

# SEM 観察に用いる気中粒子捕集用ポリカーボネートメンブレン フィルターの表面捕集効率の評価

緒方 裕子\*1, 山田 丸\*1, 小野 真理子\*2, 鷹屋 光俊\*1, 小倉 勇\*3

ナノ粒子などの微粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察する際に用いるポリカーボネートメンブレンフィルターの捕集効率および表面捕集効率に対するフィルターパッドの影響を評価した。測定には静電分級器で分級した塩化カリウム粒子 (30~400 nm の単分散粒子) を用い、フィルター通過前後の粒子数濃度を凝縮粒子カウンター (CPC) で測定して捕集効率を求めた。また、粒子を捕集したフィルターを SEM で観察してフィルター表面に捕集された単位面積当たりの粒子数を求め、CPC で測定したフィルター通過前の粒子数濃度と比較して表面捕集効率を求めた。その結果、孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターでは、100~150 nm 付近の粒子の捕集効率が最も低く、吸引流量が 2.0, 1.0, 0.8 L/min と低くなるほど捕集効率が全体的に上昇した。表面捕集効率を 0.8 L/min で測定した結果、50~100 nm の粒子の表面捕集効率が最も低くなり (約 0.2)、粒径が大きくなるほど表面捕集効率は上昇した。また、フィルター単体での表面捕集効率の測定結果とサポートパッドを用いた際の測定結果がほぼ一致したことから、孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のフィルターでは表面捕集効率の測定にサポートパッドを用いた評価が可能であることが確認できた。

**キーワード:** ポリカーボネートメンブレンフィルター, SEM, 気中粒子, 表面捕集効率, サポートパッド。

## 1. はじめに

空気中に浮遊する粒子は、粒子の大きさや形態、組成などにより空気中での挙動や体内での沈着部位、健康影響などが変化するため、気中粒子のリスクを評価する際にこれらの情報は重要である。これらの情報を得るための方法の一つとして電子顕微鏡による個別粒子分析があるが、一般に電子顕微鏡は高額な装置であり、試料を観察するために複雑な前処理が必要な場合もある。走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) は透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) よりも比較的操作が簡単であり、前処理やフィルターなどの捕集材の自由度も比較的高く、近年では安価で操作も簡易な卓上 SEM も発売されている。労働衛生分野においても、ナノマテリアルの取り扱いや管理濃度の低下により、今後個別粒子分析が重要になると考えられる。

SEM により気中粒子の観察を行う場合、表面が平滑なフィルターが捕集材として適しており、ポリカーボネートメンブレンフィルター (以下、ポリカーボネートフィルター) が用いられることが多い<sup>1,2)</sup>。ポリカーボネートフィルターは平滑な表面に均一径の円筒状の細孔を持つ構造をしており、フィルター孔径より小さい粒子でも、粒子とフィルターの相互作用 (慣性、さえぎり、拡散の

影響) によりフィルターに捕集されることが理論的に知られている<sup>3-6)</sup>。SEM ではフィルター表面に捕集された粒子のみが観察対象となるため、気中粒子の濃度や粒径分布を SEM 観察により定量的に評価しようとする場合、フィルター表面での粒子の捕集効率 (表面捕集効率) で補正する必要がある。

ポリカーボネートフィルターは厚さが 10  $\mu\text{m}$  程度と非常に薄いため、フィルターホルダーにセットする際に保持板としてサポートパッドや金属メッシュのサポートスクリーンが用いられる。しかし、サポートスクリーンを用いた場合、メッシュの金属部分と接するフィルターの細孔が塞がれるため、フィルター上に粒子が捕集されない部分ができるとともに、フィルター全体の表面速度が変化することで表面捕集効率も変化することが指摘されている<sup>7)</sup>。実際にサポートスクリーンを用いて長時間ポリカーボネートフィルターで捕集した結果、SEM 画像ではメッシュの形に沿って粒子が捕集されていない部分 (図 1 の黒色部分) が確認できた。

