

(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  
2019年11月14日(14.11.2019)



(10) 国際公開番号

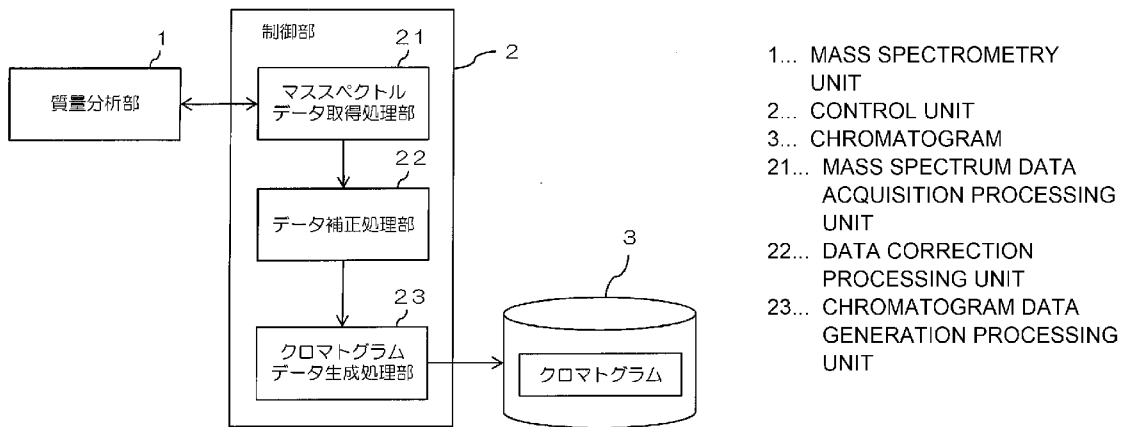
**WO 2019/215910 A1**

- (51) 国際特許分類: *G01N 27/62* (2006.01) *H01J 49/26* (2006.01) 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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/018320 (74) 代理人: 吉本 力, 外(YOSHIMOTO, Tsutomu et al.); 〒5410059 大阪府大阪市中央区博労町3丁目4-15 心齋橋谷本ビル M E L O N国際特許事務所 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2018年5月11日(11.05.2018)
- (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).
- (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, 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,
- (72) 発明者: 塩 浜 徹 (SHIOHAMA, Tohru); 〒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). 山本 英樹(YAMAMOTO, Hideki); 〒6048511 京

(54) Title: MASS SPECTROMETER AND MASS SPECTROMETRY METHOD

(54) 発明の名称: 質量分析装置及び質量分析方法

[図1]



(57) Abstract: In the present invention, a mass spectrum data acquisition processing unit (21) acquires mass spectrum data by ionizing an unknown sample and standard sample and simultaneously subjecting the same to mass spectrometry. A data correction processing unit (22) corrects the mass spectrum data by removing the entirety or a portion of mass-to-charge ratio intensity information corresponding to the standard sample from the mass spectrum data.

(57) 要約: マススペクトルデータ取得処理部(21)が、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行うことによりマススペクトルデータを取得する。データ補正処理部(22)が、マススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去することにより、当該マススペクトルデータを補正する。



WO 2019/215910 A1

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))

## 明 細 書

発明の名称：質量分析装置及び質量分析方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う質量分析装置及び質量分析方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 例えば飛行時間型質量分析装置（TOFMS：Time of Flight Mass Spectrometer）を用いて質量分析を行う際には、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う場合がある。この場合、例えば未知試料に標準試料を混合させた上で質量分析が行われたり、未知試料及び標準試料をそれぞれ異なるイオン化部で同時にイオン化させて質量分析が行われたりすることにより、マススペクトルデータが取得される。このようにして取得されたマススペクトルデータには、質量電荷比が既知である標準試料に対応するピークが含まれているため、質量電荷比の精度を保證することが可能になる。

[0003] 所定時間ごとにマススペクトルデータを取得し、それらのマススペクトルデータを時系列に沿って並べれば、クロマトグラムデータを生成することができる。このようなクロマトグラムデータとしては、例えばTIC（Total Ion Chromatogram）やBPC（Base Peak Chromatogram）などが例示される（例えば、下記特許文献1参照）。

