

## 最終報告書

米国国立労働衛生研究所 契約番号 254-2005-M-11698  
NIOSH Contract No. 254-2005-M-11698

“ナノ粒子の呼吸保護具用フィルター材の透過について”  
“*Penetration of Nanoparticles through Respirator Filter Media*”

### Prepared by

David Y.H. Pui and Seong Chan Kim  
Particle Technology Laboratory  
Mechanical Engineering Department  
University of Minnesota  
111 Church Street, SE  
Minneapolis, MN 55455

### Submitted to

Dr. Samy Rengasamy  
NPPTL, NIOSH  
626 Cochran Mill Road  
Pittsburgh, PA 15236

2006年4月2日

University of Minnesota

NIOSH contract # 254-2005-M-11698

Title: "Filtration efficiency of typical respirator filters for nanoscale particles"

略語

ASTM	American Society for Testing and Materials	アメリカ材料試験協会
COV	coefficient of variation	変動係数
CPC	condensation particle counter	凝縮型粒子計数器
DMA	differential mobility analyzer	電気移動度測定装置
HEPA	high efficiency particulate air	高効率に集塵された空気
HVAC	heating, ventilating, and air conditioning	暖房、換気および空調
PTFE	polytetrafluoroethylene	ポリテトラフルオロエチレン
SMPS	scanning mobility particle sizer	走査型モビリティ粒径分析装置
SEM	scanning electron microscope	走査型電子顕微鏡
UCPC	ultrafine condensation particle counter	凝縮型超微粒子計数器

## 要約

本試験においては、様々なフィルター材（4種のグラスファイバーフィルター、4種のエレクトレットフィルター、1種のナノファイバーフィルター）についてナノ粒子の透過を試験した。3～20 nmの銀ナノ粒子を用いて面速度が5.3、10及び15 cm/sの条件で行った。銀粒子は高純度の銀粉を発生源として電気炉で870°Cに加熱して調製した。この温度はこのサイズ範囲の銀ナノ粒子の必要な量を調製できる最適値である。ナノ-DMA (nano-DMA) を用いて粒子サイズを分級した後で、それぞれのサイズのナノ粒子の透過を測定するために、UCPCを用いて被験フィルターの上流と下流の両方で粒子数を計測した。粒子のサンプリング時間はフィルターの上流では $10^5$ 個以上、下流では10個以上計数できる十分に長い時間とし、これにより高性能フィルター (high efficiency filter) の性能を99.99%の効率で測定可能である。誤差を小さくするために、それぞれの測定では異なる実験者が異なる日時にそれぞれのフィルター材から得られた異なるサンプルを用いて少なくとも5回繰り返した。その結果、本試験ではすべての被験フィルター材でエラーバーが小さく、非常に均一なデータが得られた。従来のろ過理論及び Wang et al. (2006)によるコンパニオンモデリング試験 (companion modeling study) から予測されるように、粒子の透過は3 nmまで一定して減少し、3 nmまではナノ粒子の熱反発 (thermal rebound) を示す兆候は認められなかった。

## 緒言

ナノメートルの大きさの物質を取扱って新しい物質、構造及びデバイスを創造するナノテクノロジーは、今日の新たな産業革命の開始の可能性を秘めている。我々の生活の改善に結びつくその新製品の可能性には驚くべきものがある。ナノ粒子には同じ物質の大きなサイズの粒子 (**bulk samples**) とは大きく異なる振る舞いを示し、特異的な電気的、光学的、化学的及び生物学的性質を示す。ナノ粒子の特殊な性質から、ナノ粒子にばく露される労働者又は使用者の健康に及ぼす悪影響の可能性が懸念されている。したがって、ナノ粒子に関する研究は多くの研究室や工業界で注目されており、とくにナノ粒子の健康に及ぼす影響とその制御に関する研究について関心が持たれている。

