

(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
2020年6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/110864 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 27/62 (2006.01) *G01N 30/86* (2006.01)
G01N 30/72 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045487

(22) 国際出願日: 2019年11月20日(20.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-220328 2018年11月26日(26.11.2018) JP

(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).

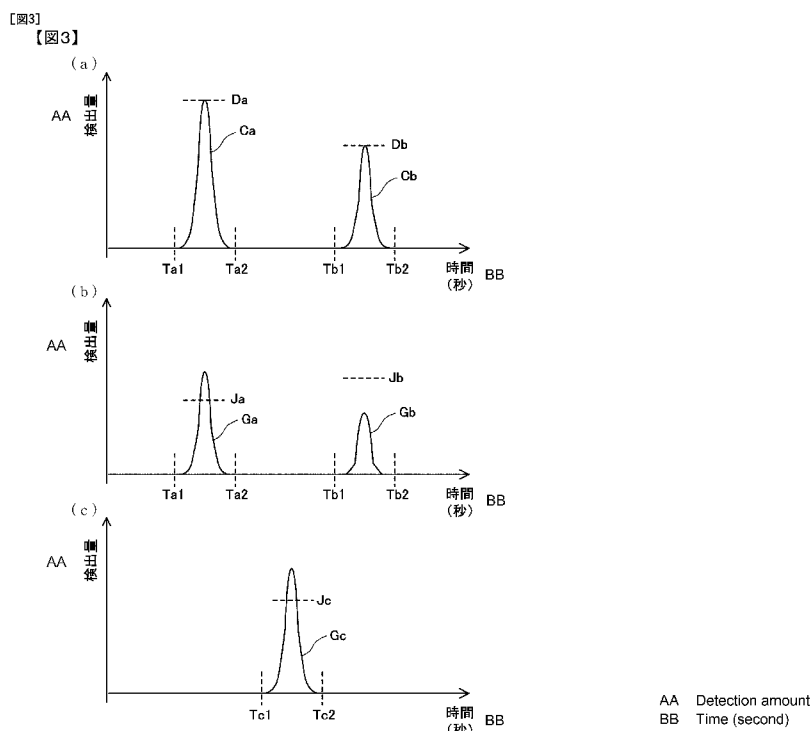
(72) 発明者: 工藤 恭彦(KUDO, Yukihiro); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 杉本 真二(SUGIMOTO, Shinji); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 永井 冬紀, 外(NAGAI, Fuyuki et al.); 〒1080075 東京都港区港南一丁目6番41号 品川クリスタルスクエア 901 永井特許事務所 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: ANALYSIS METHOD AND PROGRAM

(54) 発明の名称: 分析方法およびプログラム



(57) Abstract: This analysis method comprises: analyzing a reference sample containing a predetermined component in a predetermined amount with an analyzer using a chromatograph and obtaining a reference detection value that is a detection value of the predetermined component in the predetermined amount by the analyzer; calculating, on the basis of the reference detection value, a determination reference value that is a determination reference as to whether the concentration of a component to be detected in a sample to be measured is equal to or higher than a reference concentration or is equal

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

to or lower than the reference concentration; and analyzing the sample to be measured with the analyzer, and when a detection value exceeding the determination reference value is detected in a peak detection time zone corresponding to the component to be detected, determining that the component to be detected has been detected.

(57) 要約: 分析方法は、クロマトグラフを用いる分析装置で所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、分析装置による所定量の所定成分の検出値である基準検出値を求めること、基準検出値に基づいて、測定対象試料中の検出対象成分の濃度が基準濃度以上であるか、または基準濃度以下であるかの判断基準である判断基準値を算出すること、分析装置で測定対象試料を分析し、検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において判断基準値を超えた検出値が検出された場合に検出対象成分が検出されたと判断すること、とを備える。

明 細 書

発明の名称：分析方法およびプログラム

技術分野

[0001] 本発明は、分析方法およびプログラムに関する。

背景技術

[0002] 分析試料中に規制物質等が基準濃度以上含まれているかの分析には、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、またはそれらのクロマトグラフと質量分析装置を組み合わせた、いわゆるGC/MSまたはLC/MS分析装置が広く用いられている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2003-057220号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] クロマトグラフにおいては、同量の検出対象成分を分析した場合であっても、測定時のクロマトグラフの状態（経時変化）により、検出対象成分の測定量が変わってしまう恐れがある。

従って、クロマトグラフの状態によっては、例えば規制対象物質が基準量（基準濃度）以上存在することを検出できずに、見逃してしまう恐れがある。

また、ガスクロマトグラフを使用する従来の分析方法では、検出されたピークの同定や切波形処理が不適切である場合に、検出対象成分を高濃度に含む場合であっても、これを検出対象成分と判断できずに、見逃してしてしまう場合がある。

課題を解決するための手段

[0005] 第1の態様による分析方法は、クロマトグラフを用いる分析装置で所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、前記分析装置による前記所定量の前

記所定成分の検出値である基準検出値を求めること、前記基準検出値に基づいて、測定対象試料中の検出対象成分の濃度が基準濃度以上であるか、または基準濃度以下であるかの判断基準である判断基準値を算出すること、前記分析装置で前記測定対象試料を分析し、前記検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において前記判断基準値を超えた検出値が検出された場合に、前記検出対象成分が検出されたと判断すること、とを備える。

第2の態様によるプログラムは、クロマトグラフを用いる分析装置をコンピュータで制御して、所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、前記分析装置による前記所定量の前記所定成分の検出値である基準検出値を求め、前記基準検出値に基づいて、測定対象試料中に検出対象成分が基準濃度以上存在するか否かの判断基準である判断基準値を算出し、前記分析装置で前記測定対象試料を分析し、前記検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において前記判断基準値を超えた検出値が検出された場合に、前記検出対象成分が検出されたと判断する、処理を行わせる。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、クロマトグラフの経時変化を補正して検出対象成分が基準量（たとえば基準濃度）以上存在するか否かを正確に判断することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、一実施形態の分析方法による分析を行うための、分析装置の一例を示す図。

[図2]図2は、一実施形態の分析方法の処理の流れを示すフローチャートを示す図。

[図3]図3は、基準試料の分析結果、基準検出値、判断基準値、および測定対象試料の分析結果の概要を示す図であり、図3（a）は基準試料の分析結果および基準検出値の概要を示す図、図3（b）および図3（c）は判断基準値および測定対象試料の分析結果の概要を示す図。

[図4]図4は、基準検出値の決定方法の変形例を示す図。

発明を実施するための形態

[0008] (分析方法の第1実施形態)

図1は、第1実施形態の分析方法による分析を行うための分析装置100の一例を示す図である。分析装置100は、クロマトグラフ10、および質量分析部40と、これらを制御する制御部20とを備えている。

クロマトグラフ10は、一例としてガスクロマトグラフであり、分離用のカラム14と、そのカラム14を内装するカラムオーブン15と、カラム14の入口に設けられた試料注入部11および試料気化室12とを含む。さらに、カラム14の出口に設けられた分岐弁16と、FID検出器等の検出器17と、これら各部を制御するGC制御部18とを含む。

[0009] 質量分析部40は、一例として四重極型の質量分析装置であり、イオンを m/z に応じて分離する四重極マスフィルタ45と、イオン検出器46とを含む。質量分析部40は、さらに、分岐弁16から輸送管19を介して試料ガスの供給を受ける試料導入部41、イオン化部42、イオン光学系44、およびこれら各部を制御するMS制御部49とを含む。イオン化部42、イオン光学系44、および四重極マスフィルタ45は、真空容器47内に格納され、真空容器47は真空ポンプ48により減圧される。

イオン化部42は、例示したフィラメント43からの電子(e^-)によりイオン化を行う電子イオン化装置に限らず、他の方式のイオン化装置を用いることもできる。

[0010] 制御部20は、ネットワークケーブルNWを介して、クロマトグラフ10および質量分析部40を制御すると共に、クロマトグラフ10および質量分析部40から測定データを取得し、取得したデータを解析及び処理する。

