

(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 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017278 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068585
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013)
- (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 2012-163220 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 日立ハイテクノロジーズ
(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目 2 番 1 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 馬場 紀子(BABA Noriko); 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP). 吉岡 信二(YOSHIOKA Shinji); 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP). 安田 博幸(YASUDA Hiroyuki); 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛 8 8 2 番地 株式会社 日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 井上 学, 外(INOUE Manabu et al.); 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 株式会社 日立製作所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

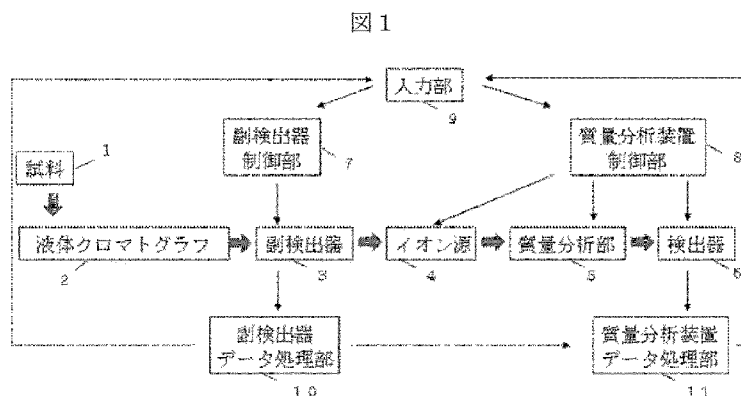
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MASS ANALYSIS METHOD AND MASS ANALYSIS SYSTEM

(54) 発明の名称: 質量分析方法及び質量分析システム

[図1]



- | | |
|------------------------|--|
| 1 Sample | 7 Secondary detector control unit |
| 2 Liquid chromatograph | 8 Mass analysis device control unit |
| 3 Secondary detector | 9 Input unit |
| 4 Ion source | 10 Secondary detector data processing unit |
| 5 Mass analysis unit | 11 Mass analysis device data processing unit |
| 6 Detector | |

(57) Abstract: Provided is a mass analysis method that prevents a decline in quantification precision. A mass analysis method using a mass analysis device and an analysis system in which a secondary detector for displaying the detection time and intensity of a sample component as chromatogram data is connected to a pre-stage of the mass analysis device, the method comprising: a) analyzing the sample with an analysis device comprising the secondary detector following sample injection and then injecting the sample, having passed through the detector, into the mass analysis device; b) acquiring data with both the secondary detector and the mass analysis device; and c) determining which detection peak to analyze among detection peaks detected with the secondary detector and the mass analysis device, the determination being made on the basis of whether or not there are any duplicate peaks, and whether the same peaks are present between the secondary detector and the mass analysis device.

(57) 要約:

[続葉有]



定量精度の低下を防止した質量分析方法を提供する。質量分析装置と、該質量分析装置の前段に、試料成分の強度と検出時間をクロマトグラムデータとして表示する副検出器を接続した分析システムを用いた質量分析方法であって、a) 試料注入後、前記副検出器を有する分析装置で試料を分析し、その検出器を通過した試料を、前記質量分析装置へ注入し、b) 前記副検出器と前記質量分析装置の両方でデータを取得し、c) 前記副検出器と前記質量分析装置で検出した検出ピークのうち、どの検出ピークを分析するかを、重複するピークの有無及び前記副検出器及び前記質量分析装置間で同一ピークが存在するかどうかを基準に判断する。

明 細 書

発明の名称：質量分析方法及び質量分析システム

技術分野

[0001] 本発明は、質量分析装置の前段に副検出器を備えた、質量分析方法及び質量分析システムに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、「主検出器たる質量分析計と、該質量分析計とは別に設けられた副検出器とを備え、液体クロマトグラフ部からの試料がまず前記副検出器に入り、それより所定時間だけ遅れて前記質量分析計に入るように流路が構成された液体クロマトグラフ質量分析計」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-181784号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 質量分析装置を用いた定量分析では、測定試料成分が多い場合、複数のピークが重複して検出され、目的成分のデータポイント数が減少する。定量分析では、クロマトグラムを構成するデータポイント数が減少することにより、クロマトグラムの精度や再現性に悪影響を与え、定量精度が著しく低下することがある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、副検出器と質量分析装置で検出した検出ピークのうち、どの検出ピークを分析するかを、重複するピークの有無及び副検出器及び質量分析装置間で同一ピークが存在するかどうかを基準に判断する。

発明の効果

[0006] 本発明の質量分析方法及び質量分析システムは、定量精度の低下を防止す

ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の装置構成図である。

[図2]本発明の一実施例による制御機能ブロック図である。

[図3]本発明の動作フローチャートである。

[図4]各装置で取得したクロマトグラムの表示例を示す図である。

[図5]各装置のデータ解析部で作成するクロマトグラム情報の抽出例を示す図である。

[図6]データ処理部でのピーク判定方法例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、図面に基づいて本発明の実施形態であるデータ処理の動作について説明する。