空気浄化にはろ過が最も簡単で一般的な方法であり、呼吸器の保護 (**respiratory protection**)、精錬排出物の空気浄化 (**air cleaning of smelter effluent**)、核物質及び有害物質の処理及びクリーンルームのような様々な用途でエアロゾルのろ過 (**aerosol filtration**) が使用されている。しかし、ろ過のプロセスは複雑であり、一般原理はよく知られているが理論と実際の間にはまだギャップが存在している (**Hinds, 1999**)。とくに、最近のモデリングや実験では、熱反発によりナノ粒子がフィルターを透過する可能性が指摘されている。さらに、システムのセットアップ及び粒子計測の困難さのために、ナノ粒子の透過については明らかになっていない。**Wang** 及び **Kasper (1991)** は、ナノ粒子の透過に関する数値モデルを提起し、弾性及び表面付着パラメータ (**elastic and surface adhesion parameters**) に著しく依存するサイズが 1~10 nm の範囲では粒子の熱インパクト速度 (**thermal impact velocity**) が臨界粘着速度 (**critical sticking velocity**) を超えることを示した。**Ichitsubo et al. (1996)** は、ワイヤースクリーン (**wire screens**) を使ってナノ粒子の透過の実験を行い、熱反発のために 2 nm 以下のサイズのナノ粒子の透過性は理論上の結果よりも高いことを示した。これに続いて、**Alonso et al. (1997)** は、タンデム DMA (**tandem DMA**) 法を使用した。が、**Ichitsubo et al.** と同じサイズ範囲では粒子バウンス効果 (**particle bounce effects**) を検出できなかった。しかし、**Balazy et al. (2004)** は、繊維フィルター材 (**fibrous filter media**) のナノ粒子透過性を測定し、20 nm の粒子サイズで熱反発によるろ過効率の減少を認めた。しかし、現在のところ、ナノ粒子のろ過に及ぼす熱反発の効果は十分に確認されておらず、個人用呼吸保護具に対するろ過の要求性能を定めるためにナノ粒子のろ過特性 (**air filtration properties**) を研究することは重要である。

本試験においてはナノ粒子透過試験装置 (**nanoparticle filtration test system**) を確立し、3~20 nm の銀ナノ粒子を用いて面速度が 5.3、10 及び 15 cm/s の条件で様々なフィルター材 (4 種のグラスファイバーフィルター、4 種のエレクトレットフィルター材、1 種

のナノファイバーフィルター) についてナノ粒子の透過を試験した。

## 実験

図1にナノ粒子透過試験装置の概略を示した。ナノ粒子透過試験装置は、ナノ粒子発生装置 (nanoparticle generation system)、分級装置 (size classification system) 及び透過測定装置 (penetration measurement system) から構成されている。電気炉は高純度の銀粉 (99.999%, Johnson Mattney Electronics) から銀ナノ粒子を発生させるために用い、清浄圧縮空気をキャリアーガスとして3.0 lpmの流速で使用した。加熱管 (heating tube) の中央にナノ粒子の発生源である銀粉を置いて気化させ、冷却部 (colder parts) で一定のサイズ範囲の銀ナノ粒子に凝縮させた。図2に示すように、粒径分布は電気炉の温度で制御できる。高温では気化速度が上昇し、凝縮する蒸気の塊 (enlarged mass) が膨張し、凝縮で生成する粒子サイズを大きくするために (Scheibel and Porstendorfer, 1983)、温度が上昇すると電気炉で調製する銀ナノ粒子の平均のサイズと粒子個数濃度 (particle number concentration) は増加する。

銀ナノ粒子にポロニウム210 ( $^{210}\text{Po}$ ) で Boltzman 分布 (Boltzman charge distribution) の荷電をし、ナノ微分型電気移動度測定装置 (nano-DMA, Model 3085, TSI) で分級した。その後別の  $^{210}\text{Po}$  で中和した銀ナノ粒子を試験フィルターに通し、フィルターの上流及び下流の粒子数を凝縮型超微粒子計数器 (ultrafine CPC) (Model 3025A, TSI) により一定のサンプリング時間で計測して、ナノ粒子の透過率を算出した。上流で  $10^5$  個、下流で 10 個以上検出するように粒子のサンプリング時間を十分に長くすることで、高性能フィルター (high efficiency filter) で 99.99% の効率を検出できる。誤差を小さくするために、それぞれの測定は異なる実験者が異なる日時にそれぞれのフィルター材から得られた異なるサンプルを用いて 5 回以上繰り返した。