[0011] 制御部20は、中央演算処理装置であるCPU (Central Processing Unit) 22にメモリ23、LCD (Liquid Crystal Display) 等から成る表示装置(表示部)24、キーボードやマウス等から成る入力部25、ハードディスクやSSD (Solid State Drive) 等の大容量記憶装置から成る記憶部30を備えている。

記憶部 30 には、OS (Operating System) 35、クロマトグラフ 10 および質量分析部 40 を制御し測定されたデータを処理する制御プログラム 31、化合物ライブラリ 32、設定記憶部 33、及び測定データ記憶部 34 が設けられている。

[0012] 化合物ライブラリ 32 には、様々な化合物の分析に必要な情報として、化合物の名称等の識別情報、構造式、各種カラムに対する保持時間、マススペクトルなどが収録されている。制御部 20 は、更に、外部装置との直接的な接続や、外部装置等との LAN (Local Area Network) などのネットワークを介した接続を司るためのインターフェース (I/F) 21 を備えている。そして制御部 20 は、I/F 21 によりネットワークケーブル NW を介して GC 制御部 18 および MS 制御部 49 に接続されている。

[0013] CPU 22、メモリ 23、記憶部 30、およびインターフェース 21 は、コンピュータを構成している。メモリ 23 は、制御プログラム 31 により制御された CPU 22 を通じて、後述する各種の情報を記憶する。

制御プログラム 31 は、CPU 22 を含む制御部 20 を制御して、ネットワークケーブル NW を介して外部のサーバ 29 に分析データを送信して保存させることができる。

[0014] 図 2 は、CPU 22 が制御プログラム 31 にしたがって、制御部 20 を制御して第 1 実施形態の分析方法を実行する際のフローチャートを示す。以下、図 2 に示したフローチャートに沿って、第 1 実施形態の分析方法について説明する。

なお、制御プログラム 31 により制御部 20 に含まれる CPU 22 が各部を制御するが、以下の各ステップでの説明では実行主体である CPU 22 は省略する。

[0015] (分析装置の較正)

ステップ S101 において、制御部 20 は、表示部 24 に、ユーザがクロマトグラフ 10 の試料注入部 11 に基準試料を注入することを促すメッセージを表示させる。ユーザが試料注入部 11 への基準試料の注入を行い、かつ

基準試料の注入を行った旨の情報を入力部 25 に入力すると、ステップ S 102 において制御プログラム 31 は試料が注入されたと判断して、ステップ S 103 に進む。

[0016] 基準試料とは、1 種類以上の既知の所定成分をそれぞれ既知の所定量含有する試料であり、ステップ S 103 において分析装置 100 が基準試料の分析を行うことにより、所定量の所定成分ごとに対する分析装置 100 の検出感度を確認（校正）することができる。

所定成分を既知の所定量含有する試料とは、例えば、所定成分が既知の濃度で含まれる試料を既知の量だけ採取した試料であり、所定量は、量（質量または体積）に濃度（質量濃度または体積濃度）を掛け合わせるにより求まる。

[0017] ステップ S 103 において、クロマトグラフ 10 の試料注入部 11 に注入された基準試料は、試料気化室 12 で気化され、キャリアガスとともに、カラム 14 内を移動する。そして、基準試料は、カラム 14 により成分毎に時間的に分離され、所定の保持時間の経過後に分岐弁 16 に至る。そして、第 1 実施形態においては、基準試料は分岐弁 16 から検出器 17 に至り検出器 17 で検出される。検出器 17 で検出された検出量は GC 制御部 18 に送られ、さらに制御部 20 に送られる。

[0018] 図 3（a）は、ステップ S 103 における基準試料の分析結果の一例のグラフを示す図である。グラフの横軸は、クロマトグラフ 10 の試料注入部 11 に基準試料を注入してから（または、カラムオープン 15 の加熱を開始してから）の経過時間（秒）を表し、グラフの縦軸は、検出器 17 による検出量を表している。

図 3（a）に示した例においては、基準試料には、既知の 2 つの成分（成分 A、成分 B）が含まれており、図 3（a）の検出結果には、成分 A に対応する検出ピーク曲線 C a と、成分 B に対応する検出ピーク曲線 C b とが表れている。

[0019] ステップ S 104 において、制御部 20 は、検出ピーク曲線 C a、および

検出ピーク曲線C bのピーク高さ値を算出させ、これをそれぞれ成分Aに対する基準検出値D a、および成分Bに対する基準検出値D bとして、記憶させる。

換言すると、基準検出値D a、および基準検出値D bは、クロマトグラフ10にそれぞれ既知の量の成分Aおよび成分Bが注入された際に検出器17で検出される検出量のピーク高さ値である。従って、今後、未知の量の成分Aを含む試料を分析する場合には、検出器17で検出される検出量のピーク高さ値の基準検出値D aに対する比率、および基準検出値D aを決定した際の成分Aの量から、分析した試料中の成分Aの量が正確に算出できることになる。これは、成分Bについても同様である。

[0020] 成分A、Bと検出ピーク曲線C a、C bとの同定は、各ピーク曲線が出現する経過時間に基づいて行なう。図3に破線で示した時間T a 1は、成分Aの検出ピーク曲線C aの出現開始が予想される時刻である、成分Aのピーク検出開始予測時間T a 1を表す。また、破線で示した時間T a 2は、成分Aの検出ピーク曲線C aの出現終了が予想される時刻である、成分Aのピーク検出終了予測時間T a 2を表す。成分Aのピーク検出開始予測時間T a 1およびピーク検出終了予測時間T a 2は、成分Aの保持時間（ピークが最大値となる経過時間）に対して、それぞれ所定の時間差だけ前および後の時間であり、この時間差は、例えばユーザが指定する。成分Bのピーク検出開始予測時間T b 1、ピーク検出終了予測時間T b 2についても、成分Aの各時間と同様に決定すればよい。

成分Aのピーク検出開始予測時間T a 1、ピーク検出終了予測時間T a 2、および成分Bのピーク検出開始予測時間T b 1、ピーク検出終了予測時間T b 2は、例えばステップS 101においてユーザが入力部25に予め入力しておくことが好ましい。あるいは、ステップS 101において、ユーザは各成分の保持時間と上述の時間差を入力し、制御部20が、保持時間と時間差からピーク検出開始予測時間およびピーク検出終了予測時間を算出するようにしても良い。あるいは、ユーザは入力部25に成分A、および成分Bの

名称等の識別情報を入力し、制御部 20 が化合物ライブラリ 32 から成分 A、および成分 B に対するピーク検出開始予測時間およびピーク検出終了予測時間を読み出しても良い。本明細書では、ピーク検出開始予測時間 T a 1、T b 1 とピーク検出終了予測時間 T a 2、T b 2 のそれぞれの間の時間帯を、ピーク検出時間帯 T a、T b と呼ぶ。

[0021] なお、基準試料には、成分 A または成分 B のうち的一方の成分のみを含むものであっても良く、この場合には検出ピーク曲線も 1 つになるので、検出ピーク曲線の同定は不要である。

基準試料には、3 種類以上の既知の所定成分を含んでいてもよい。

分析工程は、ステップ S 104 において、基準検出値 D a および基準検出値 D b が算出され記憶されると、ステップ S 105 に進む。この際にステップ S 104 において、制御プログラム 31 は制御部 20 に対して、基準試料の分析を行った日時等の時間情報を、記憶部 30 内の測定データ記憶部 34 あるいはメモリ 23 に記憶させる。この時間情報は、日時に限られるものではなく、分析装置 100 の稼働後の経過時間や、分析装置 100 のメンテナンスからの経過時間等であってもよい。

[0022] (前回の較正からの経過時間の確認)

ステップ S 105 では、制御プログラム 31 は制御部 20 に、ステップ S 104 において記憶部 30 内の測定データ記憶部 34 あるいはメモリ 23 に記憶させた上述の時間情報に基づいて、ステップ S 101 からステップ S 104 における基準試料の分析から、所定時間以上経過しているか否かを判断させる。