[0009] 図1は、本発明の実施例で用いる質量分析システムの装置構成を示す。

[0010] 本実施例で用いる質量分析システムは、図1に示すように、試料1の分離を目的としたクロマトグラフ2と、質量分析装置とは異なる副検出器3と、副検出器3で分析された試料をイオン化するイオン源4と、イオン源4から導入されたイオンを質量分析する質量分析部5と、イオンを検出する検出部6と、副検出器3の制御を行なう副検出器制御部7と、質量分析装置の制御を行なう質量分析装置制御部8と、各制御部に送信する分析メソッドを入力する入力部9と、副検出器3で取得したデータの処理を実行するデータ処理部10と、質量分析装置で取得したデータの処理を実行するデータ処理部11を有する。

[0011] また、本実施形態の質量分析装置は、イオン源4、質量分析部5、検出器6を備えて成る。

[0012] 本実施例の制御機能ブロック図を図2に示す。

[0013] 図1で示した副検出器3のデータ処理部10と質量分析装置のデータ処理部11は、それぞれ次の機能を含む。ここで、図1と同一符号は同一機能構成物を示す。

[0014] 副検出器 3 の副検出器データ処理部 10 には、副検出器 3 のデータを解析する副検出器データ解析部 12 と、クロマトグラム情報 13 を、質量分析装置のデータ処理部に出力したり副検出器 3 単独のデータを表示したりする副検出器出力部 14 を含む。

[0015] 質量分析装置の質量分析装置データ処理部 11 には、質量分析装置のデータ解析部 15 と、マススペクトル情報を含むトータルイオンクロマトグラム・マススペクトル情報 16 と、分析メソッドを生成する分析計画部 17 と、分析計画部 17 で副検出器 3 と質量分析装置のデータを照合して生成された分析スケジュール情報 18 と、分析スケジュール情報 18 から副検出用に生成された副検出器分析メソッド 19 と、質量分析装置用に生成された質量分析装置用分析メソッド 20 と、生成された分析メソッドを表示したり出力したりする質量分析装置出力部 21 を含む。

[0016] 副検出器データ処理部 10 では、副検出器 3 で取得したデータを、質量分析装置の取得データと照合するために、副検出器出力部 14 から、質量分析装置の質量分析装置データ処理部 11 の分析計画部に送信される。質量分析装置の分析計画部 17 では、クロマトグラム情報 13 とトータルイオンクロマトグラム・マススペクトル情報 16 を照合し、分析スケジュール情報 18 となる照合結果を生成する。その照合結果から各装置用に副検出器用分析メソッド 19 と質量分析装置用分析メソッド 20 を生成し、質量分析装置出力部 21 から、各装置の制御部に指示を送信する入力部 9 に分析メソッドを送信する。

[0017] 図 3 に本発明のフローチャート図を示す。

液体クロマトグラフと接続した副検出器 3 と質量分析装置のシステムで試料の分析を開始し（S21）、副検出器 3 を有する装置と質量分析装置のそれぞれでデータを取得（S22）する。その後、各装置のデータ処理部 10、11 でクロマトグラム情報の抽出（S23）を行ない、そのクロマトグラム情報をもとに各データ内、および装置間でクロマトグラムピークの照合と判定（S24）を行なう。その照合・判定結果をもとに、副検出器用の副検出

器分析メソッド19と質量分析装置用の質量分析装置用分析メソッド20を自動作成(S25)する。そして、各装置に分析メソッド19、20を反映して(S26)、分析を再開する(S27)。

[0018] 本発明のフローチャートを示した図3中のデータ取得(S22)について、図4に取得データ例を示す。

[0019] 上段には副検出器3で取得したクロマトグラムデータを、下段には質量分析装置で取得したトータルイオンクロマトグラムを表示する。副検出器3で取得したデータにおいて、測定開始後に最初に検出したピークのピークトップをA、以降検出した順番にピークをB、C、D、とする。また、副検出器3での分析開始から分析終了までの時間をT1とする。同様に、質量分析装置で取得したピークで測定開始後に最初に検出したピークのピークトップ時間をa、以降検出したピークをb、c、d、とする。質量分析装置の分析開始時間から分析終了時間までをT2とする。

[0020] また、図4において、副検出器3にフォトダイオードアレイ検出器(PDA検出器)のようにデータが三次元(時間、波長、強度)で表示される検出器を用いてデータを取得した場合、設定閾値の強度以上の成分を検出した成分に関しては、特定波長に限定せず全成分をひとつのクロマトグラムに変換表示する。

