

残留農薬検査における業務管理について（その5） ——分析機器のメンテナンスマニュアルの改善事例——

徳島県保健環境センター

堤 泰造・湯浅 智子・篠原 幸

Operative Management on the Survey of Pesticide Residues in Agricultural products
(Part 5 : a Case Study of Improvement on Maintenance Manual for Analytical Instruments)

Taizou TSUTSUMI, Tomoko YUASA and Miyuki SHINOHARA

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

要 旨

残留農薬検査業務管理の改善活動の一環として分析機器のメンテナンスマニュアルの改良について報告する。

Key words: 残留農薬 pesticide residue, 業務管理 operative management,
メンテナンスマニュアル maintenance manuals

【はじめに】

残留農薬検査のマニュアル類のうち分析機器の操作マニュアルについては、メーカー作成のマニュアルで代用しているのが一般的である。しかし、ガスクロマトグラフ質量分析計はマニュアルそのものの分量（ページ数）が膨大で内容が詳細多岐に及ぶため、初心者には理解しづらいものとなっている。

当所では人事異動のため、前任者から全く未経験の後任者に業務を引き継がなければならない場合が多く、操作担当者が引き継ぎ資料として簡易マニュアルを作成しているのが実情である。

しかし、操作に習熟した者が作成するマニュアルの記載内容は、備忘録的になる傾向があり必ずしも初心者に理解しやすいものではなかった。

今回、ガスクロマトグラフ質量分析計のカラムリークチェックを題材に、初心者の視点に立ったメンテナンスマニュアルの改良を試みたので報告する。

【対象とした分析機器及びメーカーマニュアル】

Agilent GC/MS5973N を対象機器とした。検討対象マニュアルとして対象機器メーカーが作成したマニュアル「5973 MSD オペレーション基礎 トレーニングテキスト」（横河アナリティカルシステムズ株式会社 Textbook Part Number

AT16B3J1-01（2005.5.）を使用した。

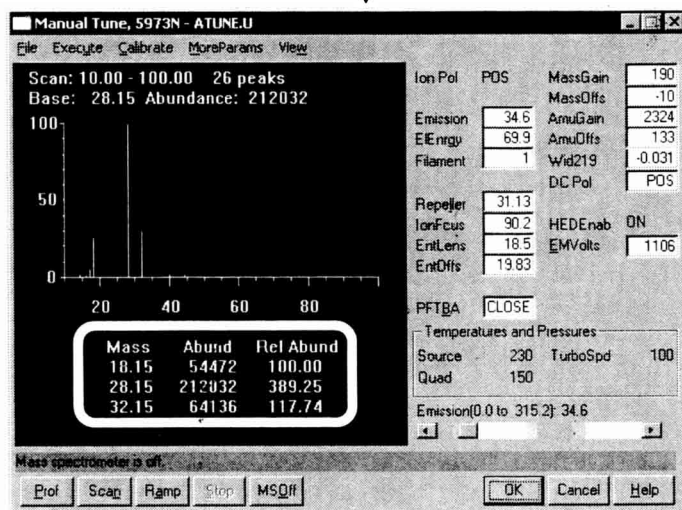
【マニュアルの特徴】

1. 対象とする「リークチェック」のコンピュータ操作手順を記載するのではなく、GC/MS システムの始動からの一連のメンテナンス操作を提示する。
2. 「読む」マニュアルではなく「書き込む」マニュアルとする。
 - (1) 「読む」マニュアルでは操作手順は理解できたとしても、機器の現状把握あるいはカラムの状況評価のための判断基準は分からない。メーカーマニュアル¹⁾（図-1）ではリークの判断基準として、窒素（28.00m/z）や酸素（32.00m/z）のスペクトル強度が「数万～数百万」の場合はリークしており、「数千～数万程度」の場合はリークしていないと記載されているが、これだけでは判断できない。
 - (2) 熟練者は使用している機器の過去からの状況等を勘案して経験から判断しているが、明確な数値は記憶あるいは記録していないのが現状である。
 - (3) そこで、熟練者が操作してメンテナンス日誌（ノートに記載）にスペクトル強度値を記録し、トレーニング時にこの日誌に追加して書き込む形のマニュアル（ワークブック付きマニュアル）に改めた。