そして、所定時間以上経過している場合には、ステップ S 101 に戻り、制御部 20 は、再度、基準試料の分析および基準検出値 D a、D b の算出を行わせる。

所定時間以上経過しない場合には、ステップ S 106 に進む。

[0023] ステップ S 106 において、制御部 20 は、表示部 24 に、測定対象の試料を分析するかの入力を促すメッセージを表示させる。

ユーザが、分析する旨（Y e s）の入力を行うと、ステップS 1 0 7に進む。

一方、ユーザが、分析する旨（Y e s）の入力を行わない場合には、ステップS 1 0 5に戻る。

[0024] （判断基準値の算出）

ステップS 1 0 7において制御部2 0は、測定対象試料に含まれることが想定される成分が、実際に測定対象試料に含まれているか否かの判断基準である判断基準値を算出する。

判断基準値は、例えば、法律等で定められた環境基準等に基づいて決定する。

例えば、成分Aの環境基準が S_a [g/L]、測定する対象試料の体積が V [L]、ステップS 1 0 4で基準検出値 D_a を算出した際の成分Aの質量が M_a [g]である場合、判断基準値 J_a は、

$$J_a = D_a \times (S_a \times V) / M_a \quad \cdots (1)$$

で表される。

[0025] 成分Bについても同様に、成分Bの環境基準が S_b [g/L]、ステップS 1 0 4で基準検出値 D_b を算出した際の成分Bの質量が M_b [g]である場合、判断基準値 J_b は、

$$J_b = D_b \times (S_b \times V) / M_b \quad \cdots (2)$$

で表される。なお、測定する対象試料の体積 V [L]は、成分Aと成分Bで共通である。

なお、判断基準値 J_a および J_b の算出は、上記のように環境基準 S_a 、 S_b の値そのものに基づいて行う必要はなく、環境基準 S_a 、 S_b よりも厳しい値（小さい値）に基づいて算出しても良い。

[0026] 判断基準値 J_a および J_b の算出に際し、測定する対象試料の体積 V 、および成分A、Bの環境基準 S_a 、 S_b は、ユーザが入力部2 5に入力しても良い。なお、測定する対象試料の体積を常に一定量に設定する場合には、ユーザによる体積 V の入力は省略することができる。また、成分A、Bの環境

基準 S_a 、 S_b については、制御プログラム 31 が制御部 20 を制御して、既に入力されている成分 A および成分 B の識別情報に基づいて化合物ライブラリ 32 から読み出すこともできる。

なお、測定する対象試料が固体である場合には、上述の体積 V に代えて、対象試料の質量 M_v [g] を使用し、環境基準についても単位質量あたりの含有質量である S_m [g/g] を使用して、上述の判断基準値 J_a 、 J_b を算出する。具体的には、式 (1) および式 (2) の S_a 、 S 、 V に代えて、 M_v [g] および S_m [g/g] を用いて、判断基準値 J_a 、 J_b を算出する。

ステップ S107 で判断基準値を算出した後、ステップ S108 に進む。

[0027] (測定対象試料の分析)

ステップ S108 において、制御部 20 は、表示部 24 に、ユーザがクロマトグラフ 10 の試料注入部 11 に測定対象試料を注入することを促すメッセージを表示させる。ユーザが試料注入部 11 への測定対象試料の注入を行い、かつ測定対象試料の注入を行った旨の情報を入力部 25 に入力すると、ステップ S109 において制御プログラム 31 は試料が注入されたと判断して、ステップ S110 に進む。

ステップ S110 における測定対象試料の分析の工程は、上述のステップ S103 における基準試料の分析の工程と同様であるので、説明を省略する。

[0028] 図 3 (b) は、ステップ S110 における測定対象試料の分析結果の一例のグラフを示す図である。グラフの横軸、縦軸は、上述の図 3 (a) と同様である。

図 3 (b) の例においては、測定対象試料にも、検出すべき対象成分（検出対象成分）として、上述の基準試料に含まれていた成分 A および成分 B が含まれている。

ステップ S111 において、制御部 20 は制御プログラム 31 の指示のもとで、検出対象成分である成分 A の基準検出値としての検出ピーク曲線 G_a のピーク高さ値、および検出対象成分である成分 B の基準検出値としての検

出ピーク曲線G bのピーク高さ値を算出する。

そして、ステップS 1 1 2において、制御部2 0は制御プログラム3 1の指示のもとで、検出ピーク曲線G aのピーク高さ値が上述の判断基準値J aより大きいかなんかを判断する。

[0029] 検出ピーク曲線G a、M bが複数ある場合には、どのピークが成分Aまたは成分Bに対応するピークであるかの同定は、前述のピーク検出時間帯に基づいて行う。すなわち、検出ピーク曲線G aが、成分Aのピーク検出開始予測時間T a 1からピーク検出終了予測時間T a 2までの間に、すなわち成分Aのピーク検出時間帯T aの中に、あるいはその近傍にあれば、検出ピーク曲線G aは、成分Aのピークであると判断する。成分Bについても同様である。

[0030] 図3（b）に示すとおり、検出ピーク曲線G aのピーク高さ値は判断基準値J aより大きいため、ステップS 1 1 3に進み、測定対象試料から成分Aが検出されたことを出力する。一方、検出ピーク曲線G aのピーク高さ値が判断基準値J aより小さい場合には、ステップS 1 1 4に進み、測定対象試料から成分Aが非検出であったことを出力する。これらの場合の出力先は、表示部2 4、メモリ2 3、測定データ記憶部3 4、あるいは外部のサーバ2 9のいずれかの1つ以上である。

[0031] なお、本例では2種類の検出対象成分（成分A、成分B）について検出を行うため、上述のステップS 1 1 2からステップS 1 1 4は、成分Aおよび成分Bに対して繰り返して行われることが好ましい。図3（b）に示すとおり、検出ピーク曲線G bのピーク高さ値は判断基準値J bより小さいため、成分Bについては、ステップS 1 1 2からステップS 1 1 4に進み、測定対象試料から成分Bが非検出であったことが出力される。

[0032] ステップS 1 1 3およびステップS 1 1 4が終了した後は、ステップS 1 1 5に進み、制御部2 0は、表示部2 4に、分析を継続するか否かの入力をユーザに促すメッセージを表示させる。

ユーザがY e s（分析する旨）の入力を行った場合には、ステップS 1 0

5に移動して、制御部20は各部に指示を出力して測定対象試料の分析を繰り返す。

一方、ユーザがN o（分析しない旨）の入力を行った場合には、処理を終了する。

[0033] 上述の第1実施形態において、ステップS105の所定時間は、要求される分析（検出）の精度によって異なる。より高精度な検出を行うためには、分析装置100の経時変化を最小に抑えるために、所定時間を数時間程度の時間とする必要がある。一方、ある程度の経時変化を許容するのであれば、1ヵ月程度、あるいは分析装置100の定期メンテナンスの周期程度としても良い。経時変化とは、装置の汚染、経年劣化、装置起動からの経過時間の違いによる装置の安定状態の変化、装置校正状態の違い等をいう。

[0034] また、ステップS105においては、基準試料の分析後の経過時間によって判断するだけでなく、その時点の時刻と曜日または日付に基づいて、あるいは、時刻と曜日または日付と、経過時間との双方に基づく判断を行なわせても良い。

一例として、毎日所定時刻においてY e sと判断させることもでき、あるいは、毎月の所定日または所定の曜日の所定時刻においてY e sと判断させることもできる。この場合において、所定時刻であっても、その所定時間以内に基準試料の分析を行っていればN oと判断させることもできる。

[0035] （分析方法の変形例）

以上の第1実施形態においては、成分Aと成分Bが含まれる基準試料を用いて分析（校正）を行い、成分Aと成分Bが含まれることが予想される測定対象試料の分析を行っている。一方、本変形例は、校正に使用した成分以外の検出対象成分に対して、分析装置100の経時変化を補正した高精度の分析を行うものである。本変形例の構成は多くの部分が上述の第1実施形態と共通するため、以下では、第1実施形態と共通する部分についての説明は適宜省略する。