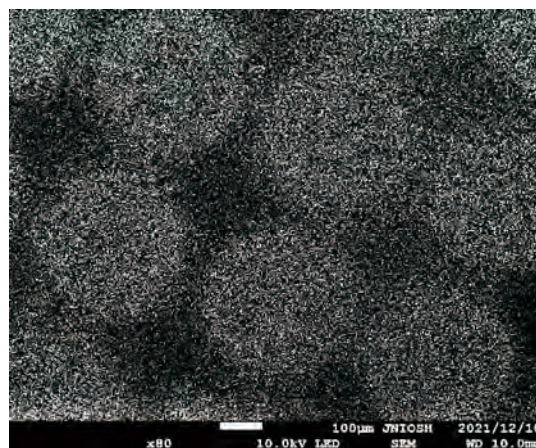


図 1 金属メッシュのサポートスクリーンを用いて長時間捕集したポリカーボネートフィルターの SEM 画像

\*1 労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター ばく露評価研究部

\*2 労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター 化学物質情報管理部

\*3 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 排出暴露解析グループ

連絡先: 〒214-8585 神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

労働安全衛生総合研究所 化学物質情報管理研究センター

ばく露評価研究部 緒方 裕子

E-mail: ogata@h.jniosh.johas.go.jp

そこで、本研究ではポリカーボネートフィルターの捕集効率および表面捕集効率を評価するとともに、サンプラーの保持板としてよく用いられるセルロース製のサポートパッドが表面捕集効率に及ぼす影響を評価した。ここでは、「捕集効率」はフィルター全体の捕集効率を意味し、「表面捕集効率」はフィルターの表面における捕集効率を意味する。

## 2. 実験方法

### 2.1. 捕集効率の測定方法

ポリカーボネートフィルターは孔径が小さいほど圧力損失が上昇するため使用できる吸引ポンプが制限されること、また、圧力損失が高くなるとフィルター単体での評価が難しくなることから、本研究では孔径 1.0 μm で直径 25 mm のポリカーボネートフィルター (110610, Whatman) を用いて捕集効率を評価した。捕集効率の測定方法は、既存研究の実験方法<sup>6)</sup>を参考にした。図 2(a) に、本研究で用いたフィルターの捕集効率の測定方法の概要図を示す。配管には導電性シリコンチューブおよび金属製のコネクタを用い、可能な限り静電気の影響を排除した。フィルターホルダーとしてアスベスト測定に用いられるポリプロピレン製の導電性フィルターカセット (SKC) を使用し、直径 25 mm のフィルターを内径 20 mm のパッキンで挟んでセットした。この時、フィルターの有効ろ過面積は 3.14 cm<sup>2</sup> である。このカセットは筒状の構造をしているため、サポートパッドなどの保持板を用いなければ、フィルターのみを測定することが可能である。試験に用いた塩化カリウム (KCl) 粒子は、アトマイザー (Model 3079, TSI) で濃度 0.1% または 1% の KCl 溶液から発生させ、拡散ドライヤーで乾燥させた後に、静電分級器 (DMA; Model 3080, TSI) によって粒径 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 400 nm に分級した。分級後の粒子数濃度は粒径により異なるが、数百～数千個/cm<sup>3</sup> 程度であった。DMA 後に中和器

(Neutralizer) を通過させ、その後フィルターホルダーの前後に凝縮粒子カウンター (CPC; Model 3776, TSI) を接続し、三方コックで流路を切り替えてフィルター通過前後の粒子数濃度を測定した。各粒径に対して、フィルター前後の濃度をそれぞれ 5 回繰り返して測定し、5 回の算術平均値を測定値とした。吸引ポンプの流量は、フィルター通過後に CPC に接続する流路に切り替えた場合に、フィルターホルダーの流量が 0.8, 1.0, 2.0 L/min となるよう調整した。また、フィルターホルダーのインレットおよびアウトレットの配管部にデジタル差圧計 (Testo 510) を接続し (図 2 の Δp)、フィルターの圧力損失を測定すると同時に、フィルターの損傷がないことや適切に装着されているかを確認した。

