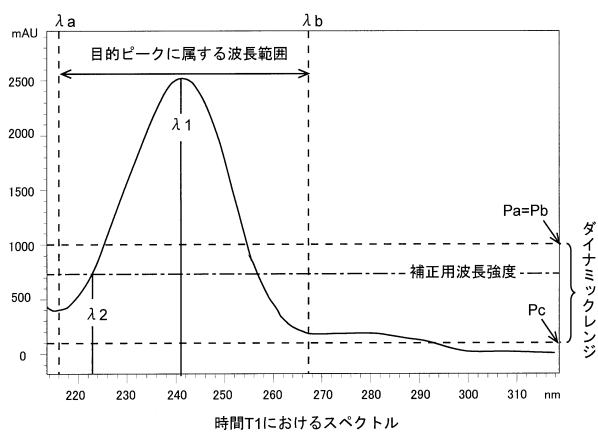
【図 3】



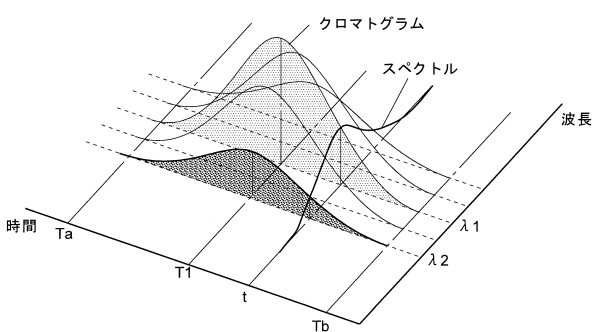
【図 5】



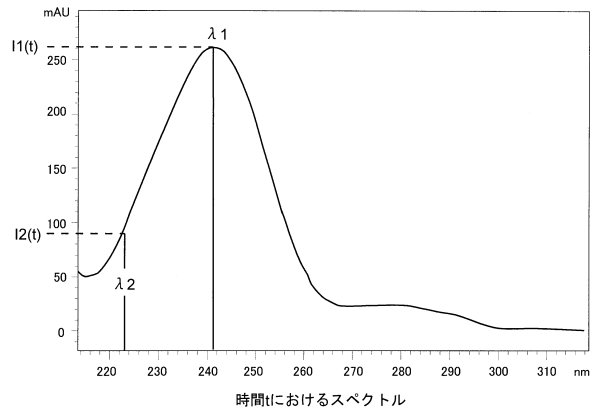
【図 4】



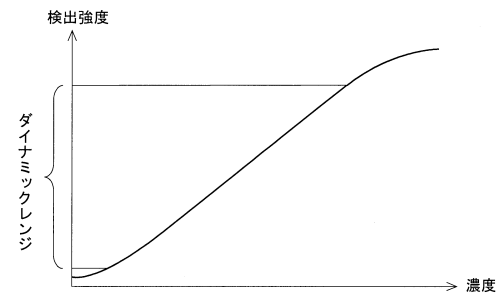
【図 6】



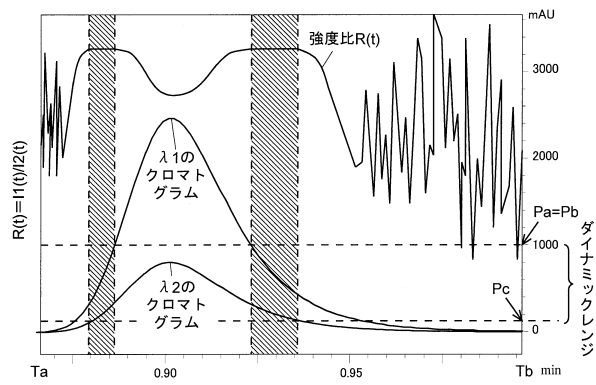
【図 7】



【図 9】



【図 8】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 3 6 5 9 3 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 3 5 5 3 6 6 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 3 2 7 9 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
G 0 1 N 3 0 / 7 4  
G 0 1 N 3 0 / 8 6