[0021] 図3のクロマトグラム情報の抽出について、図5にクロマトグラム情報を例示する。

[0022] 上側の(1)では、副検出器3で取得したデータから抽出したクロマトグラム情報を示す。検出されたクロマトグラムピーク1本に対して、ID、ピーク検出開始時間、ピークトップ検出時間、ピーク検出終了時間、ピーク強度、ピークS/N比、ピークデータポイント数、ピーク検出波長を抽出する。ここで、分析開始後、最初に検出されたピークをAとした場合、分析時間T1におけるAの検出が開始された時間Asの比をAs/T1で表す。同様に、ピークトップ検出時間比をA/T1、ピーク検出終了時間比をAe/T1と表すとする。

- [0023] また、図5下側に、質量分析装置で取得したデータから抽出したクロマトグラム情報を示す。副検出器3でのクロマトグラム情報と同様に、検出されたクロマトグラムピーク1本に対して、ID、ピーク検出開始時間、ピークトップ検出時間、ピーク検出終了時間、ピーク強度、ピークS/N比、ピークデータポイント数、さらにピーク成分の質量電荷比 (m/z) も抽出する。
- [0024] 本発明で、副検出器3が波長検出でない検出器を用いた場合は、その副検出器3の特徴とする成分検出方法を表示する項目を図5のクロマトグラム情報に追記する。
- [0025] 図5のクロマトグラム情報をもとに、各ピークの判定条件を定義する。本発明で、重複するピークとは、1つの装置から抽出したデータ内で、あるピークの検出終了時間とそのピークの次に検出されたピークの検出開始時間が、設定範囲内で同一と判断されるピークのことを言うとする。これを、図4のクロマトグラムと図5のクロマトグラム情報をもとに説明すると次のようになる。図4の副検出器クロマトグラムのピークBとCは、ピークBの検出終了時間 B_e/T_1 と、Bに隣り合うピークCの検出開始時間 C_s/T_1 が、「 $B_e/T_1 \geq C_s/T_1$ 」の関係であるとき、ピークBとCは重複ピークであるとする。但し、この関係式は、検出ピーク前後から算出されるノイズピークの強度は差し引いた強度を検出開始時間、および検出終了時間とする設定範囲があるとする。
- [0026] 本発明で同一ピークとは、2つの装置のデータ間で、ピークトップの検出時間 (A/T_1) が設定範囲内で同一成分由来のピークであると判断されるピークであるとする。これを、図4のクロマトグラムと図5のクロマトグラム情報をもとに説明すると次のようになる。図4の副検出器クロマトグラムのピークA/T₁と質量分析装置クロマトグラムのピークa/T₂が「 $A/T_1 = a/T_2$ 」の関係であるとき、ピークAとピークaは、同一ピークであるとする。但し、設定範囲の時間比内にそれぞれのピークが存在することとする。
- [0027] 図3のクロマトグラムピークの照合と判定 (S24) について、図6のフローチャートを参照して説明する。

[0028] 本発明では、重複ピークが存在した場合、そのピークを副検出器 3 と質量分析装置のどちらで再分析するかを判断し、最適な分析メソッドを生成するので、その判断条件を次に説明する。

[0029] 取得データにおいて、どちらか一方の装置のデータ内で、重複するピークが存在するかの判定（S 2 8）で、存在しない場合、再測定は発生しないので、分析メソッドの作成はない（S 2 9）とする。重複ピークが存在する場合は、さらにその当該重複ピークが両方の装置データに存在するかを判定（S 3 0）する。当該重複ピークが両方の装置には存在しない場合、当該重複ピークが質量分析装置のデータ側にだけ存在するか判定（S 3 1）する。副検出器 3 側にだけ、当該重複ピークが存在する場合は、副検出器分析メソッド 1 9 に登録する（S 3 2）。また、質量分析装置側にだけ当該重複ピークが存在する場合、質量分析装置用分析メソッド 2 0 に登録する（S 3 3）。

[0030] 当該重複ピークが両方の装置に存在し（S 3 0）、なおかつ、当該重複ピークのどれか一本が、もう一方の装置データに単独ピークとして存在するかどうかを判定（S 3 4）する。当該重複ピークのどれか一本がもう一方の装置データに単独ピークとして存在しない場合（S 3 6）、つまり、当該重複ピークが両方の装置にそれぞれ存在する場合は、当該重複ピークに対して、S/N 比が良好な装置を選択して分析メソッドに登録する（S 3 6）。また、当該重複ピークのどれか一本のピークが、もう一方の装置データに単独ピークとして存在する場合、単独ピークは単独ピークが存在する装置でのみ分析するようにして、もう一方の装置では、分析しないように分析メソッドに登録する（S 3 5）。