### 2.2. 表面捕集効率の測定方法

図 2(b) に、本研究で用いたフィルターの表面捕集効率の測定方法の概要図を示す。2.1. で示した方法と同様に

KCl 粒子をアトマイザーで発生させ、DMA により粒径 50, 100, 150, 200, 290, 294 nm に分級し、中和器を通過させた。その後、フィルターホルダーと CPC の流路に分岐させ、孔径 1.0 μm のポリカーボネートフィルターに捕集と同時に CPC で粒子数濃度を測定した。また、フィルター捕集時の濃度の安定性を確認するため、ダミーのフィルターホルダーに同じ孔径のポリカーボネートフィルターをセットして並列で接続し、三方コックで流量計と吸引ポンプを接続した。フィルターホルダーで捕集する前に、ダミーのフィルターホルダーの流路でアトマイザーの発生濃度やポンプ流量の安定性を確認し、その後流路を切り替えてフィルターホルダーによる捕集と同時に CPC の測定を行った。ポリカーボネートフィルターのみを表面捕集効率を測定する場合は、2.1. と同様にフィルターをパッキンで挟んだ状態でフィルターホルダーにセットし、サポートパッドの影響評価を行う場合は、セルロース製のサポートパッド (225-28, SKC) の上にフィルターとパッキンをセットして測定した。フィルターの捕集時間は、各粒径の発生濃度により調整した。

捕集したフィルターは Pt スパッタ (EM ACE600, Leica) により導電処理を行い (膜厚 3 nm)、フィルターの中央と端の部分を取り取って粒径 50 nm は 1 万倍で、他の粒径は 5000 倍で SEM (JSM-7900F, JEOL) により観察し、フィルター表面の粒子数をカウントした。観察した視野数は、フィルター中央と端で同じ視野数となるようにした。また、表面捕集効率は以下の式により算出した<sup>7)</sup>。

$$E_s = N_{\text{Filter}} / N_{\text{IN}} \quad (1)$$

ただし、 $E_s$  は表面捕集効率、 $N_{\text{Filter}}$  はフィルター表面に捕集された全粒子数、 $N_{\text{IN}}$  はフィルターホルダーに流入した全粒子数である。 $N_{\text{Filter}}$  および  $N_{\text{IN}}$  は以下の式により求めた。

$$N_{\text{Filter}} = A_{\text{Filter}} N_{\text{SEM}} / A_{\text{SEM}} \quad (2)$$

$$N_{\text{IN}} = TFC \quad (3)$$

ただし、 $A_{\text{Filter}}$  はフィルターホルダーの有効ろ過面積 (3.14 cm<sup>2</sup>)、 $N_{\text{SEM}}$  は SEM で観察した面積 ( $A_{\text{SEM}}$ ) でカウントした粒子数、 $T$  はフィルターの捕集時間、 $F$  は吸引流量、 $C$  は捕集時間における CPC 平均濃度である。

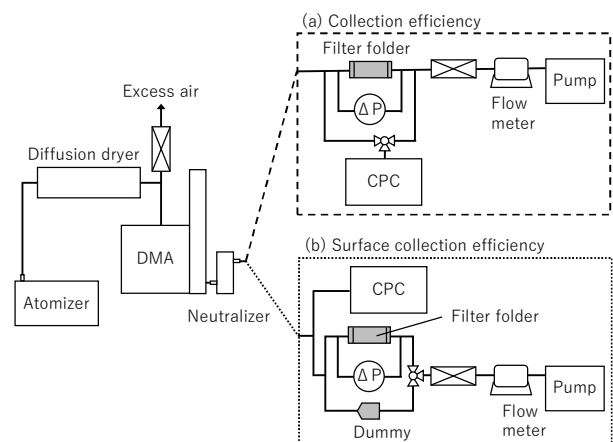


図 2 実験装置の概要図

### 2.3. 表面捕集効率の理論計算

ポリカーボネートフィルターの捕集効率の計算モデルは1960年代以降様々な研究が行われているが、本研究では Ogura et al. (2016, 2014)<sup>7,9)</sup>をもとに以下の式を用いて理論計算を行った。