[0004] TICについては、各マススペクトルデータにおける全てのピークの強度の合計値がトータルイオンとして算出され、各マススペクトルデータのトータルイオンが時系列に沿って並べられることにより生成される。一方、BPCにおいては、各マススペクトルデータにおける最も強度の高いピーク（すなわちベースピーク）が時系列に沿って並べられることにより生成される。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-10014号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] T I Cを生成する際、各マススペクトルデータについて算出されるトータルイオンには、未知試料だけでなく標準試料に対応するピークの強度も加算される。そのため、生成されるT I Cのベースラインが、標準試料に対応するピークの強度分だけ高くなるという問題がある。
- [0007] 一方、B P Cを生成する際には、各マススペクトルデータにおいて最も強度の高いピークが標準試料に対応するピークである場合に、標準試料に対応するピークがB P Cを構成する結果となってしまう。この場合、未知試料に対応するピークがB P Cを構成するピークとして現れないという問題がある。
- [0008] また、T I CやB P Cを生成する際に限らず、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う際には、標準試料に対応するピークが悪影響を与える可能性がある。例えば、あるマススペクトルデータにおけるピークの強度に基づいて、次のマススペクトルデータを取得する際の分析条件の設定を変更する場合などには、標準試料に対応するピークに起因して、分析条件が適切に設定されないおそれがある。
- [0009] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う場合に、標準試料に対応するピークが与える悪影響を抑制することができる質量分析装置及び質量分析方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0010] (1) 本発明に係る質量分析装置は、マススペクトルデータ取得処理部と、データ補正処理部とを備える。前記マススペクトルデータ取得処理部は、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行うことによりマススペクトルデータを取得する。前記データ補正処理部は、前記マススペクトルデータから、前記標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去することにより、当該マススペクトルデータを補正する。

- [0011] このような構成によれば、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う場合に、そのとき取得されたマススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部が除去される。これにより、未知試料に対応するピークのみからなるマススペクトルデータを生成することができるため、標準試料に対応するピークが与える悪影響を抑制することができる。
- [0012] (2) 前記質量分析装置は、前記データ補正処理部による補正後の前記マススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成するクロマトグラムデータ生成処理部をさらに備えていてもよい。
- [0013] このような構成によれば、未知試料に対応するピークのみからなるマススペクトルデータを用いて、TICやBPCなどのクロマトグラムデータを生成することができる。これにより、TICを生成する際には、TICのベースラインが標準試料に対応するピークの強度分だけ高くなるのを防止することができる。また、BPCを生成する際には、標準試料に対応するピークがBPCを構成することがなくなるため、未知試料に対応するピークがBPCを構成するピークとして現れなくなるのを防止することができる。
- [0014] (3) 前記マススペクトルデータ取得処理部は、前記データ補正処理部による補正後の前記マススペクトルデータに基づいて、次のマススペクトルデータを取得してもよい。
- [0015] このような構成によれば、マススペクトルデータに含まれる標準試料に対応するピークが、次のマススペクトルデータの取得に悪影響を与えるのを防止することができる。例えば、マススペクトルデータにおけるピークの強度に基づいて、次のマススペクトルデータを取得する際の分析条件の設定を変更する場合などであっても、標準試料に対応するピークに起因して、分析条件が適切に設定されなくなるのを防止することができる。
- [0016] (4) 本発明に係る質量分析方法は、マススペクトルデータ取得ステップと、データ補正ステップとを含む。前記マススペクトルデータ取得ステップでは、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行うことにより

マススペクトルデータを取得する。前記データ補正ステップでは、前記マススペクトルデータから、前記標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去することにより、当該マススペクトルデータを補正する。

[0017] (5) 前記質量分析方法は、前記データ補正ステップによる補正後の前記マススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成するクロマトグラムデータ生成ステップをさらに含んでもよい。

[0018] (6) 前記マススペクトルデータ取得ステップでは、前記データ補正ステップによる補正後の前記マススペクトルデータに基づいて、次のマススペクトルデータを取得してもよい。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う場合でも、未知試料に対応するピークのみからなるマススペクトルデータを生成することができるため、標準試料に対応するピークが与える悪影響を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態に係る質量分析装置の概略構成を示したブロック図である。

[図2]データ補正処理部によるマススペクトルデータの補正について説明するための図であり、補正前のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。