Chen et al. (1998) は、ナノ粒子の損失を減少させるために nano-DMA (nano-DMA) 中でのナノ粒子の移動について検討し、循環に関する問題 (recirculation problem) を減少するための新しい入り口 (inlet) のデザインを提案した。この場合、分級域での流速のマッチングを改善し、また入り口のスリット (entrance slit) の上流側への電場の漏れ (electric field penetration) を回避するために、スリットの幅を小さくしている。その結果として、本 nano-DMA はナノ粒子を高精度に分級 (sizing) し、分取できる。図3に SMPS (Model 3080, TSI) 及び CPC (Model 3022A, TSI) で測定した nano-DMA の校正結果を示す。この粒径分布は分級用の nano-DMA の下流で測定したものであるが、その結果は nano-DMA で分級したナノ粒子は単分散 (mono disperse) であり、それぞれのナノ粒子

透過試験に適合するものであった。

表1にこの試験で使用された4種類のグラスファイバーろ紙 (fiberglass filter papers) の規格を示した。このろ紙はHollingsworth and Vose of East Walpole, MA 02032, U.S.Aで製造されたものであり、元々はASTM F1215-89の標準である“ラテックス球形粒子を用いた気流中での平板フィルター材の初期効率を測定するための標準法 (Standard Method for Determining the Initial Efficiency of a Flatsheet Filter Media in an Airflow Using Latex Spheres)”の精度及び正確さの決定に使用するために提供されたものであった。そのろ紙は均質であり (are of very low variability)、厚さ、単位面積当たりの質量、初期圧力降下 (initial pressure drop) 及び初期DOP (訳者註：フタル酸ジオクチル、標準気中粒子のこと) 透過率 (initial DOP penetration) の変動係数はそれぞれ4、1、2及び3%以下であった (Japuntich, 1991)。HEシリーズ (HE series) では小さい粒子サイズに対応するHEPA領域 (HEPA regime) に近いものであり、HFシリーズ (HF series) では標準的なHVACシステム (standard HVAC systems) と同程度のものである。これらのフィルター材ではフィルターの形を保つ支持繊維 (supporting fiber) と粒子を捕捉する主繊維 (main fibers) の組み合わせが異なっており、ろ過効率は主繊維の量に比例する。図4にH&Vグラスファイバーフィルター材の500倍に拡大したSEM写真を示す。HEフィルター材のポアサイズはHFフィルター媒体よりもはるかに小さく、繊維の直径についても同じようにHEフィルター材が小さく、HEフィルター材の主繊維の割合はHFフィルター材よりもはるかに大きい。

表2にこの試験で使用した市販のフィルター材のリストを示す。4種類のエレクトレットフィルター材 (フィルター材A、B、C及びD) は3M社及びLydall, Inc.で製造され、作業環境で広く使用される市販の呼吸保護具に使用されているものである。フィルター材EはW.L. Goreが製造したナノサイズのe-PTFE (延伸ポリテトラフルオロエチレンメbran) であり、産業用超高性能ろ過装置 (ultra high efficiency filtration industrial applications) に使用されるものである。図5にはこの試験で試験した市販のフィルター材のSEM写真を示す。SEM写真で示されているように、H&Vグラスファイバーフィルター材と比較すると孔の配列 (porosity) が均一ではない。しかし、フィルター材Eはフィルター材全体で孔の配列が均一なために、高い再現性が期待できる。

ろ過面積が $17.34 \text{ cm}^2$ のポータブルフィルターホルダーに被験フィルターを取り付け、試験装置の最後の部分に取り付けた真空ポンプでフィルター材を通過する面速度をコントロールした。試験は面速度を5.3、10.0及び15.0 cm/sとして実施した。それぞれの試験の前に、フィルターホルダーからの漏れをチェックするために、試験フィルターの下流の末端でナノ-DMAに対する電圧をゼロボルトにして粒子数測定を実施した。各測定

はフィルターの上流の測定を行った後、流路を切り替えて下流の測定を行った。下流の測定を行う前に、再度DMAの電圧を0にして測定を行い、サンプリングチューブ内に粒子が残存しないことを確認した。