⑦リークしていなければ、次のページ⑧へ進んでください。

もし、下のスペクトルのように 28.00 や 32.00 のピークが 18.00 のピークと同程度以上の検出されたときは、3つの Abund (強度)を確認してください。Abund が数万～数百万を示す場合には、どこかリークしている可能性があります。

必ず、スペクトルのパターンと Abund の両方を確認してください。パターンだけでは判断を誤る可能性があります。時間が経過して水分や空気の排出が進んだときには、リークしていなくても下のようなパターンになることがあるからです。Abund でみれば、数千～数万程度になるのでリークしていないことが分かります。スペクトルパターンだけでなく、Abund 値にも注意してリークか否かを見分けてください。



<リーク時の対処法>

まず、カラムやインサートなどの接続箇所を増し締めします。ただし、締めすぎないように注意してください。それでも改善しないときは、窒素やフロン系スプレーなどを接続箇所輕輕に吹き付けて、それらのイオンをスキャンしてみます。リークしていれば画面にピークが出現します。

もし、サイドプレートや注入口内部でリークが考えられる場合は、MSD を一旦停止 (ベント) してから点検します。また、カラムナットやフェラルが磨耗してシール性が落ちていることもあります。繰り返し使用しているものは新品に交換してください。

図-1 リークチェックマニュアル (メーカーマニュアル一部抜粋)

(4) このことによって、過去の機器の状況と正常な場合のスペクトル強度値の許容幅が容易に理解でき、リークの有無の判断情報を提示することができる。

3. カラムリークチェックのメンテナンス日誌には最終正常値のみならず、正常値に到達するまでの主要ポイントでのスペクトル強度値を記録する。

(1) 主要ポイントとは、具体的な操作手順直後のスペクトル測定時点のことで、熟練者によりそのポイントとスペクトル強度の変化状況が把握できている点である。

(2) ポイントごとのスペクトル強度の変化状況は熟練者が10回以上試行してスペクトル強度値の安定性を確認している。(表-1)

【リークチェックの操作手順とスペクトル強度測定】

1. Agilent GC/MS5973N の設定条件

- (1) カラム : DB-5ms 0.25mm×30m (0.25 μm)
- (2) ガードカラム : FS, Deactivated 0.25mm×3 m
- (3) GC 条件 : 定流量1.0ml/min, 初期オープン温度50℃
注入口250℃スプリットレス
- (4) 昇温条件 : 50℃ (1 min) →25℃/min→125℃→10℃/min→300℃ (7.5min)
- (5) MS 条件 : イオン源温度230℃, 四重極温度150℃
インターフェース温度280℃