[図3]データ補正処理部によるマススペクトルデータの補正について説明するための図であり、補正後のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。

[図4]データ補正処理部によるマススペクトルデータの補正の変形例について説明するための図であり、補正後のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。

[図5]本発明の別実施形態に係る質量分析装置の概略構成を示したブロック図

である。

## 発明を実施するための形態

### [0021] 1. 質量分析装置の概略構成

図1は、本発明の一実施形態に係る質量分析装置の概略構成を示したブロック図である。本実施形態に係る質量分析装置は、例えば質量分析部1、制御部2及び記憶部3などを備えている。

[0022] 質量分析部1は、試料をイオン化して質量分析を行う。質量分析部1には、例えばイオン化室、イオンを断片化させるコリジョンセル及びイオン検出器（いずれも図示せず）が備えられている。イオン化室でイオン化された試料は、コリジョンセルにおいてCID（衝突誘起解離）により断片化された後、イオン検出器により検出される。

[0023] 質量分析部1は、例えばTOFMS（飛行時間型質量分析計）により構成される。この種の質量分析部1では、飛行空間に形成された電場により加速されたイオンが、当該飛行空間を飛行する間に質量電荷比に応じて時間的に分離され、イオン検出器により順次検出される。これにより、質量電荷比とイオン検出器における検出強度との関係がマススペクトルとして測定される。

[0024] ただし、質量分析部1は、TOFMSにより構成されるものに限らない。また、試料をイオン化する方法としては、ESI（エレクトロスプレーイオン化）、APCI（Atmospheric Pressure Chemical Ionization）、PESI（Probe Electro Spray Ionization）又はMALDI（Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization）などの各種イオン化法を用いることができる。

[0025] 制御部2は、例えばCPU（Central Processing Unit）を含む構成である。制御部2は、CPUがプログラムを実行することにより、マススペクトルデータ取得処理部21、データ補正処理部22及びクロマトグラムデータ生成処理部23などとして機能する。制御部2には、例えばRAM（Random Access Memory）又はハードディスクなどにより構成された記憶部3が電氣的に

接続されている。

- [0026] マススペクトルデータ取得処理部 2 1 は、質量分析部 1 におけるイオン検出器からの検出信号に基づいて、マススペクトルデータを取得する（マススペクトルデータ取得ステップ）。本実施形態では、質量分析部 1 において未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析が行われる。これにより、未知試料及び標準試料のそれぞれに対応する質量電荷比に強度を有するマススペクトルデータが取得される。
- [0027] 標準試料は、質量電荷比が既知の試料であり、その質量電荷比における検出強度も既知である。これに対して、未知試料は、質量電荷比及び検出強度が未知であるため、標準試料と近似する質量電荷比において強度を有する場合もあれば、標準試料とは近似しない質量電荷比において強度を有する場合もある。
- [0028] 標準試料は、測定時間中、常に一定の流量で導入され、マススペクトルデータに一定の強度でピークが現れる。温度変化などの各種要因で、質量分析部 1 におけるイオンの飛行時間にずれが生じた場合であっても、標準試料のピークを基準に未知試料のピークをずらすことにより、マススペクトルデータにおける質量電荷比の精度を保證することが可能になる。
- [0029] データ補正処理部 2 2 は、マススペクトルデータ取得処理部 2 1 により取得されたマススペクトルデータを補正する処理を行う（データ補正ステップ）。具体的には、マススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去するデータ処理が行われる。
- [0030] クロマトグラムデータ生成処理部 2 3 は、データ補正処理部 2 2 による補正後のマススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成する（クロマトグラムデータ生成ステップ）。具体的には、所定の保持時間（リテンションタイム）ごとにマススペクトルデータ取得処理部 2 1 で取得されるマススペクトルデータが、それぞれデータ補正処理部 2 2 により補正され、時系列に沿って並べられることにより、時間軸を有するクロマトグラムデータが生成される。クロマトグラムデータ生成処理部 2 3 により生成されたクロ