## 結果及び考察

ナノ粒子の透過率を4種類のグラスファイバーフィルター材、4種類のエレクトレットフィルター媒体及び1種類のナノファイバーフィルター材について銀ナノ粒子を用いて測定した。すべての実験結果をナノ-DMAで分級した電気移動度粒径 (electrical mobility diameter) ごとにパーセント透過率で示した。それぞれのデータは少なくとも5回の測定の平均値であり、最大値及び最小値をエラーバーで示した。誤差を小さくするために、それぞれの測定は異なる実験者が異なる日時にそれぞれのフィルター材から得られた異なるサンプルを用いて実施した。図6に5.3 cm/sの面速度のときのH&Vグラスファイバーフィルター材のナノ粒子透過を示した。この面速度は保護具用フィルター材の試験では標準の値である。電気炉の設定温度は870°Cであり、この温度でサイズ範囲が3~20 nmの適切な量の銀ナノ粒子を発生させることができる。少なくとも上流で105個、下流で10個の粒子を検出するようにサンプリング時間を十分に長くした。このようなサンプリング時間とすることで、高性能フィルターでの効率は99.99%を測定可能である。測定結果はエラーバーが小さく安定している。H&Vグラスファイバーフィルター材の中ではろ過効率が最少であったHF 0012の場合は3 nmまでのすべての粒子サイズで結果を得ることができたが、HE 1073の場合は高いろ過効率のために9 nm以下の粒子の透過は測定できなかった。その測定では、サンプリング時間を30分に延長しても下流の測定点では粒子を計数できなかった。この結果は、粒子の透過は従来のろ過理論 (traditional filtration theory) から予測されるように3 nmまで一定して減少し、3 nmまではナノ粒子の熱反発を示唆する明らかな結果は認められなかった。

図7及び8に、面速度がそれぞれ10及び15 cm/sのときのH&Vグラスファイバーフィルター材のナノ粒子の透過を示した。高い面速度の場合ろ過領域を透過するときの滞留時間が短いために高めの透過率を示した。透過率の結果は面速度が5.3 cm/sのときと同じ傾向であった。図9には面速度が5.3 cm/sのときの市販のフィルター材のナノ粒子の透過率を示した。ナノ粒子の透過率は粒子サイズの減少に伴って3 nmまで一定して低下し、熱反発を示唆する結果は認められなかった。これらの結果では、H&Vグラスファイバーフィルター材よりも大きなエラーバーが認められた。それは前述のようにフィルター材Eを除いて繊維の径、多孔性及び繊維の電荷状態が不均一なためである。

H&Vグラスファイバーフィルター材について面速度を5.3 cm/sとしたときのこの試験で得られたナノ粒子透過率のデータをJapuntich et al. (2005)が実施したサブミクロン粒子 (submicron particle) (20~200 nm) のデータと合わせて図10に示す。Japuntich et al. は、粒子透過率の測定にはTSI 8160 自動フィルターテスター (automated filter tester) を用い、粒子としては噴霧器 (atomizer) を用いて発生させた塩化ナトリウム (NaCl) 粒子を使用した。グラフに示すように、試験した粒子が異なるものであっても、試験の結果は20 nmの粒子サイズでは互いによく合致するものであった。これはナノ粒子に対するろ過の主要なメカニズムはブラウン拡散 (Brownian diffusion) であるためであり、粒子の密度に影響されないためである。

## 結論

本試験では、様々なフィルター材 (4種類のグラスファイバーフィルター材、4種類のエレクトレットフィルター材及び1種類のナノファイバーフィルター材) について、3~20 nmの銀ナノ粒子を用いて、5.3、10及び15 cm/sの面速度でナノ粒子の透過を測定した。ナノ-DMAの校正及び適切な漏洩試験を行って、この試験装置で再現性及び信頼性の高いデータを得ることができることを確認した。誤差を小さくするために、それぞれの測定では異なる実験者が異なる日時にそれぞれのフィルター材から得られた異なるサンプルを用いて少なくとも5回繰り返した。電気炉は3~20 nmのサイズの銀ナノ粒子の十分量を発生できる温度に設定した。粒子のサンプリング時間は少なくとも上流で $10^5$ 個、下流で10個の粒子を検出するようにサンプリング時間を十分に長くし、この条件で高性能フィルターの効率は99.99%まで測定できる。本試験ではすべてのフィルター材でエラーバーが小さく再現性の高い結果が得られた。粒子の透過は従来のろ過理論から予測されるように3 nmまで一定して減少し、9種類のフィルター材についてまた3つの異なる面速度において、3 nmまではナノ粒子の熱反発を示唆する明らかな結果は認められなかった。さらに、サブミクロン粒子 (20~200 nm) を用いて実施した別の試験の結果と同じ粒子サイズでは良い一致を示した。

## 文献

Alonso, M., Y. Kousaka, T. Hashimoto, and N. Hashimoto, 1997, Penetration of nanometer-sized aerosol particle through wire screen and laminar flow tube, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 27, pp. 471-480.