$$E_s = 1 - (1 - E_i)(1 - E_r)(1 - E_{ds}) \quad (4)$$

ただし、 $E_s$  は表面捕集効率、 $E_i$  は慣性衝突による捕集効率、 $E_r$  はさえぎりによる捕集効率、 $E_{ds}$  はフィルター表面への拡散による捕集効率である。式の詳細はここでは省略するが、計算に用いた変数を表1にまとめた。孔径は、画像解析ソフト (ImageJ, ver. 1.53k) を用いて SEM 画像を二値化し、細孔の面積から円相当径を算出した。孔密度は、二値化した SEM 画像の細孔の数を計数し、SEM 画像の面積で除算して算出した。ポロシティは、フィルター表面の孔の面積が占める割合であり、孔径 (実測値) と孔密度を用いて算出した。

表1 ポリカーボネートフィルターの特性および理論計算に用いた変数

孔径 (公称)	1.0 $\mu\text{m}$
孔径 (実測)	1.15 $\mu\text{m}$
孔密度	$1.3 \times 10^7$ pores/cm <sup>2</sup>
ポロシティ	0.135
厚さ	10 $\mu\text{m}$

## 3. 結果と考察

### 3.1. 捕集効率の測定結果

孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターの捕集効率の測定結果を図3に示す。捕集効率は、吸引流量 2.0 L/min では 100 nm 付近の粒子で 0.4 と最低値を示し、1.0 および 0.8 L/min では 150 nm 付近の粒子でそれぞれ 0.55 および 0.65 と最低値を示した。どの流量においても、捕集効率が最低値を示した粒径から離れるほど捕集効率は上昇した。また、流量が低くなるほど捕集効率が全体的に上昇した。250 nm 以上の粒径では 1.0 L/min よりも 2.0 L/min の捕集効率が高いが、理論計算でも類似した結果を得ている。これは、慣性、さえぎり、拡散の寄与が流量 (面速) により変化するためである。

### 3.2. 表面捕集効率の測定結果

3.1.の結果より、表面捕集効率の測定は捕集効率が最も高かった吸引流量 0.8 L/min (有効ろ過面積 3.14 cm<sup>2</sup> のため面速 4 cm/sec) で測定した。図4に、孔径 1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターの表面捕集効率の測定結果と、理論計算の結果を示す。理論計算では、表1に示した変数の他に、吸引流量 0.8 L/min, KCl 粒子密度 1987 kg/m<sup>3</sup> という条件で計算した。図4より、粒径 50 nm の測定結果は理論計算よりも表面捕集効率が低く、100 nm と同程度の表面捕集効率を示したが、100 nm 以上の粒径においては理論計算の結果とほぼ一致した。図5に示

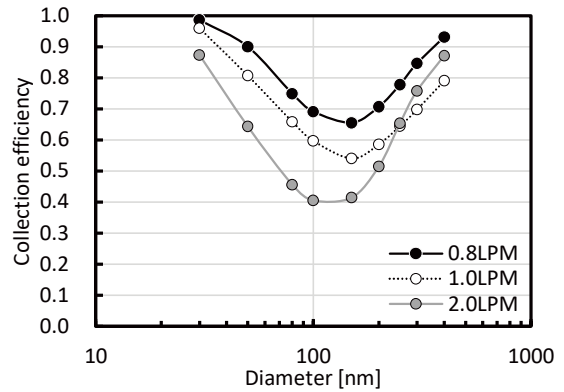


図3 吸引流量を変化させた時の孔径 1.0  $\mu\text{m}$  ポリカーボネートフィルターの捕集効率 (各プロットは5回繰り返し測定した算術平均値)