マトグラムデータは、記憶部 3 に記憶される。

[0031] 2. マススペクトルデータの補正

図 2 及び図 3 は、データ補正処理部 2 2 によるマススペクトルデータの補正について説明するための図である。図 2 では、補正前のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。一方、図 3 では、補正後のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。なお、図 2 及び図 3 では、説明を簡略化するため、2 つの質量電荷比  $m/z 1$ ,  $m/z 2$  のみにピークが現れた図が示されているが、実際には他の質量電荷比にも多数のピークが現れる。

[0032] 図 2 の例では、未知試料及び標準試料のそれぞれに由来するイオンの質量分析が同時に行われることにより、未知試料に対応する質量電荷比  $m/z 1$  と、標準試料に対応する質量電荷比  $m/z 2$  とに、それぞれピークが現れている。具体的には、未知試料に対応する質量電荷比  $m/z 1$  には、各保持時間  $r t 1$ ,  $r t 2$ ,  $r t 3$  においてピーク  $P 1 1$ ,  $P 2 1$ ,  $P 3 1$  が現れている。また、標準試料に対応する質量電荷比  $m/z 2$  には、各保持時間  $r t 1$ ,  $r t 2$ ,  $r t 3$  においてピーク  $P 1 2$ ,  $P 2 2$ ,  $P 3 2$  が現れている。

[0033] 本実施形態では、各保持時間  $r t 1$ ,  $r t 2$ ,  $r t 3$  におけるマススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比  $m/z 2$  における強度情報の全部（ピーク全体）が除去されることにより、マススペクトルデータが補正される。すなわち、図 3 に示すように、各保持時間  $r t 1$ ,  $r t 2$ ,  $r t 3$  におけるピーク  $P 1 2$ ,  $P 2 2$ ,  $P 3 2$  がマススペクトルデータから除去される。このようにして補正された各保持時間  $r t 1$ ,  $r t 2$ ,  $r t 3$  におけるマススペクトルデータが、時系列に沿って並べられることにより、クロマトグラムデータが生成される。

[0034] 例えば、TIC (Total Ion Chromatogram) を生成する場合には、補正後の各マススペクトルデータにおける全てのピークの強度の合計値がトータルイオンとして算出され、各マススペクトルデータのトータルイオンが時系列に沿って並べられることにより、TIC が生成される。この場合、各マス

ペクトルデータにおけるトータルイオンから、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 の強度が除去されることとなる。

[0035] B P C (Base Peak Chromatogram) を生成する際には、補正後の各マススペクトルデータにおける最も強度の高いピークが時系列に沿って並べられることにより、B P C が生成される。この場合、各マススペクトルデータにおける最も強度の高いピークとして、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 が選ばれることがなくなり、未知試料に対応するピーク P 1 1, P 2 1, P 3 1 の中から最も強度の高いピークが選ばれることとなる。

[0036] 3. 作用効果

本実施形態では、未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行う場合に、そのとき取得されたマススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比  $m/z$  における強度情報の全部（ピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2）が除去される。これにより、未知試料に対応するピーク P 1 1, P 2 1, P 3 1 のみからなるマススペクトルデータを生成することができるため、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 が与える悪影響を抑制することができる。

[0037] また、本実施形態では、補正後のマススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成することにより、未知試料に対応するピーク P 1 1, P 2 1, P 3 1 のみからなるマススペクトルデータを用いて、T I C や B P C などのクロマトグラムデータを生成することができる。

[0038] 例えば、T I C を生成する際には、各マススペクトルデータにおけるトータルイオンから、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 の強度が除去される。そのため、生成される T I C のベースラインが、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 の強度分だけ高くなるのを防止することができる。

[0039] B P C を生成する際には、各マススペクトルデータにおいて最も強度の高いピークが標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 である場合に、標準試料に対応するピーク P 1 2, P 2 2, P 3 2 が B P C を構成するこ

とがなくなる。そのため、未知試料に対応するピークP 1 1, P 2 1, P 3 1がB P Cを構成するピークとして現れなくなるのを防止することができる。

[0040] 4. 変形例

図4は、データ補正処理部22によるマススペクトルデータの補正の変形例について説明するための図である。図4では、補正後のマススペクトルデータが時系列に沿って並べて示されている。