[0031] 図 6 のフローチャート中の（S 3 4）、（S 3 5）の判定方法について、図 4 のクロマトグラムを参照して説明する。

[0032] 当該重複ピークのどれか一本のピークが、もう一方の装置データに単独ピークとして存在する（S 3 4）場合は、副検出器 3 で重複ピークとして判定されたピーク B、ピーク C のうちピーク C が質量分析装置クロマトグラム中のピーク b と同一ピークであると判定された場合である。この場合、単独ピ

ークである質量分析装置側のピークbを質量分析装置側でのみ分析するようにして、副検出器3のピークCは副検出器側では分析しないように分析メソッドに登録する（S35）とする。

[0033] 本発明において、単独ピークとは、1つの装置のデータ内で重複ピークが存在しないピークのことである。図4のクロマトグラムを参照した場合、ピークA、ピークa、ピークb、ピークfのことで、重複ピークの関係式が成り立たないピークであるとする。

[0034] 本発明で、副検出器3とは、紫外検出器（UV検出器）、可視検出器（VIS検出器）、フォトダイオードアレイ検出器（PDA検出器）、示差屈折率検出器（RI検出器）、蛍光検出器（FL検出器）、荷電化粒子検出器（CAD検出器）などが想定されるが、液体クロマトグラフと接続可能でクロマトグラムデータの表示が可能な検出器を含む装置であれば代用可能である。

[0035] 本発明によれば、どちらか一方の分析装置でデータ取得するように設定することが可能となり、それによってピークの重複を回避し、ピークのデータポイント数の増加、定量精度の向上が可能となる。

[0036] 取得データのポイント数を増加させようとするには、クロマトグラムピークをブロードにしたり、感度を上げたりする必要がある、それによって分析時間の遅延やターゲットイオンの強度低下が懸念されるが、本発明では、重複するピークの検出を複数の検出器を用いて連続して行なうため、分析時間の遅延やイオン強度低下への影響は少ない。

[0037] 血液成分の定量分析などのように、対象となる目的成分が各サンプルで同じであるような場合、同じ分析メソッドを繰り返し使用することになるが、本発明を用いた場合、その分析メソッドを作成するユーザの手間を軽減させることができる。これは、定量精度や再現性が向上することにより、データの信頼性が増し、データの繰り返し分析によるメソッド作成の煩雑さを軽減できるからである。

符号の説明

- [0038]
- 1 試料
 - 2 液体クロマトグラフ
 - 3 副検出器
 - 4 イオン源
 - 5 質量分析部
 - 6 検出器
 - 7 副検出器制御部
 - 8 質量分析装置制御部
 - 9 入力部
 - 10 副検出器データ処理部
 - 11 質量分析装置データ処理部
 - 12 副検出器データ解析部
 - 13 クロマトグラム情報
 - 14 副検出器出力部
 - 15 質量分析装置データ解析部
 - 16 トータルイオンクロマトグラム・マススペクトル情報
 - 17 分析計画部
 - 18 分析スケジュール情報
 - 19 副検出器分析メソッド
 - 20 質量分析装置用分析メソッド
 - 21 質量分析装置出力部

請求の範囲

- [請求項1] 質量分析装置と、該質量分析装置の前段に、試料成分の強度と検出時間をクロマトグラムデータとして表示する副検出器を接続した分析システムを用いた質量分析方法であって、
- a) 試料注入後、前記副検出器を有する分析装置で試料を分析し、その検出器を通過した試料を、前記質量分析装置へ注入し、
 - b) 前記副検出器と前記質量分析装置の両方でデータを取得し、
 - c) 前記副検出器と前記質量分析装置で検出した検出ピークのうち、どの検出ピークを分析するかを、重複するピークの有無及び前記副検出器及び前記質量分析装置間で同一ピークが存在するかどうかを基準に判断することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項2] 請求項1において、
- 前記副検出器と前記質量分析装置で、各クロマトグラムピークトップの検出時間、及び、全分析時間に対する各クロマトグラムピークトップの検出時間の比を算出することを特徴とする、質量分析方法。
- [請求項3] 請求項1において、
- 前記副検出器と前記質量分析装置のそれぞれで、各クロマトグラムの検出開始時間、検出終了時間、全分析時間に対する検出開始時間の比、及び全分析時間に対する検出終了時間の比を算出することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項4] 請求項1において、
- 前記副検出器と前記質量分析装置では、各データのクロマトグラムピークのデータポイント数、シグナル/ノイズ比（S/N比）を抽出することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項5] 請求項1において、
- 前記副検出器と前記質量分析装置とで検出された各クロマトグラムピークを照合し、同一成分由来のピークかどうかを判定することを特徴とする質量分析方法。