Balazy, A., A. Podgorsky and L. Gradon, 2004. EAC Proceeding Vol. II, S967-S968.



Chen, D.-R., D.Y.H. Pui, D. Hummes, H. Fissan, F.R. Quant and G.J. Sem, 1998, Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *Journal of Aerosol Science*, Vol. 29, No. 5/6, pp. 497-509.

Hinds, W. C., 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, New York.

Ichitsubo, H., T. Hashimoto, M. Alonso, and Y. Kousaka, 1996, Penetration of ultrafine particles and ion clusters through wire screen, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 24, pp. 119-127.

Japuntich, D.A., 1991. Particle clogging of fibrous filters, Ph.D. Thesis, Loughborough University of Technology, Loughborough, U.K.

Japuntich, D.A., L. Franklin, D.Y.H. Pui, T. Kuehn and S.C. Kim, 2005, Air filtration testing the TSI 8160 automated filter tester for solid and liquid aerosol of 15 to 400 nm diameter, Second International Symposium on Nanotechnology and Occupational Health, Minnespolia, MN.

Scheibel, H.G. and J. Porstendorfer, 1983. Generation of Monodisperse Ag- and NaCl- Aerosol with Particle Diameter Between 2 and 300 nm. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 14, No. 2, pp. 113-126.

Wang, H.-C., and G. Kasper, 1991, Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol 22, pp. 31-41.

図表

表 1. H&Vグラスファイバーフィルター媒体の規格

Filter Parameters		Media			
		HE1073	HE1021	HF0031	HF0012
Thickness (cm)	Ave.	0.053	0.069	0.074	0.074
	%COV	2.3	4.3	2.3	2.3
Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Ave.	63.9	80.3	82.6	69.2
	%COV	0.53	0.67	0.86	0.92
Pressure Drop at 5.3 cm/s (mmH <sub>2</sub> O)	Ave.	8.4	4.7	3.5	1.3
	%COV	1.48	1.35	1.94	1.47
DOP % Penetration 0.3 μ m at 5.3 cm/s	Ave.	12.8	39	45.8	79.9
	%COV	2.2	1.7	0.92	1.24
Fiber Density (g/m <sup>3</sup> )	-	2.4	2.4	2.4	2.4
Solidity	-	0.050	0.049	0.047	0.039
Effective Fiber Diameter (μ m)	-	1.9	2.9	3.3	4.9
Effective Pore Diameter (μ m)	-	8.8	13.4	16.1	26.2

表 2. 市販のフィルター媒体の規格

Name	Type	Manufacturing Method
Media A	Corona Charged Blown Fiber (mid-size fiber)	Melt Blowing Process
Media B	Highly Charged Blown Fiber (mid-size fiber)	Melt Blowing Process
Media C	Split Film Fiber	Film Extrusion Process
Media D	Highly Charged Blown Fiber (fine-size fiber)	Melt Blowing Process
Media E	e-PTFE Membrane Filter	-

- 図1. ナノ粒子透過試験装置の概略図
- 図2. 温度によって変化する銀粒子の粒径分布
- 図3. ナノ-DMAの校正
- 図4. H&Vグラスファイバーフィルター材のSEM写真(× 500)
- 図5. 市販のフィルター材のSEM写真
- 図6. 5.3 cm/sの面速度のときのH&Vグラスファイバーフィルター材のナノ粒子透過
- 図7. 面速度が10 cm/sのときのH&Vグラスファイバーフィルター材のナノ粒子の透過
- 図8. 面速度が15 cm/sのときのH&Vグラスファイバーフィルター材のナノ粒子の透過
- 図9. 市販のフィルター材のナノ粒子の透過率
- 図10. H&Vグラスファイバーフィルター材を用いた試験結果と他の試験結果との比較