[0041] この変形例では、各保持時間 $r_{t1}$ ,  $r_{t2}$ ,  $r_{t3}$ におけるマススペクトルデータから、標準試料に対応する質量電荷比 $m/z$ 2における強度情報の全部（ピーク全体）が除去されるのではなく、強度情報の一部のみが除去される。すなわち、図4に示すように、各保持時間 $r_{t1}$ ,  $r_{t2}$ ,  $r_{t3}$ におけるピークP 1 2, P 2 2, P 3 2のうち、標準試料に由来する強度P 1 2 1, P 2 2 1, P 3 2 1の分だけが除去される。

[0042] マススペクトルデータ取得処理部21によりマススペクトルデータを取得する際の分解能によっては、標準試料に対応する質量電荷比 $m/z$ 2において、標準試料に由来する強度P 1 2 1, P 2 2 1, P 3 2 1だけでなく、その質量電荷比 $m/z$ 2に近似する質量電荷比の未知試料に由来する強度P 1 2 2, P 2 2 2, P 3 2 2が、各ピークP 1 2, P 2 2, P 3 2に含まれる場合がある。このような場合に、既知である標準試料に由来する強度P 1 2 1, P 2 2 1, P 3 2 1の分だけ、各ピークP 1 2, P 2 2, P 3 2から強度情報を除去することにより、未知試料に対応するピークP 1 1, P 2 1, P 3 1, P 1 2 2, P 2 2 2, P 3 2 2のみからなるマススペクトルデータを生成することができる。これにより、標準試料に対応するピークP 1 2 1, P 2 2 1, P 3 2 1が与える悪影響を抑制することができる。

[0043] 5. 別実施形態に係る質量分析装置の概略構成

図5は、本発明の別実施形態に係る質量分析装置の概略構成を示したブロック図である。本実施形態に係る質量分析装置は、上記実施形態と同様に、質量分析部1、制御部2及び記憶部3などを備えている。質量分析部1の構

成は、上記実施形態と同様である。

- [0044] 制御部2は、CPUがプログラムを実行することにより、マススペクトルデータ取得処理部21及びデータ補正処理部22などとして機能する。上記実施形態と同様に、マススペクトルデータ取得処理部21は、質量分析部1におけるイオン検出器からの検出信号に基づいて、マススペクトルデータを取得し（マススペクトルデータ取得ステップ）、取得されたマススペクトルデータは、データ補正処理部22により補正される（データ補正ステップ）。補正されたマススペクトルデータは、記憶部3に記憶される。
- [0045] 本実施形態では、マススペクトルデータ取得処理部21が、補正後のマススペクトルデータに基づいて、次のマススペクトルデータを取得するようになっている点が上記実施形態とは異なる。例えばDDA（Data Dependent Analysis）と呼ばれる分析手法を用いた場合には、あるマススペクトルデータにおけるピークの強度に基づいて、次のマススペクトルデータをマススペクトルデータ取得処理部21が取得する際の分析条件の設定が変更される。
- [0046] このような構成において、図3又は図4に例示されるような態様でデータ補正処理部22によるマススペクトルデータの補正を行えば、マススペクトルデータに含まれる標準試料に対応するピーク（ピークP12, P22, P32又はピークP121, P221, P321）が、次のマススペクトルデータの取得に悪影響を与えるのを防止することができる。この場合、標準試料に対応するピークの影響が除外または低減された補正後のマススペクトルデータに基づくトータルイオンまたはベースイオンの強度が所定の閾値を超えた場合に、コリジョンセル等のイオン断片化部に存在するイオンをCID等の方法により断片化することでフラグメントイオンを生成し（フラグメントイオン生成ステップ）、そのフラグメントイオンを含むマススペクトルデータを次のマススペクトルデータとして取得する。したがって、DDAにより分析を行う場合に、標準試料に対応するピークに起因して、次のマススペクトルデータを取得する際の分析条件が適切に設定されなくなるのを防止することができる。