2. リークチェックまでの操作手順

- (1) キャピラリーカラムを注入口及びMS インターフェースに取り付ける。このとき、カラムが固定される程度にナツ

表-1 カラムリークチェック メンテナンス日誌 記載例

月日	時間	m/z=18	m/z=28	m/z=32	Ion Gauge (Torr)	備考
2009. 5. 26 ガードカラム (3.3m) 交換, 金メッキシール, インサート, セプタム交換 MS11: 30再起動, ケミステーション13: 45再起動, H21_Scan. Method Load						
5/26	14:00	88,512	138,752	38,576	7.3×E-6	Pt.1
	14:03	92,480	7,721	3,482		Pt.2 (増縮後)
	14:05	GC 昇温空運転				
	14:55	28,584	5,221	2,403	6.9×E-6	Pt.3
	15:05	GC 昇温空運転				
	15:55	11,682	4,790	2,067	6.7×E-6	Pt.4
5/27	09:10	3,930	3,045	1,378		
2009. 6. 5 カラムカット5cm, 金メッキシール, インサート, セプタム交換 MS10: 20再起動, ケミステーション12: 20再起動, H21_Scan. Method Load						
6/5	12:30	53,120	76,144	20,784	7.1×E-6	Pt.1
	12:32	53,488	4,835	2,247	7.0×E-6	Pt.2 (増縮後)
	12:35	GC 昇温空運転				
	13:13	24,168	4,680	1,824	6.8×E-6	Pt.3
	13:15	GC 昇温空運転				
	13:55	11,456	3,842	1,701	6.7×E-6	Pt.4
6/8	09:00	2,864	4,006	1,570		
2009. 6. 18 カラムカット10cm, 金メッキシール, インサート, セプタム交換 MS09: 40再起動, ケミステーション11: 50再起動, H21_Scan. Method Load						
6/18	12:25	44,896	104,072	26,912	7.0×E-6	Pt.1
	12:28	41,048	16,808	5,499		Pt.2 (増縮後)
	12:35	GC 昇温空運転				
	13:15	12,792	3,674	1,320	6.8×E-6	Pt.3
	13:20	GC 昇温空運転				
	14:00	8,302	3,438	1,497	6.6×E-6	Pt.4
6/19	09:25	3,754	2,814	1,328		
2009. 7. 9 カラムカット10cm, 金メッキシール, インサート, セプタム交換 MS08: 50再起動, ケミステーション11: 20再起動, H21_Scan. Method Load						
7/9	11:35	50,216	156,288	41,880	7.0×E-6	Pt.1
	11:37	50,000	17,072	5,380		Pt.2 (増縮後)
	11:42	GC 昇温空運転				
	12:40	13,731	3,664	1,435	6.7×E-6	Pt.3
	12:42	GC 昇温空運転				
	13:40	6,909	3,067	1,441	6.6×E-6	Pt.4
7/13	10:05	3,587	2,962	1,253		
2009. 7. 15 カラムカット10cm, 金メッキシール, インサート, セプタム交換 MS12: 10再起動, ケミステーション14: 45再起動, H21_Scan. Method Load						
7/15	15:00	47,144	90,392	24,344	7.0×E-6	Pt.1
	15:05	49,992	10,668	2,867		Pt.2 (増縮後)
	15:06	GC 昇温空運転				
	15:45	21,264	4,936	1,593	6.8×E-6	Pt.3
	15:46	GC 昇温空運転				
	16:46	7,086	4,391	1,371	6.6×E-6	Pt.4
7/17	08:05	3,266	2,981	1,295		

トを締めつけ、締め付けすぎないように注意する。

- (2) キャピラリーカラムにヘリウムを10分程度所定の流量で流した後、注入口温度を上げ、真空マニフォルドをセットする。
- (3) MS 本体正面の電源を ON にする。
- (4) 2時間経過した時点でイオンゲージを ON にする。
- (5) 10~15分経過した後、ケミステーションを起動する。
- (6) 1. の設定条件メソッドを呼び出し、MS イオン源温度、四重極温度を所定の温度に設定し安定させる。

3. ポイントごとのスペクトル強度の測定

(1) <ポイント 1 >

2. (6)の直後 (MS 電源 ON から約2時間30分後) 水分 (18.00m/z)、窒素 (28.00m/z) 及び酸素 (32.00m/z) のスペクトル強度を測定・記録すると同時にイオンゲージの真空度を記録する。

(2) <ポイント 2 >

キャピラリーカラム取付け部分のナットを回転角約60度以内で増し締めし、オープンを閉じオープン温度が安定した後(約1分後)スペクトル強度を測定・記録する。

(3) <ポイント 3 >

GC 昇温空運転を実施する。終了後オープン温度が初期温度に戻った時点で、スペクトル強度及びイオンゲージ真空度を測定・記録する。

(4) <ポイント 4 >

再度 GC 昇温空運転を実施し、ポイント 3 と同様の測定等を行う。

【スペクトル強度の評価】

1. ポイントごとのスペクトル強度の変化状況

- (1) <ポイント 1 >でのスペクトル強度は真空マニフォルドの大気圧解放時間、キャピラリーカラムの使用状況及びカラム取り付け部分からの空気の漏れ込み状況等で水分 (18.00m/z)、窒素 (28.00m/z)、酸素 (32.00m/z) ともに一定の値をとらない。
- (2) <ポイント 2 >では、水分(18.00m/z)の強度は<ポイント 1 >とほぼ変わらず、窒素(28.00m/z)、酸素(32.00m/z)が約10%以下に低下する。
- (3) <ポイント 3 >では水分 (18.00m/z) の強度が約50%程度に低下する。窒素 (28.00m/z)、酸素 (32.00m/z) の強度も低下する。
- (4) <ポイント 4 >では水分(18.00m/z)、窒素(28.00m/z)及び酸素 (32.00m/z) の強度が<ポイント 3 >よりさらに低下する。