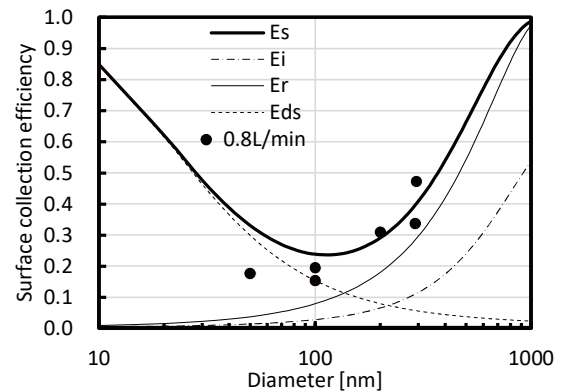


図4 孔径 1.0  $\mu\text{m}$  ポリカーボネートフィルターの表面捕集効率の測定結果 (プロット) および理論計算の結果 (線)

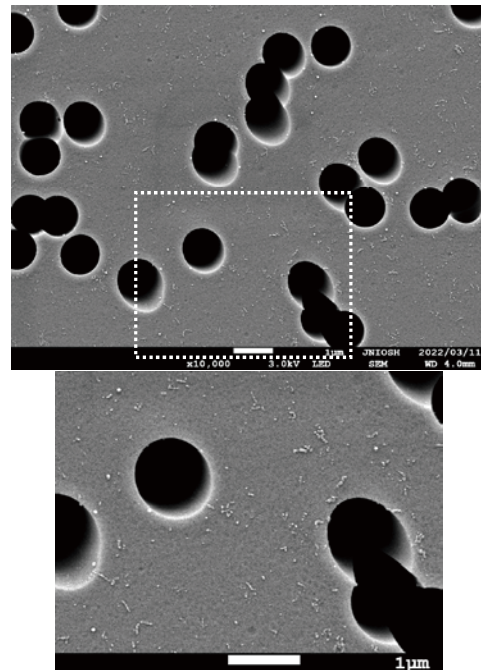


図5 50 nm で分級した KCl 粒子を孔径 1.0  $\mu\text{m}$  ポリカーボネートフィルターに捕集した時の SEM 画像と拡大図 (CPC の濃度約 1.7 万個/cm<sup>3</sup> で 45 分間捕集)

すように、50 nm では1万倍で観察しても粒子が小さいため、SEM画像から目視でKCl粒子を計数する時に、フィルター上のコンタミと考えられる粒子と区別できずに表面捕集効率を過小評価してしまった可能性がある。これらの影響に関しては、球形の標準粒子であるPSL粒子を用いることで改善できる可能性がある。

図6には、サポートパッドを使用した時の表面捕集効率の測定結果を示す。比較のため、サポートパッドが無い状態、すなわちフィルター単体での測定結果も同時に示している。図6より、フィルター単体で測定した時とサポートパッド使用時の表面捕集効率がほぼ一致することから、孔径1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターでは、サポートパッドの有無が表面捕集効率の測定に影響を及ぼさないことが確認できた。サポートパッドは表面が繊維状であるため、サポートスクリーンのメッシュ径よりも細く、ポリカーボネートフィルターの細孔が塞がれることがなかったと考えられる。

以上の結果より、孔径1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターは、面速4 cm/secの条件においてはサポートパッドを用いても表面捕集効率に影響がないことが確認できた。しかし、この条件では表面捕集効率が100 nmで約0.2しかなく、実際の作業現場で測定する条件としては低いと考えられる。したがって、今後は孔径のより小さいポリカーボネートフィルターにおいてもサポートパッドの影響を評価することで、より表面捕集効率の高い条件で評価することができると考えられる。