## 符号の説明

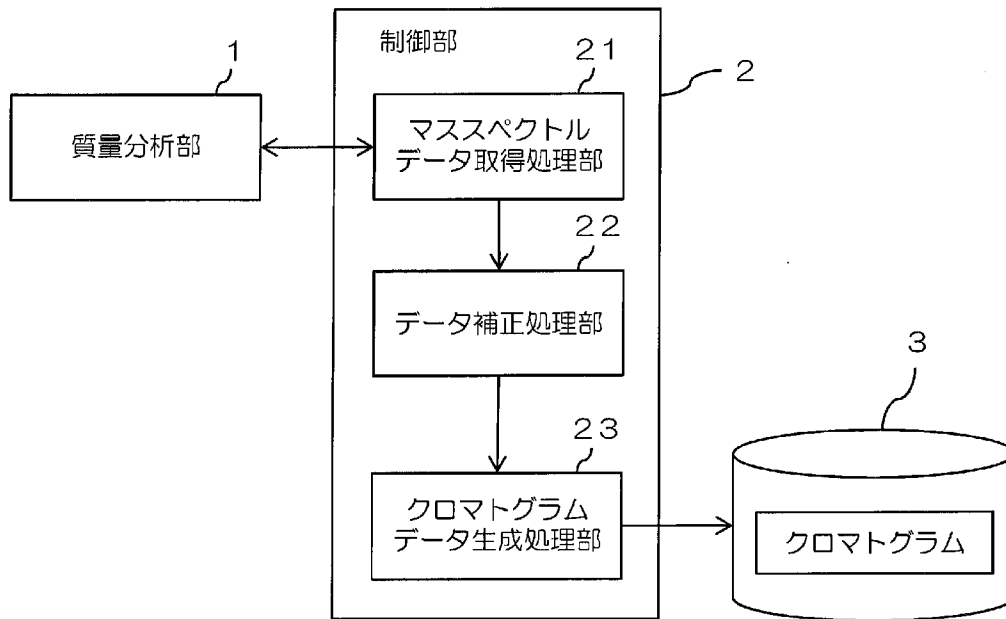
- [0047] 1 質量分析部
- 2 制御部
- 3 記憶部
- 2 1 マススペクトルデータ取得処理部
- 2 2 データ補正処理部
- 2 3 クロマトグラムデータ生成処理部

## 請求の範囲

- [請求項1] 未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行うことによりマススペクトルデータを取得するマススペクトルデータ取得処理部と、
- 前記マススペクトルデータから、前記標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去することにより、当該マススペクトルデータを補正するデータ補正処理部とを備えることを特徴とする質量分析装置。
- [請求項2] 前記データ補正処理部による補正後の前記マススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成するクロマトグラムデータ生成処理部をさらに備えることを特徴とする請求項1に記載の質量分析装置。
- [請求項3] 前記マススペクトルデータ取得処理部は、前記データ補正処理部による補正後の前記マススペクトルデータに基づいて、次のマススペクトルデータを取得することを特徴とする請求項1に記載の質量分析装置。
- [請求項4] イオンを断片化させるイオン断片化部をさらに備え、
- 前記次のマススペクトルデータは、前記イオン断片化部に存在するイオンを断片化させて生成されるフラグメントイオンを含むマススペクトルデータであることを特徴とする請求項3に記載の質量分析装置。
- [請求項5] 未知試料及び標準試料をイオン化して同時に質量分析を行うことによりマススペクトルデータを取得するマススペクトルデータ取得ステップと、
- 前記マススペクトルデータから、前記標準試料に対応する質量電荷比における強度情報の全部又は一部を除去することにより、当該マススペクトルデータを補正するデータ補正ステップとを含むことを特徴とする質量分析方法。