2. リーク状況の判断

- (1) 上記のスペクトル強度の変化を示した場合、リークが

無いと判断する。

- (2) リークの有無は一晩放置した後、水分 (18.00m/z)、窒素 (28.00m/z) 及び酸素 (32.00m/z) のスペクトル強度を過去の記録 (同様の状況でのデータ) と比較し最終的に判断する。

3. GC 昇温空運転

GC 昇温空運転とは、溶媒を注入せずかつ MS をモニターしない (フィラメントを ON にしない) 状態で GC の昇温プログラムのみを実行することを指す。

この操作は真空マニフォルドからの水分等の排除を短時間で促進する効果があり、リークチェックの操作手順の定型化に寄与した。(図-2にマニュアルを示す。)

4. ネガティブデータの提示

ガードカラムと本体カラムの接続が不十分な (この部分から空気の漏れ込みがある) 状態で一連のポイントごとのスペクトル強度の測定を実施しておく。

【まとめ】

機器分析はコンピュータで制御され高密度にデジタル化された分野の一つである。その反面、使用する機器のメンテナンスには、「経験や勘どころ」に頼る職人技とも言えるアナログ的な一面も依然として温存されている。

そのため、だれでもメンテナンスできる機器は少なく、メンテナンストレーニングの重要性はますます高まってきている。

残留農薬検査のような複雑なプロセスの集合体では、前回²⁾報告した解析過程以外にも、メンテナンスレベルでの改善も必要である。

当所の従来からのマニュアルあるいはトレーニングは「教える」部分に力点が置かれ、「考えさせる・判断させる」部分が欠如していたため、初心者に分かりにくい印象を与えたものと思われる。

今回の試みのような、熟練者の操作過程を分解し評価可能な工夫をしたうえで、熟練者の操作手順をなぞりながら技術を習得できるマニュアル等の整備が今後必要と考えられる。

【参考文献】

- 1) 「5973MSD オペレーション基礎 トレーニングテキスト」p4~15 (横河アナリティカルシステムズ株式会社 Textbook Part Number AT16B3J1-01 (2005.5.))
- 2) 堤 泰造ら, 徳保環七生報. No 25, p7~9 (2007)

GC 昇温空運転の方法 (Ver 2)

060427 作成

090610 改訂 (Ver 2)

<定義>

溶媒をインジェクトしないで GC の昇温プログラムのみを作動させることを「GC 昇温空運転」と呼ぶ。

<目的>

- ① MS を起動した直後は、イオン源の中に水分子が多量に残存しているため、イオン源に放出されるキャリアガス温度を上昇させることで水分子の排除を促進させる。
- ② カラム内の液層に残存している空気や水分を排出させる。

<方法>

- ① 注入モードをマニュアルにして、溶媒を注入せずにキャリアガスを流しながら GC オープンを昇温させる。
- ② MS のモニターは不要であり、フィラメントを作動させない。

手順

- ① 溶媒測定用の測定メソッドを Load しておく。(<Instrument Control 画面> Method | Load... →)
- ② ケミステーションの <Instrument Control 画面> で上の「Instrument」をクリック。
- ③ Instrument | Inlet/Injection Type... | → 「Inlet and Injection Parameter」ウィンドが開く。
- ④ ウィンド内の Injection Source をプルダウン(▼)し、「GCALS」から「Manual」に変更するとオートサンプラーが作動しなくなる。
- ⑤ 同ウィンド内の「Use MS」のチェックをはずすと MS がモニターされなくなる。
- ⑥ GC 本体のコントロール・キーボード上の「Prep Run」を押す。
- ⑦ ステータス・ボードの「Prep Run」が点灯して平衡時間が経過してから「Start」キーを押す。
- ⑧ GC の昇温プログラム (溶媒測定用の測定メソッドの GC 設定のみが有効に作動する) が開始される。
- ⑨ 昇温プログラム終了後、④ ⑤ を元の設定に戻しておく。

<効果>

- ① メンテナンス時にカラムの注入口側や MS 側から流入してカラム内の液層に残存している空気や水分を排出させる。
- ② 昇温プログラムの焼き出し温度 (300℃) でヘリウムガスがイオン源に流出するので、イオン源内に残存する水分子の排除に寄与する。(完全に排除されるには一晩必要。)

図-2 GC 昇温空運転 マニュアル