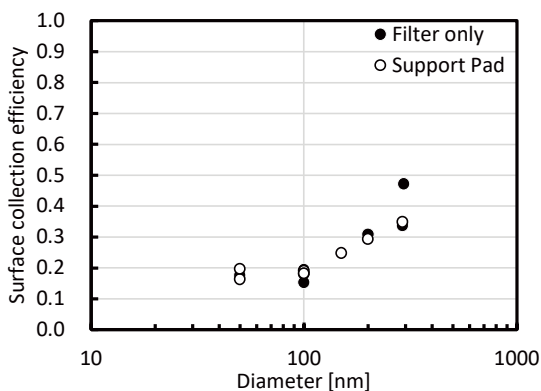


図6 サポートパッドを使用した時の孔径1.0  $\mu\text{m}$  ポリカーボネートフィルターの表面捕集効率の測定結果（比較のため、フィルター単体での測定結果（図3と同様のプロット）も同時に示す。）

#### 4. まとめ

気中粒子を評価する際に、粒子の大きさや形態、組成などの情報は重要である。本研究では、これらの情報を得るための方法の一つであるSEMによる個別粒子分析を行う場合によく用いるポリカーボネートフィルターの

捕集効率および表面捕集効率を評価した。孔径1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターを面速4 cm/secで測定した場合に、表面捕集効率は50~100 nm付近の粒子で約0.2と最も低くなり、100 nm以上の粒径においては理論計算の結果とほぼ一致した。また、サポートパッドの有無が表面捕集効率の測定に影響を及ぼさないことが確認できた。

本研究では、フィルターの圧力損失と吸引ポンプの影響を考慮して孔径1.0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネートフィルターを評価したが、面速4 cm/secでは表面捕集効率が100 nmの粒子で約0.2と低かった。したがって、より表面捕集効率が高い孔径の小さいポリカーボネートフィルターにおいてもサポートパッドの影響を評価することで、ナノマテリアル取り扱い作業や溶接作業などのナノからサブミクロンサイズ領域の気中粒子が測定対象となる現場において、SEMによる気中粒子の観察結果から定量的な評価に繋げることができると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 小倉勇. ナノマテリアルの排出・曝露評価手法とその事例. エアロゾル研究. 2019; 34: 141-147.
- 2) 小野真理子, 山田丸. 炭素系ナノマテリアルの飛散状態の確認—カーボンナノチューブについて—. 労働安全衛生研究. 2019; 12: 95-99.
- 3) Spurny, K.R., Lodge, J.P., Frank, E.R., Sheesley, D.C. Aerosol filtration by means of Nuclepore filters: Structural and filtration properties. Environ. Sci. Technol. 1969; 3: 453-464.
- 4) Manton, M.J. The impact of aerosols on a Nuclepore filter. Atmos. Environ. 1978; 12: 1669-1675.
- 5) Cyrs, W., Boysen, D.A., Casuccio, G., Lersch, T., Peters, T.M. Nanoparticle collection efficiency of capillary pore membrane filters. J. Aerosol Sci. 2010; 41: 655-664.
- 6) Chen, S.C., Wang, J., Fissan, H., Pui, D.Y.H. Use of Nuclepore filters for ambient and workplace nanoparticle exposure assessment: Spherical particles. Atmos. Environ. 2013; 77: 385-393.
- 7) Ogura, I., Kotake, M., Sakurai, H., Honda, K. Surface-collection efficiency of Nuclepore filters for nanoparticles. Aerosol Sci. Technol. 2016; 50: 846-856.
- 8) 山田丸, 鷹屋光俊. 個人サンプラーNWPS-254に用いるフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルターの粒子捕集効率. 労働安全衛生研究. 2019; 12: 107-111.
- 9) Ogura, I., Hashimoto, N., Kotake, M., Sakurai, H., Kishimoto, A., Honda, K. Aerosol particle collection efficiency of holey carbon film-coated TEM grids. Aerosol Sci. Technol. 2014; 48: 758-767.