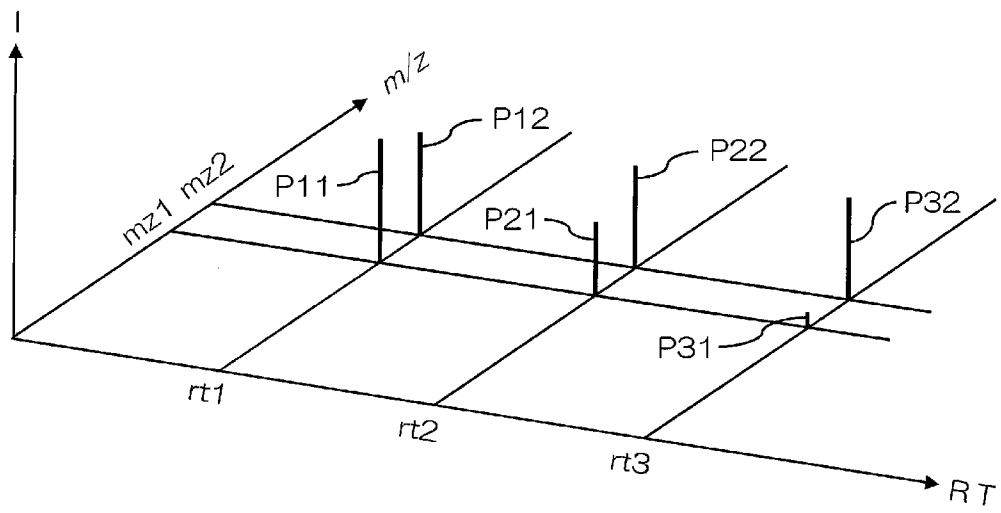
- [請求項6] 前記データ補正ステップによる補正後の前記マススペクトルデータを用いてクロマトグラムデータを生成するクロマトグラムデータ生成ステップをさらに含むことを特徴とする請求項5に記載の質量分析方法。
- [請求項7] 前記マススペクトルデータ取得ステップでは、前記データ補正ステップによる補正後の前記マススペクトルデータに基づいて、次のマススペクトルデータを取得することを特徴とする請求項5に記載の質量分析方法。
- [請求項8] イオン断片化部に存在するイオンを断片化させてフラグメントイオンを生成するフラグメントイオン生成ステップをさらに含み、  
前記次のマススペクトルデータは、前記フラグメントイオン生成ステップにより生成したフラグメントイオンを含むマススペクトルデータであることを特徴とする請求項7に記載の質量分析方法。

[図1]