- [請求項6] 請求項2において、
全分析時間に対する各クロマトグラムピークトップの検出時間の比を基に、前記副検出器及び前記質量分析装置間で同一ピークが存在するかどうかを判断することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項7] 請求項3において、
隣り合うクロマトグラムピークのうち、先のクロマトグラムの検出終了時間と、後のクロマトグラムの検出開始時間とを比較し、検出終了時間の方が遅い場合に、ピークが重複すると判定することを特徴とする質量分析方法。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれかにおいて、
前記副検出器または前記質量分析装置のいずれかにおいて、重複するピークが存在する場合、
他方において、該重複するピークが単独ピークとして存在するかどうかを判定し、単独ピークとして存在する場合には、該ピークに対しては他方のデータを用いて分析を行うことを特徴とする質量分析方法。
。
- [請求項9] 請求項1から7のいずれかにおいて、
前記副検出器または前記質量分析装置のいずれかにおいて、重複するピークが存在する場合、
他方の装置において、該重複するピークが単独ピークとして存在するかどうかを判定し、単独ピークとして存在しない場合には、該ピークに対してはシグナル/ノイズ比（S/N比）が良好な方のデータを用いて分析を行うことを特徴とする質量分析方法。
- [請求項10] イオンの m/z 、強度、および検出時間をクロマトグラムデータとして表示する質量分析装置と、
該質量分析装置の前段に、試料成分の強度と検出時間をクロマトグラムデータとして表示する副検出器を接続した質量分析システムにおいて、

- a) 試料注入後、前記副検出器を有する分析装置で試料を分析し、その検出器を通過した試料を、前記質量分析装置へ注入し、
- b) 前記副検出器と前記質量分析装置の両方でデータを取得し、
- c) 前記副検出器と前記質量分析装置で検出した検出ピークのうち、どの検出ピークを分析するかを、重複するピークの有無及び前記副検出器及び前記質量分析装置間で同一ピークが存在するかどうかを基準に判断することを特徴とする質量分析システム。

[請求項11]

請求項9において、

前記副検出器または前記質量分析装置のいずれかにおいて、重複するピークが存在する場合、

他方において、該重複するピークが単独ピークとして存在するかどうかを判定し、単独ピークとして存在する場合には、該ピークに対しては他方のデータを用いて分析を行うことを特徴とする質量分析システム。

[請求項12]

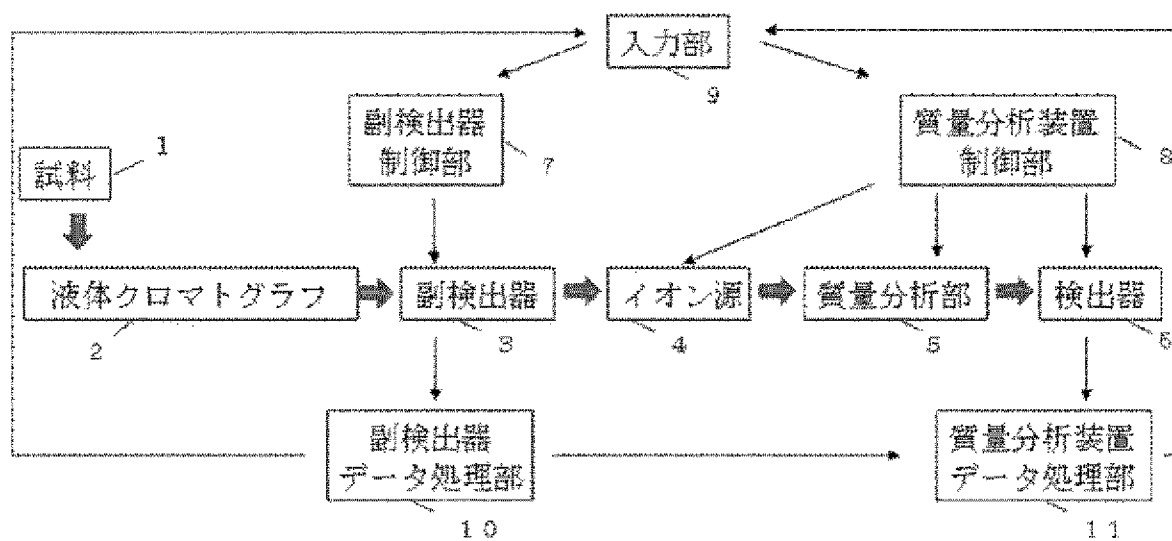
請求項9において、

前記副検出器または前記質量分析装置のいずれかにおいて、重複するピークが存在する場合、

他方の装置において、該重複するピークが単独ピークとして存在するかどうかを判定し、単独ピークとして存在しない場合には、該ピークに対してはシグナル/ノイズ比（S/N比）が良好な方のデータを用いて分析を行うことを特徴とする質量分析システム。