[0036] 図3（c）は、基準試料に含まれている成分Aと成分B以外の成分Cが含

まれている測定対象試料に対する分析結果の一例のグラフを示す図である。グラフの横軸、縦軸は、上述の図3（a）と同様である。図3（c）には、横軸上の成分Cのピーク検出時間帯 $T_c \sim$ （ピーク検出開始予測時間 T_{c1} とピーク検出終了予測時間 T_{c2} の間）に相当する位置に、成分Cの検出ピーク曲線 G_c が示されている。なお、成分Cのピーク検出開始予測時間 T_{c1} 、ピーク検出終了予測時間 T_{c2} についても、上述の成分Aのピーク検出開始予測時間 T_{a1} 、ピーク検出終了予測時間 T_{a2} と同様に決定したものである。

[0037] 図3（c）中の破線 J_c は、成分Cが測定対象試料に含まれているか否かの判断の基準となる判断基準値 J_c である。本変形例においては、判断基準値 J_c を、成分A、成分B、成分Cの、分析装置100に対する相対レスポンスファクタ R_a 、 R_b 、 R_c を用いて算出する。相対レスポンスファクタは、一定量の各成分を分析装置100で分析した際の検出量の相対値を表すものである。従って、成分CについてはステップS101～S104での基準試料の分析（較正）を行うことなく、成分Aまたは成分Bでの較正の結果に基づいて、分析装置100の経時変化を補正することができる。

[0038] 一例として、成分Cの判断基準値 J_c は、上述の測定対象試料の体積 V [L]、較正時の成分Aの質量 M_a [g]、成分Bの質量 M_b [g]、成分Aの基準検出値 D_a 、成分Bの基準検出値 D_b 、および成分Cの環境基準 S_c [g/L]を用いて、式（3）または式（4）により決定する。

$$J_c = D_a \times (S_c \times V) \times (R_c / R_a) / M_a \quad \dots (3)$$

$$J_c = D_b \times (S_c \times V) \times (R_c / R_b) / M_b \quad \dots (4)$$

成分Cについても、判断基準値 J_c の算出は、上記のように環境基準 S_c の値そのものに基づいて行う必要はなく、環境基準 S_c よりも厳しい値（小さい値）に基づいて算出しても良い。

なお、測定する対象試料が固体である場合には、上述の式（1）、式（2

）での場合と同様に、式（３）および式（４）の、 $V[L]$ 、 $S_c[g/L]$ に代えて、対象試料の質量 $M_v[g]$ 、単位質量あたりの含有質量で表した環境基準 $S_m[g/g]$ を用いて、判断基準値 J_c を算出する。

[0039] 本変形例においては、図２に示したフローチャート中のステップ S_{107} において、制御部は表示部２４に対して、成分 C の識別情報、ピーク検出時間帯 T_c および環境基準 S_c の値の入力をユーザに促す表示を行わせ、この警告表示に応じてユーザがそれらの値を入力部２５に入力することができる。あるいは、ユーザが、成分 C の識別情報を入力部２５に入力すると、制御プログラム３１が制御部２０に指令して、化合物ライブラリ３２から成分 C のピーク検出時間帯 T_c 、および環境基準 S_c の値を読み出させることもできる。

[0040] 本変形例においても、ステップ S_{112} において、検出ピーク曲線 G_c のピーク高さ値が判断基準値 J_c より大きいかな否かを判断し、大きい場合にはステップ S_{113} に進み、大きくない場合にはステップ S_{114} に進む。

なお、以上の説明では、本変形例における測定対象試料には、成分 C のみが含まれているものとして説明したが、測定対象試料には、成分 C 以外にも１つ以上の検出対象成分が含まれていても良い。その場合、各検出対象成分のピーク検出時間帯や環境基準についても、上述の成分 C での値と同様に、ユーザが入力部に入力するか、ユーザが入力した識別情報に基づいて、制御部２０が化合物ライブラリ３２内に格納されている情報を読み出す。

[0041] また、本変形例における測定対象試料には、ステップ S_{101} から S_{104} で校正した際の成分 A または成分 B が含まれていても良く、その場合、成分 A または成分 B に対する判断基準値 J_a 、 J_b は、上述の第１実施形態で述べた方法で決定すればよい。

[0042] 以上の、第１実施形態および変形例のいずれにおいても、所定の成分の基準検出値 D_a 、 D_b は、上述のピーク高さ値の代わりに、いわゆる面積値（積分値）を使用してもよい。面積値とは、図３（ａ）の検出ピーク曲線 C_a のような検出ピーク曲線に対して、その検出量をピーク検出時間帯 T_a の範

囲（ T_{a1} から T_{a2} の範囲）で積分したものである。

この場合には、判断基準値 J_a 、 J_b 、 J_c も、面積値を使用した基準検出値 D_a 、 D_b により算出されるとともに、測定対象試料中の検出対象成分の検出量についても、ピーク高さ値ではなく面積値を使用して、判断基準値 J_a 、 J_b 、 J_c との比較を行う。

[0043] 検出ピーク曲線の基準検出値として面積値を採用することにより、検出量の信号に含まれるノイズ成分の影響を受けにくい、より正確な判断を行うことができる。

一方、検出ピーク曲線の基準検出値としてピーク高さ値を採用することにより、よりシンプルな処理系を使用して基準検出値を算出することができる。

また、上述の式（１）から式（４）等では、各成分の質量 M_a 、 M_b を用いて、判断基準値 J_a 、 J_b 、 J_c の算出を行うとしたが、質量に限らず、モル数を用いて算出を行うこともできる。

[0044] また、基準試料の分析時に、基準試料中の成分 A または成分 B が実際に検出される経過時間が、入力等され記憶されていたピーク検出時間帯と異なった場合には、実際に検出されたピークから実測されたピーク検出時間帯を、新たに成分 A または成分 B のピーク検出時間帯 T_a 、 T_b として記憶し直すことが好ましい。分析装置 100 の経時変化等により、保持時間も変動する恐れがあり、これを補正するためである。

ただし、記憶されていたピーク検出時間帯と検出される経過時間が大きく異なる（例えば 10% 以上）場合には、ピーク検出時間帯 T_a 、 T_b として記憶し直すことはせず、制御プログラム 31 は、表示部 24 にエラーメッセージを表示して、ユーザにエラーの可能性を警告することが好ましい。

[0045] なお、図 4 に示したように、検出量の測定値には、バックグラウンド BG が加算されている場合がある。この場合には、検出ピーク曲線 C_{a2} の基準検出値としてピーク高さ値と面積値のいずれを採用する場合であっても、バックグラウンド BG を除去して基準検出値の算出を行うことが望ましい。

[0046] 一例として、図4に示すように、バックグラウンドBGが時間とともに増大する場合には、検出ピーク曲線Ca2の位置（時間）において、バックグラウンドBGを内挿した関数BGaに基づいて、基準検出値の算出を行う。

ピーク高さ値を採用する場合には、ピーク高さ値は、検出ピーク曲線Ca2の見かけのピーク高さ値Da2から、その時間における関数BGaの値を引いた、真のピーク高さ値Da3とすればよい。

また、面積値を採用する場合には、検出ピーク曲線Ca2の値から関数BGaの値を引いた値を、ピーク検出時間帯Ta（Ta1からTa2）の間で積分した値を、検出ピーク曲線Ca2の面積値とすればよい。