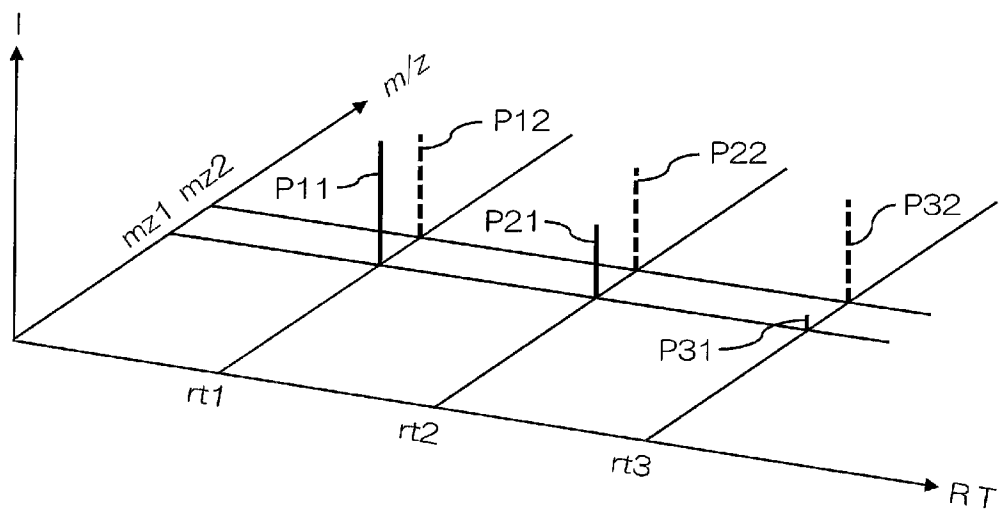




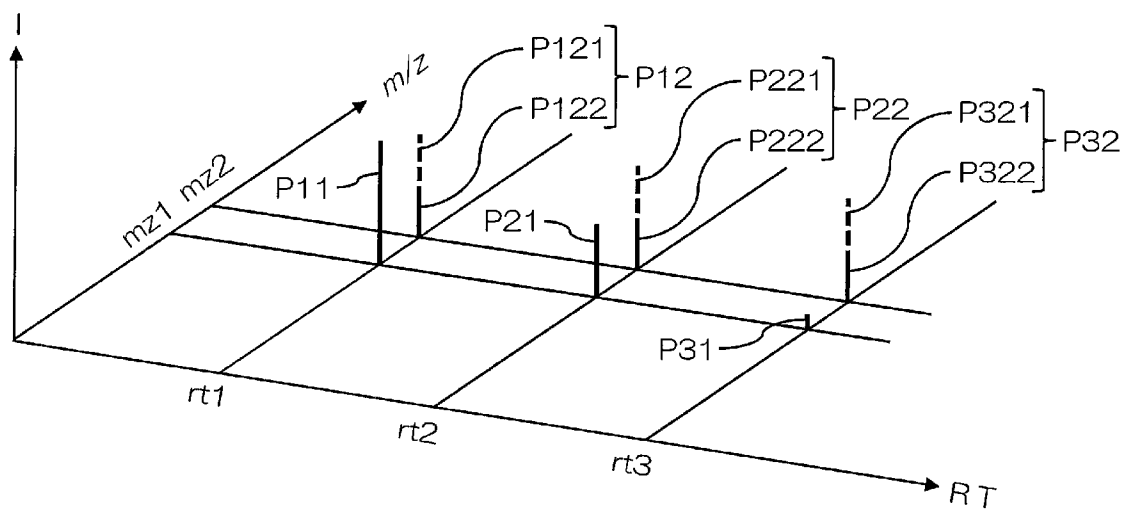
[図2]



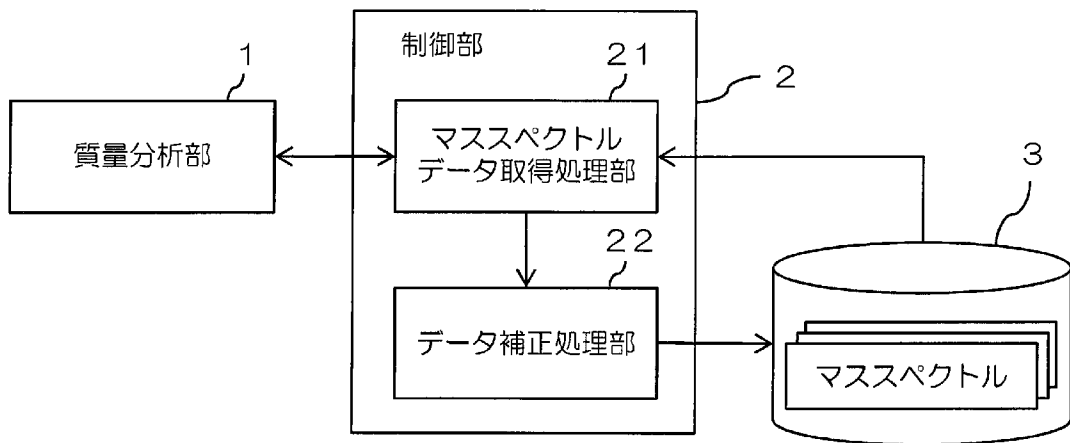
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/018320

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. G01N27/62 (2006.01) i, H01J49/26 (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)

Int. Cl. G01N27/62, H01J49/26

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 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-44803 A (JEOL LTD.) 22 March 2018,	1, 5
Y	paragraphs [0018]-[0049], fig. 1-3, 6 (Family: none)	2-4, 6-8
Y	JP 2017-129459 A (JEOL LTD.) 27 July 2017,	2, 6
	paragraphs [0018]-[0040], fig. 1-5 (Family: none)	
Y	JP 2015-49055 A (SHIMADZU CORP.) 16 March 2015,	3-4, 7-8
	paragraphs [0027]-[0054], fig. 1-8 (Family: none)	
A	JP 2018-10014 A (SHIMADZU CORP.) 18 January 2018,	1-8
	entire text, all drawings (Family: none)	

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  
06.07.2018

Date of mailing of the international search report  
17.07.2018

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/62(2006.01)i, H01J49/26(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. G01N27/62, H01J49/26

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

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
X Y	JP 2018-44803 A（日本電子株式会社）2018.03.22, 段落0018-0049、図1-3、6（ファミリーなし）	1,5 2-4,6-8
Y	JP 2017-129459 A（日本電子株式会社）2017.07.27, 段落0018-0040、図1-5（ファミリーなし）	2,6
Y	JP 2015-49055 A（株式会社島津製作所）2015.03.16, 段落0027-0054、図1-8（ファミリーなし）	3-4,7-8

☑ 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

06.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
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）

佐藤 仁美

2W

4073

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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	JP 2018-10014 A (株式会社島津製作所) 2018.01.18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8