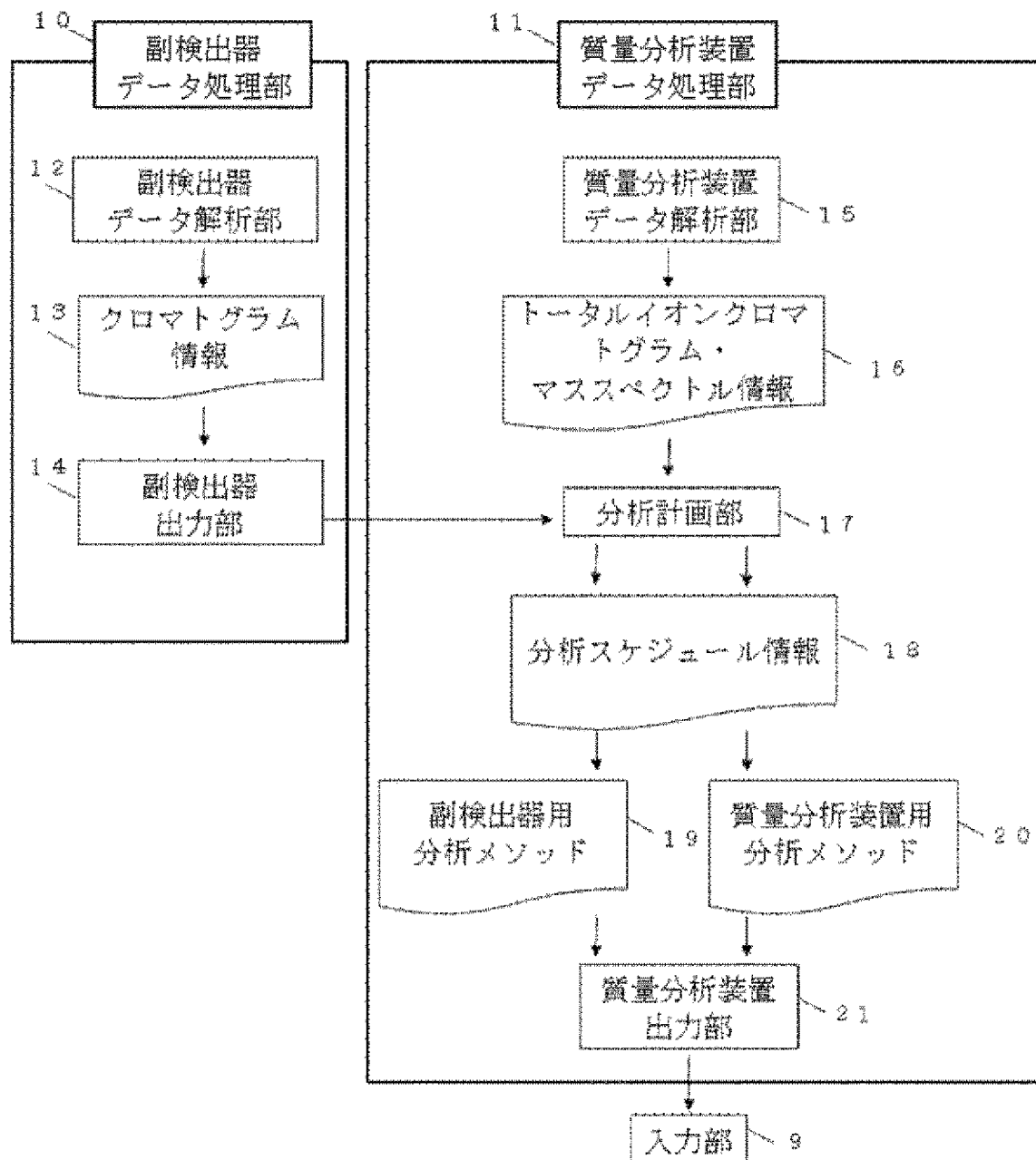
[図1]