以上の、第1実施形態および変形例のいずれにおいても、クロマトグラフ10は、上述のガスクロマトグラフに限らず、液体クロマトグラフであってもよい。

[0047]（第1実施形態および変形例の効果）

（1）以上の第1実施形態および変形例の分析方法は、クロマトグラフを用いる分析装置100で所定成分A、Bを所定量Ma、Mb含有する基準試料を分析し、分析装置100による所定量Ma、Mbの所定成分A、Bの検出値である基準検出値Da、Dbを求めること、基準検出値Da、Dbに基づいて、測定対象試料中の検出対象成分A、B、Cの濃度が基準濃度以上であるか、または基準濃度以下であるかの判断基準である判断基準値Ja、Jb、Jcを算出すること、分析装置100で測定対象試料を分析し、検出対象成分A、B、Cに対応するピーク検出時間帯Ta、Tb、Tcにおいて判断基準値Ja、Jb、Jcを超えた検出値が検出された場合に、検出対象成分A、B、Cが検出されたと判断すること、とを備える構成を有している。

この構成により、基準試料の分析により分析装置100の較正を行ない、分析装置100の経時変化を補正することができるので、検出対象成分A、B、Cが基準量（基準濃度）以上存在するか否かを正確に判断することができる。

[0048] なお、ガスクロマトグラフを使用する従来の分析方法では、検出されたピ

ークの同定や波形処理が不適切である場合に、検出対象成分を高濃度に含む場合であっても、これを検出対象成分と判断できずに、見逃してしてしまう場合があった。

一方、第1実施形態および変形例の分析方法では、ピーク検出時間帯において検出対象成分が基準濃度以上か、または基準濃度以下であるかに基づいて、検出対象成分が検出されたか、検出されなかったかを判断する。従って、第1実施形態および変形例の分析方法では、ピーク同定の処理や波形処理にかかわらず、検出対象成分の検出または非検出を判断することができる。

[0049] (2) 検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において、検出対象成分が検出されたこと、または検出対象成分が検出されなかったことを出力することにより、検出対象成分が検出されたことのみでなく、検出対象成分が検出されなかったことも、明確にすることができる。

(3) 基準試料には複数の所定成分A、Bが含まれるとともに、検出対象成分A、Bを、複数の所定成分の中の1つと同じ物質とすることにより、測定対象試料中の検出対象成分A、Bと同じ成分を使用しての較正を行うことができ、より正確な判断を行うことができる。

[0050] (4) 検出対象成分Cは、基準試料に含まれる所定成分A、Bとは異なる物質であり、判断基準値 J_c は、所定成分A、Bの基準検出値 D_a 、 D_b と、検出対象成分Cの基準濃度と、所定成分A、Bと検出対象成分Cとの相対レスポンスファクタ R_a 、 R_b 、 R_c とに基づいて算出されとすることにより、較正時に使用した基準試料に含まれる所定成分A、Bとは異なる成分Cに対しても、分析装置100の経時変化が補正された正確な判断を行うことができる。

(5) 基準試料の分析を行った時刻に関する時間情報を記憶装置に記憶することで、以降の分析において、基準試料の分析すなわち較正を行った時間に関する情報を、使用することができる。

(6) 記憶装置に記憶された時間情報に基づいて、基準試料の分析から所定時間以上経過したか否かを判断することにより、所定時間以上経過している

場合には、再度基準試料の分析を行うことで、測定対象試料の分析の精度を一層向上させることができる。

[0051] (分析方法の第2実施形態)

以上の第1実施形態および変形例の分析方法では、基準試料の分析および測定対象試料の分析は、クロマトグラフ10の検出器17により得られる検出量に基づいて行うものとした。一方、以下で説明する第2実施形態の分析方法では、質量分析部40のイオン検出器46により得られる検出量に基づいて基準試料の分析および測定対象試料の分析を行う。すなわち、イオン検出器46で検出された検出量はMS制御部49に送られ、さらに制御部20に送られる。

第2実施形態のそれ以外の構成については、上述の第1実施形態および変形例の分析方法と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0052] 第2実施形態の分析方法では、カラム14から出力される試料が、質量分析部40の試料導入部41に供給されるように、分岐弁16を設定する。試料導入部41に供給された試料は、上述のようにイオン化部42でイオン化され、イオン光学系44を経てイオンを m/z に応じて分離する四重極マスフィルタ45に至る。そして、四重極マスフィルタ45により所定の m/z を持つイオンのみが選択的に透過され、イオン検出器46により検出される。

[0053] 制御プログラム31にしたがってCPU22は、ステップS103の基準試料の分析、およびステップS103の測定対象試料の分析に際し、検出対象成分A、B、Cに対応する m/z のイオンが選択的に検出されるように、MS制御部49を介して質量分析部40を制御する。具体的には、各検出対象成分A、B、Cの各ピーク検出時間帯 T_a 、 T_b 、 T_c において、四重極マスフィルタ45が、検出対象成分A、B、Cに対応する m/z のイオンを選択的に透過するように、四重極マスフィルタ45に印加するRF電圧の条件を設定する。

検出対象成分A、B、Cに対応するイオンは、各成分に対する、いわゆる

定量イオンまたは確認イオンであってもよい。

[0054] (第2実施形態の分析方法の効果)

(7) 第2実施形態の分析方法は、第1実施形態の分析方法および変形例の分析方法に加えて、クロマトグラフ10の後段に質量分析部40を備える分析装置100を使用し、質量分析部40が検出する検出信号に基づいて、基準試料の分析、および測定対象試料の分析を行う。

この構成により、所定の m/z (質量電荷比) のみのイオンが選択されて検出された検出量を使用するので、測定対象試料中に検出対象成分A、B、C以外の成分が含まれる場合であっても、より高精度に検出対象成分A、B、Cの検出量を測定することができる。これにより、検出対象成分A、B、Cが基準量 (基準濃度) 以上存在するか否かを、より正確に判断することができる。

[0055] (プログラムの実施形態)

上述のとおり、上記の各実施形態および各変形例において、分析装置100を使用した上記の分析は、上記の機能を実現するためのプログラム (制御プログラム31) をコンピュータ読み取り可能な記録媒体に記録して、この記録媒体に記録されたプログラムをコンピュータシステムに読み込ませ、実行させてもよい。なお、ここでいう「コンピュータシステム」とは、OS (Operating System) や周辺機器のハードウェアを含むものとする。また、「コンピュータ読み取り可能な記録媒体」とは、フレキシブルディスク、光磁気ディスク、光ディスク、メモリカード等の可搬型記録媒体、コンピュータシステムに内蔵されるハードディスク等の記憶装置のことをいう。さらに「コンピュータ読み取り可能な記録媒体」とは、インターネット等のネットワークや電話回線等の通信回線を介してプログラムを送信する場合の通信線のように、短時間の間、動的にプログラムを保持するもの、その場合のサーバやクライアントとなるコンピュータシステム内部の揮発性メモリのように、一定時間プログラムを保持するものを含んでもよい。また上記のプログラムは、前述した制御プログラム31の機能の一部を実現するた

めのものであってもよく、さらに前述した機能をコンピュータシステムにすでに記録されているプログラムとの組み合わせにより実現するものであってもよい。

[0056] また、上述したプログラムは、CD-ROM等の記録媒体やインターネット等のデータ信号を通じて提供することができる。例えば、図1中のCPU22、メモリ23および記憶部30を備える制御部20は、ディスクドライブ26に挿入されたCD-ROMを介してプログラムの提供を受ける。また、制御部20はネットワークケーブルNWとの接続機能を有している。ネットワークに接続されているサーバ29は上記プログラムを提供するサーバコンピュータとしても機能し、記憶部30等の記録媒体にプログラムを転送する。すなわち、プログラムをデータ信号として搬送波により搬送して、ネットワークケーブルNWを介して送信する。このように、プログラムは、記録媒体や搬送波などの種々の形態のコンピュータ読み込み可能なコンピュータプログラム製品として供給できる。

なお、図2に示したフローチャートの各ステップは、必ずしもその全ての実行が必要とされるものではない。

[0057] (プログラムの実施形態の効果)

