【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第１区分
【発行日】平成27年12月24日(2015.12.24)

【公開番号】特開2015-49057(P2015-49057A)
【公開日】平成27年3月16日(2015.3.16)
【年通号数】公開・登録公報2015-017
【出願番号】特願2013-178770(P2013-178770)
【国際特許分類】
　Ｇ０１Ｎ　27/62　　(2006.01)
　Ｈ０１Ｊ　49/02　　(2006.01)
【ＦＩ】
　Ｇ０１Ｎ　27/62　　　Ｄ
　Ｇ０１Ｎ　27/62　　　Ｖ
　Ｈ０１Ｊ　49/02

【手続補正書】
【提出日】平成27年11月10日(2015.11.10)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】
具体的には、複数のＭＳ$^{n-1}$ピークをＳＮ比の高い順又は低い順に１つずつ選択した累積数と、その中で同定に成功したＭＳ$^{n-1}$ピークの総数との関係は、階段状に増加する形状になる。そこで、上記同定確率推定モデル構築ステップでは例えば、ＭＳ$^{\underline{n-1}}$ピークの累積数と同定成功数との連続的な関係を求めるべくフィッティングを行って滑らかなフィッティングカーブを求め、このカーブの形状を示す関数式又はその関数式に含まれる係数や定数を同定確率推定モデル情報とすればよい。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４５】
［ステップＳ$\underline{123}$］局所的な信号変動量に基づくノイズレベルの算定
ここでは、上記局所的な信号変動量ΔR_m(Ｗ，μ)の２乗平均のｃ倍をノイズレベルＮ(R_m；Ｗ，μ)と定義する。ｃはノイズレベルを定義するための適当な定数である。つまり、Ｎ(R_m；Ｗ，μ)の定義式は次の(4)式である。

$$N(R_m;W,\mu)=c\cdot\sqrt{\{\Sigma\Delta R_m(W,\mu)^2\}}\qquad\cdots(4)$$

なお、ノイズレベルの定義は上記説明のものに限定されるわけではなく、ＭＳ^{1}スペクトルのノイズレベルを適切に定義できる方法でありさえすればよい。
実際の２つのＭＳ^{1}ロープロファイルに基づいて、上記方法によりノイズレベルＮ(R_m；Ｗ，μ)を算定した結果の例を図５に示す。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４８
【補正方法】変更
【補正の内容】

【００４８】
ただし、図６から分かるように、この例では、同一の質量電荷比に対する複数のＭＳ^{1}ピーク（ＳＮ比は同一とは限らない）に対してそれぞれ個別に同定が行われている。そのため、質量電荷比の重複が多いと、同定の成否に対する特定の質量電荷比の影響が相対的に強くなり過ぎるおそれがある。そこで、これを避けるために、同一の質量電荷比であるＭＳ^{1}ピークＮ個（Ｎは２以上の整数）に対してそれぞれ同定がなされた場合には、個々の同定は１／Ｎ回であるとみなして経験累積分布関数を求めるほうが好ましい。図７に示した例では、順位１、２、４、５、７、及び８において同定に成功した場合を表しているが、図７中の実線は質量電荷比の重複を考慮しない経験累積分布関数である。ここで、順位２及び８に含まれる同定に成功した複数のＭＳ^{1}ピークが同一質量電荷比を有していた場合には、重複を考慮してその順位２、８のＭＳ^{1}ピークをそれぞれ１／２とカウントして、経験累積分布関数を図７中に一点鎖線で示すように修正する。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５７】
P_{wj}の和集合はいずれかの２Ｄピークに含まれるＭＳ^{1}ピークの全体に相当するので、次の(6)式が成り立つ。

$$\cup_w \{P_{wj} \mid \exists\, j\ P_{wj} \in P_k^{(2D)}\} = P_k^{(2D)} \qquad \cdots(6)$$

なお、$\cup_w$はｗに関する和集合を意味する。
以下、こうして抽出されたＭＳ^{1}ピークであるP_{wj}をＭＳ^{2}測定のプリカーサイオン候補として、適切なプリカーサイオン選択と積算回数の最適化を行う。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６０】
［ステップＳ２５］同定確率推定モデルに基づくＳＮ比からの同定確率の推定
上記(5)式に示したフィッティング関数の傾きが１であるということは１００％、その傾きが０．５であるということは５０％の確率で以て同定に成功することを示している。したがって、フィッティング関数の微分である次の(7)式により、或る１つのＭＳ^{1}ピークに対して、その順位値ｍから、同定に成功する確率を推定することができる。

$$(N^{(ident)}/N^{(all)}\sigma)\ \mathrm{sech}^2\,(m/N^{(all)}\sigma) \qquad \cdots(7)$$

図８には上記(7)式による微分関数で示される推定同定確率（図８中右側の目盛り）も重ねて示してある。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６３】
［ステップＳ２６］プリカーサイオン選択及び積算回数の最適化問題に関する目的関数の設定
ここでは、多数の物質の同定確率の期待値を最大化するためのプリカーサイオン選択及び積算回数の最適化問題を、ＭＳ^{2}測定対象となるＭＳ^{1}ピークP_{wj}に対する同定確率$p_{wj}^{(n)}$の和の最大化であると定義する。この問題を線形計画問題の１つである0-1整数計画問題に帰着させ、以下の手順で定式化する。

即ち、ＭＳ^{1}ピークＰ$_{wj}$に対するＭＳ^{2}測定の回数について、以下の二値をとる0-1変数ｘ$_{wj}^{(n)}$を定義する。

ｘ$_{wj}^{(n)}$＝１　　：ＭＳ^{1}ピークＰ$_{wj}$に対してｎ回積算のＭＳ^{2}測定を実施する

ｘ$_{wj}^{(n)}$＝０　　：それ以外

上記定義は全てのｎに対してｘ$_{wj}^{(n)}$＝０であるときは、ＭＳ^{1}ピークＰ$_{wj}$に対してＭＳ^{2}測定を全く行わないことを意味する。また、ｘ$_{wj}^{(1)}$＝１且つｎ＝１以外の全てのｎに対してｘ$_{wj}$$\underline{^{(n)}}$＝０であるときは、ＭＳ^{1}ピークＰ$_{wj}$に対して１回のみＭＳ^{2}測定を行う、つまり積算を実行しないことを意味する。なお、後述する制約(10)式により、ｗ、ｊの組毎にｘ$_{wj}^{(n)}$＝１となるｎはたかだか一つであり、その他のｎに対してはｘ$_{wj}^{(n)}$＝０であることを保証される。