図 1

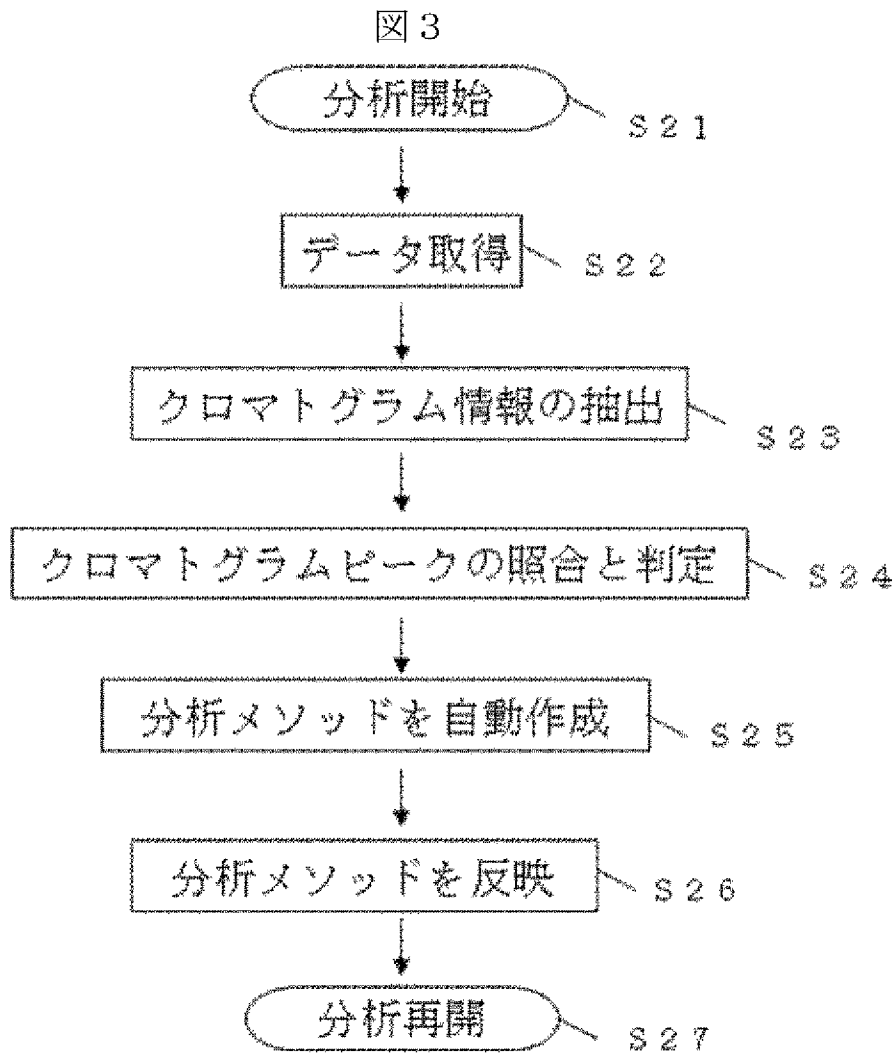


[図2]

図 2

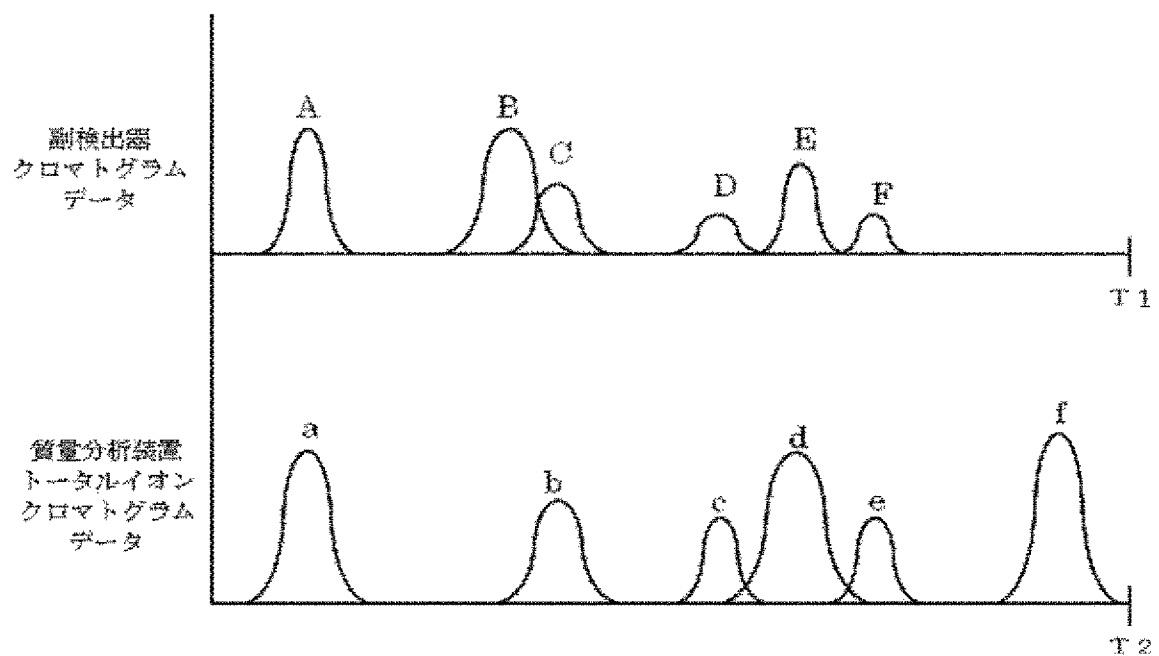


[図3]