(8) 実施形態のプログラム31は、クロマトグラフ10を用いる分析装置100を制御部(コンピュータ)20で制御して、所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、分析装置による所定量の所定成分の検出値である基準検出値を求め、基準検出値に基づいて、測定対象試料中に検出対象成分が基準濃度以上存在するか否かの判断基準である判断基準値を算出し、分析装置100で測定対象試料を分析し、検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において判断基準値を超えた検出値が検出された場合に、検出対象成分が検出されたと判断する、処理を行わせる。

この構成により、分析装置100に対して、基準試料の分析により分析装置100の較正を行なわせ、分析装置100の経時変化を補正させることができるので、分析装置100に検出対象成分A、B、Cが基準量(基準濃度

）以上存在するか否かを正確に判断させることができる。

（９）判断基準値を、所定成分の基準検出値と、検出対象成分の基準濃度と、所定成分と検出対象成分との相対レスポンスファクタとに基づいて算出させる構成とすることで、較正時に使用した基準試料に含まれる所定成分 A、B とは異なる成分 C に対しても、分析装置 100 の経時変化が補正された正確な判断を行うことができる。

[0058] 上記では、種々の実施形態および変形例を説明したが、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。また、各実施形態は、それぞれ単独で適用しても良いし、組み合わせて用いても良い。本発明の技術的思想の範囲内で考えられるその他の態様も本発明の範囲内に含まれる。

[0059] 次の優先権基礎出願の開示内容は引用文としてここに組み込まれる。

日本国特願 2018-220328 号（2018 年 11 月 26 日出願）

符号の説明

[0060] 100…分析装置、10…クロマトグラフ、11…試料注入部、14…カラム、16…分岐弁、17…検出器、18…GC 制御部、20…制御部、30…記憶部、31…制御プログラム、40…質量分析部、45…四重極マスフィルタ、46…イオン検出器、49…MS 制御部、Da, Db…基準検出値、Ja, Jb, Jc…判断基準値

請求の範囲

- [請求項1] クロマトグラフを用いる分析装置で所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、前記分析装置による前記所定量の前記所定成分の検出値である基準検出値を求めること、
- 前記基準検出値に基づいて、測定対象試料中の検出対象成分の濃度が基準濃度以上であるか、または基準濃度以下であるかの判断基準である判断基準値を算出すること、
- 前記分析装置で前記測定対象試料を分析し、前記検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において前記判断基準値を超えた検出値が検出された場合に、前記検出対象成分が検出されたと判断すること、とを備える、分析方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の分析方法において、
- 前記検出対象成分に対応するピーク検出時間帯において前記検出対象成分が検出されたこと、または前記検出対象成分が検出されなかったことを出力する、分析方法。
- [請求項3] 請求項1に記載の分析方法において、
- 前記判断基準値の算出は、前記基準検出値に基づいて、数式を使って求める、分析方法。
- [請求項4] 請求項3に記載の分析方法において、
- 前記数式は、前記判断基準値および前記検出対象成分に対する所定の基準濃度に基づいて前記判断基準を算出する数式である、分析方法。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法において、
- 前記基準試料には、複数の前記所定成分が含まれるとともに、
- 前記検出対象成分は、前記複数の前記所定成分の中の1つと同じ物質である、分析方法。
- [請求項6] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法におい

て、

前記検出対象成分は、前記基準試料に含まれる前記所定成分とは異なる物質であり、

前記判断基準値は、前記所定成分の前記基準検出値と、前記検出対象成分の前記基準濃度と、前記所定成分と前記検出対象成分との相対レスポンスファクタとに基づいて算出される、分析方法。

[請求項7] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法において、

前記検出値は、前記分析装置が検出する検出信号のピーク高さ値である、分析方法。

[請求項8] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法において、

前記検出値は、前記分析装置が検出する検出信号を、前記所定成分または前記検出対象成分の前記ピーク検出時間帯に渡って積分した積分値である、分析方法。

[請求項9] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法において、

前記分析装置は前記クロマトグラフの後段に質量分析装置を備え、
前記質量分析装置が検出する検出信号に基づいて、前記基準試料の分析、および前記測定対象試料の分析を行う、分析方法。

[請求項10] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の分析方法において、

前記基準試料の前記分析を行った時刻に関する時間情報を記憶装置に記憶する、分析方法。

[請求項11] 請求項10に記載の分析方法において、

前記記憶装置に記憶された前記時間情報に基づいて、前記基準試料の前記分析から所定時間以上経過したか否かを判断する、分析方法。

[請求項12] クロマトグラフを用いる分析装置をコンピュータで制御して、

所定成分を所定量含有する基準試料を分析し、

前記分析装置による前記所定量の前記所定成分の検出値である基準
検出値を求め、

前記基準検出値に基づいて、測定対象試料中に検出対象成分が基準
濃度以上存在するか否かの判断基準である判断基準値を算出し、

前記分析装置で前記測定対象試料を分析し、前記検出対象成分に対
応するピーク検出時間帯において前記判断基準値を超えた検出値が検
出された場合に、前記検出対象成分が検出されたと判断する、処理を
行わせるためのプログラム。

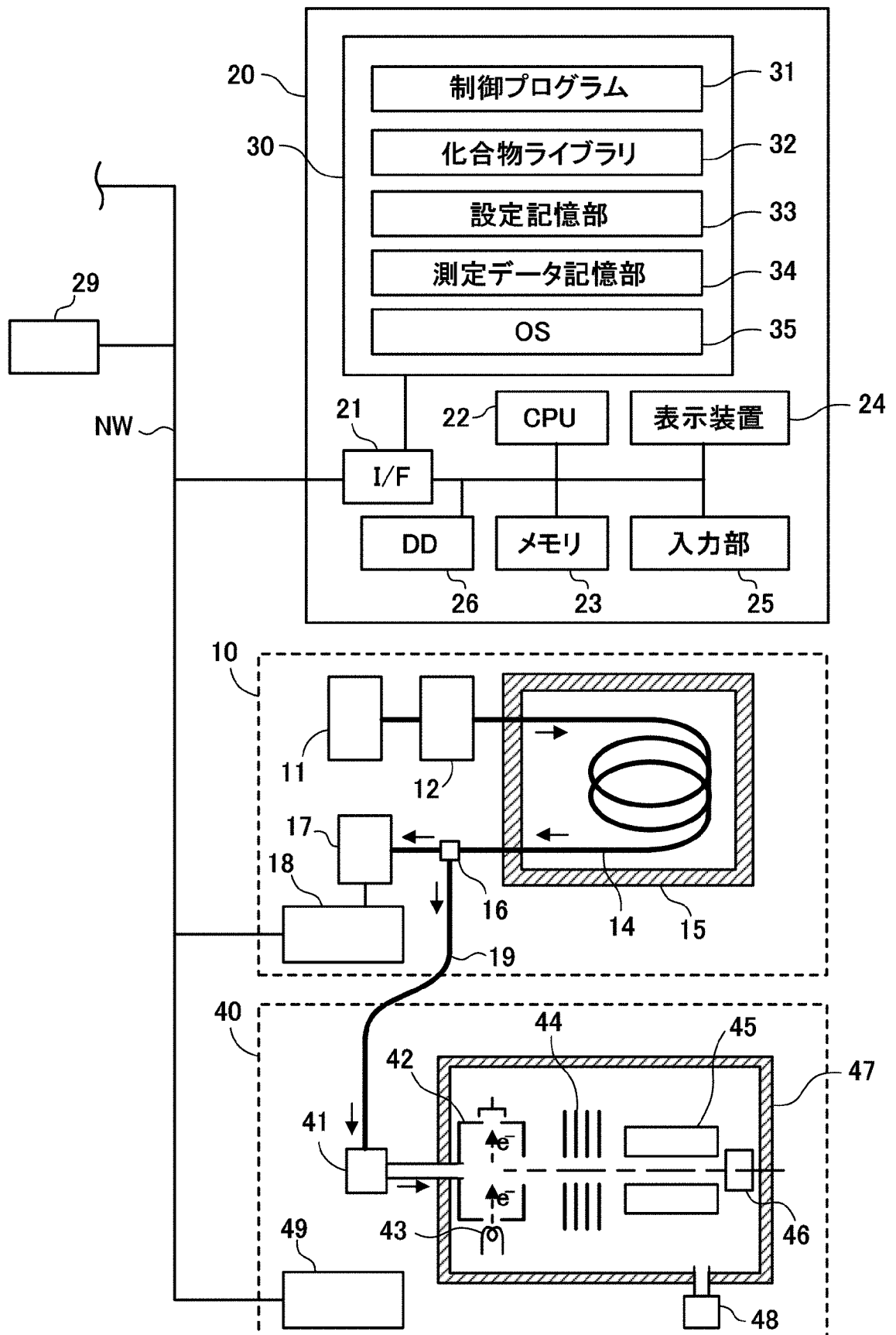
[請求項13]

請求項12に記載のプログラムにおいて、

前記判断基準値を、前記所定成分の前記基準検出値と、前記検出対
象成分の前記基準濃度と、前記所定成分と前記検出対象成分との相対
レスポンスファクタとに基づいて算出させる、プログラム。

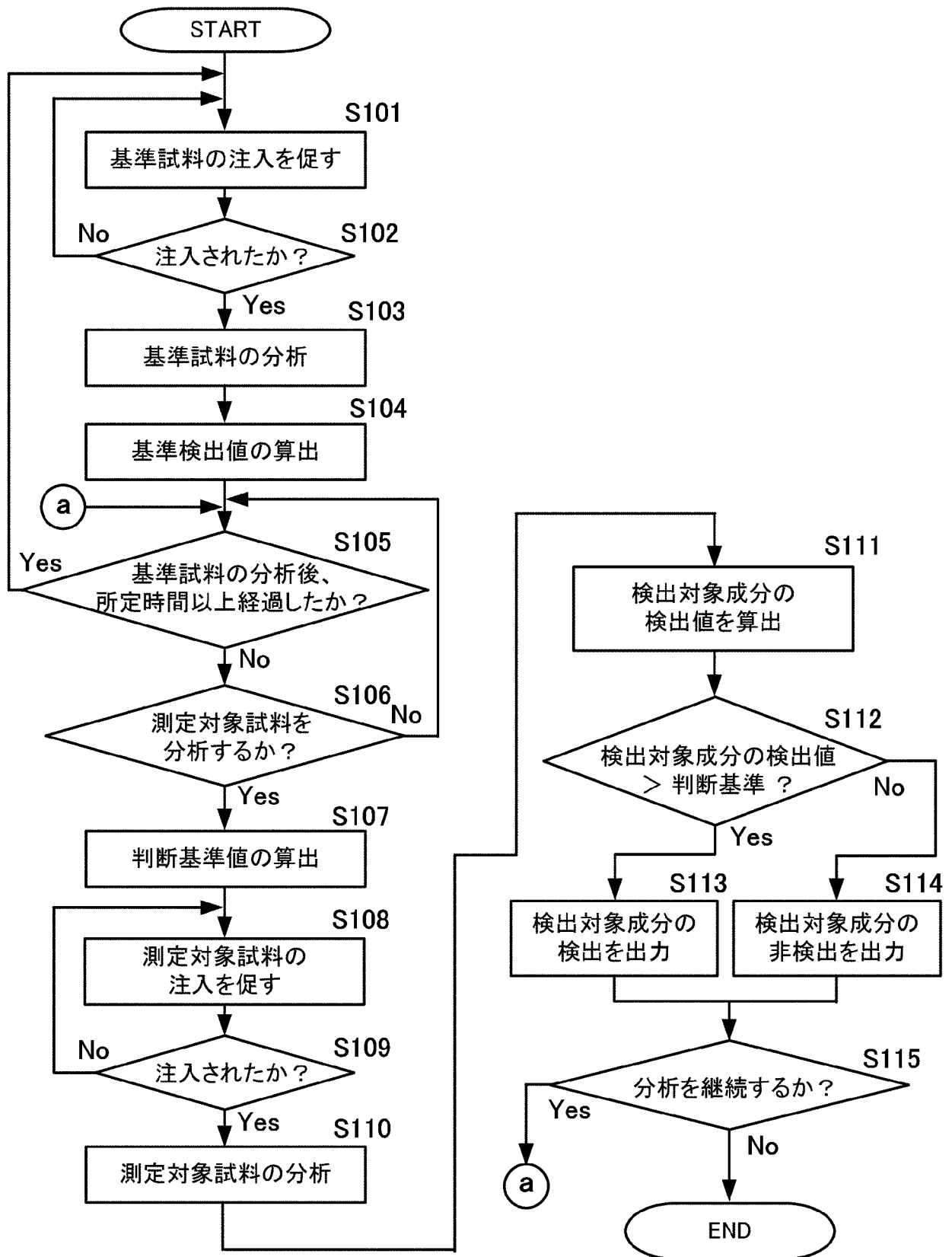
[図1]

【図1】 100



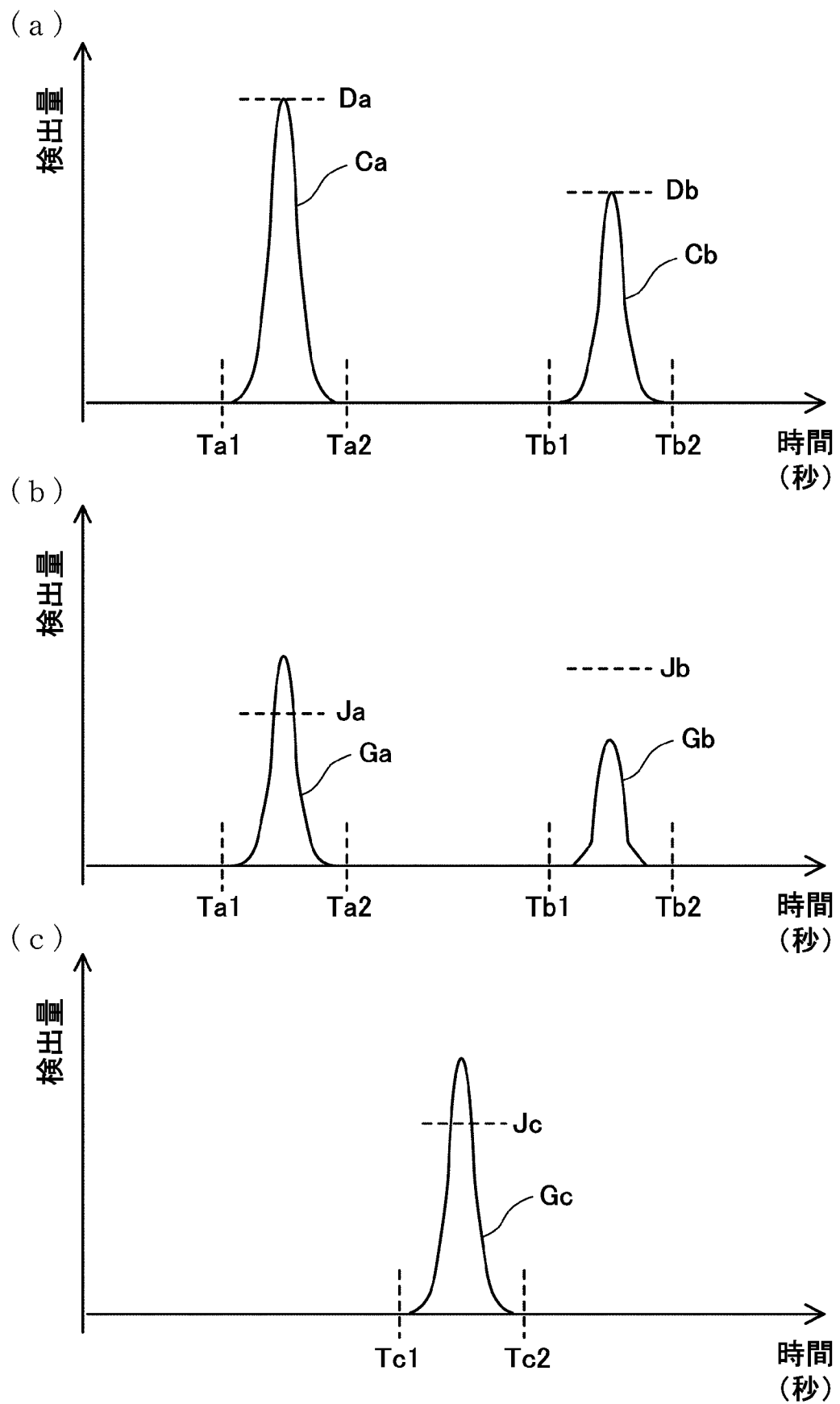
[図2]