[図4]

図4



[図5]

図 5

(1) 副検出器 クロマトグラム情報

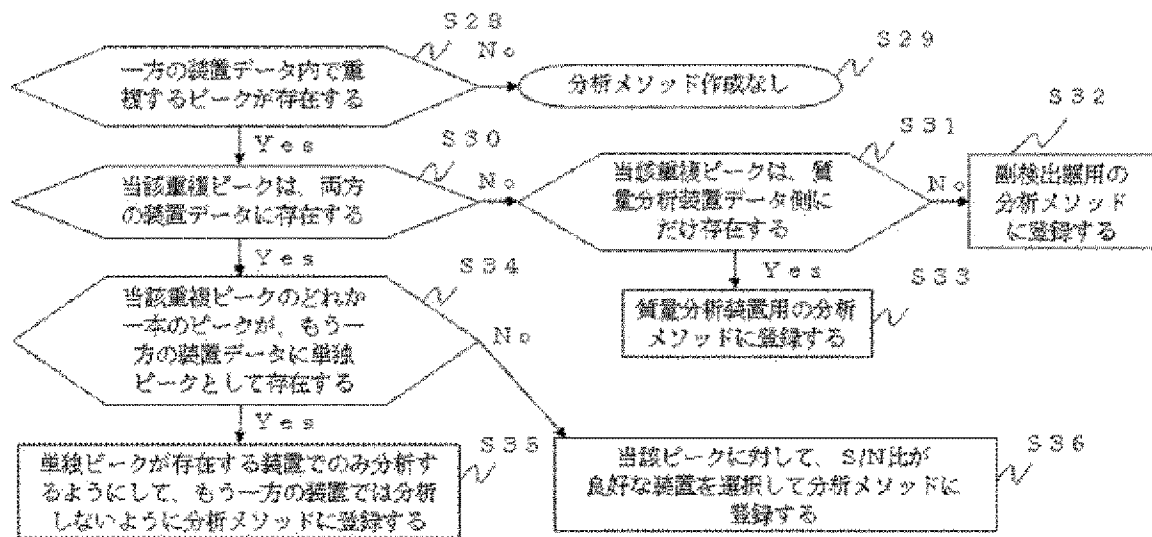
ID	検出 開始	ピークトップ 検出	検出 終了	強度	S / N	データ ポイント	波長 nm
1	As/T1	A/T1	Ae/T1	1000	100	60	200
2	Bs/T1	B/T1	Be/T1	1100	110	80	500
3	Cs/T1	C/T1	Ce/T1	700	70	40	400
4	Ds/T1	D/T1	De/T1	300	30	30	300
5	Es/T1	E/T1	Ee/T1	500	50	50	600
6	Fs/T1	F/T1	Fe/T1	300	30	30	700

(2) 質量分析装置 クロマトグラム情報

ID	検出 開始	ピークトップ 検出	検出 終了	強度	S / N	データ ポイント	m/z
1	as/T2	a/T2	ae/T2	4000	1000	15	300
2	bs/T2	b/T2	be/T2	5000	1250	15	550
3	cs/T2	c/T2	ce/T2	1000	250	10	610
4	ds/T2	d/T2	de/T2	4400	1100	15	770
5	es/T2	e/T2	ee/T2	1000	250	8	400
6	fs/T2	f/T2	fe/T2	6000	1500	20	500

[図6]

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/62(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)

G01N27/62

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-181784 A (Shimadzu Corp.), 26 June 2002 (26.06.2002), paragraphs [0009] to [0018]; fig. 1 to 4 & US 2002/0074490 A1	1-12
A	JP 10-19868 A (Hitachi, Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998), paragraphs [0012] to [0018]; fig. 1 to 5 & US 5789746 A	1-12
A	Hiromichi YAMASHITA, "Fundamental Knowledge of Chemical Analysis-LC/MS and GC/MS Data Treatment", Bunseki, 05 December 2008 (05.12. 2008), 2008 Nen, no.12, pages 634 to 640	1-12

☐ 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
10 September, 2013 (10.09.13)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N27/62 (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. G01N27/62

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CiNii

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 2002-181784 A (株式会社島津製作所) 2002. 06. 26, [0009]-[0018], 第 1-4 図 & US 2002/0074490 A1	1-12
A	JP 10-19868 A (株式会社日立製作所) 1998. 01. 23, [0012]-[0018], 第 1-5 図 & US 5789746 A	1-12

☒ 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

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 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)

藤田 都志行

2 W

3 0 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 2

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	山下 博教, 「スペクトルデータ, クロマトグラムデータの取り扱い」, ぶんせき, 2008.12.05, 2008 年第 12 号, p. 634-640	1-12