【図2】



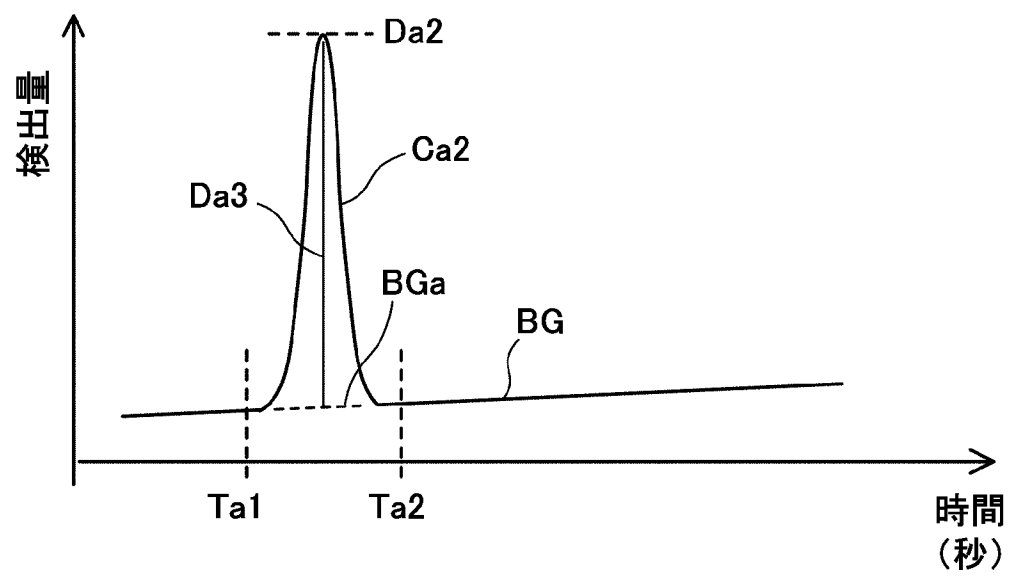
[図3]

【図3】



[図4]

【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/62 (2006.01)i; G01N 30/72 (2006.01)i; G01N 30/86 (2006.01)i
FI: G01N30/86 G; G01N30/72 C; G01N30/72 A; G01N27/62 C; G01N27/62 X

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)

G01N27/62; G01N30/72; G01N30/86

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/221344 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 28.12.2017 (2017-12-28) paragraphs [0002], [0006], [0008]-[0009], [0042]-[0043], [0046], [0049], [0053], [0056], [0057], [0107]	1-13
Y	JP 2008-241517 A (DKK-TOA CORPORATION) 09.10.2008 (2008-10-09) paragraph [0011]	1-13
Y	WO 2008/133325 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 06.11.2008 (2008-11-06) paragraphs [0020], [0025]-[0026], [0032]	1-13
Y	JP 2012-163476 A (PANASONIC CORP.) 30.08.2012 (2012-08-30) paragraph [0020]	1-13
Y	WO 2018/198207 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 01.11.2018 (2018-11-01) paragraphs [0008], [0011]	6, 9, 13
Y	JP 2016-510900 A (DIONEX CORPORATION) 11.04.2016 (2016-04-11) paragraphs [0004], [0033], [0040]	10-11



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February 2020 (05.02.2020)

Date of mailing of the international search report
18 February 2020 (18.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2019-74391 A (JEOL LTD.) 16.05.2019 (2019-05-16) paragraphs [0009], [0014]-[0015], [0021], [0023], [0032], [0034], [0037], [0039]-[0041], [0045], [0060]-[0061], [0063], fig. 4	1-5, 7, 9, 12
A	WO 2017/149632 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 08.09.2017 (2017-09-08) whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/045487

Patent referred in the Report	Documents in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/221344	A1	28 Dec. 2017	US 2019/0178857 A1 paragraphs [0002], [0006], [0008]- [0009], [0043]- [0044], [0051], [0054], [0059], [0062], [0063], [0114] CN 109313171 A (Family: none) US 2010/0120161 A1 paragraphs [0025], [0030]-[0031], [0046] CN 101669029 A. KR 10-2009-0116829 A (Family: none) (Family: none) US 2014/0260509 A1 paragraphs [0003], [0036], [0043] CN 105051529 A. (Family: none) (Family: none)	
JP 2008-241517	A	09 Oct. 2008		
WO 2008/133325	A1	06 Nov. 2008		
JP 2012-163476	A	30 Aug. 2012		
WO 2018/198207	A1	01 Nov. 2018		
JP 2016-510900	A	11 Apr. 2016		
JP 2019-74391	A	16 May 2019		
WO 2017/149632	A1	08 Sep. 2017		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/62(2006.01)i; G01N 30/72(2006.01)i; G01N 30/86(2006.01)i FI: G01N30/86 G; G01N30/72 C; G01N30/72 A; G01N27/62 C; G01N27/62 X		
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）） G01N27/62; G01N30/72; G01N30/86		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII); Scopus		
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
Y	WO 2017/221344 A1 (株式会社島津製作所) 28.12.2017 (2017-12-28) [0002], [0006], [0008]-[0009], [0042]-[0043], [0046], [0049], [0053], [0056], [0057], [0107]	1-13
Y	JP 2008-241517 A (東亜ディーケーケー株式会社) 09.10.2008 (2008-10-09) [0011]	1-13
Y	WO 2008/133325 A1 (住友電気工業株式会社) 06.11.2008 (2008-11-06) [0020], [0025]-[0026], [0032]	1-13
Y	JP 2012-163476 A (パナソニック株式会社) 30.08.2012 (2012-08-30) [0020]	1-13
Y	WO 2018/198207 A1 (株式会社島津製作所) 01.11.2018 (2018-11-01) [0008], [0011]	6, 9, 13
Y	JP 2016-510900 A (ダイオネックス コーポレーション) 11.04.2016 (2016-04-11) [0004], [0033], [0040]	10-11
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 05.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 倉持 俊輔 2J 1762 電話番号 03-3581-1101 内線 3250

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
P, X	JP 2019-74391 A (日本電子株式会社) 16.05.2019 (2019 - 05 - 16) [0009], [0014]-[0015], [0021], [0023], [0032], [0034], [0037], [0039]-[0041], [0045], [0060]-[0061], [0063], 図4	1-5, 7, 9, 12
A	WO 2017/149632 A1 (株式会社島津製作所) 08.09.2017 (2017 - 09 - 08) whole document	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/045487

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/221344	A1	28.12.2017	US 2019/0178857 A1 [0002], [0006], [0008]- [0009], [0043]-[0044], [0051], [0054], [0059], [0062], [0063], [0114] CN 109313171 A	
JP	2008-241517	A	09.10.2008	(ファミリーなし)	
WO	2008/133325	A1	06.11.2008	US 2010/0120161 A1 [0025], [0030]-[0031], [0046] CN 101669029 A KR 10-2009-0116829 A	
JP	2012-163476	A	30.08.2012	(ファミリーなし)	
WO	2018/198207	A1	01.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2016-510900	A	11.04.2016	US 2014/0260509 A1 [0003], [0036], [0043] CN 105051529 A	
JP	2019-74391	A	16.05.2019	(ファミリーなし)	
WO	2017/149632	A1	08.09.2017	(ファミリーなし)	