



Wpływ struktury i porowatości wybranych materiałów filtracyjnych stosowanych w analizie grawimetrycznej na skuteczność zatrzymywania nanocząstek

*Piotr Sobiech, Szymon Jakubiak, Przemysław Oberbek,
Paweł Kozikowski, Tomasz Jankowski*
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

1. Wstęp

Specjalnie zaprojektowane nanomateriały (ang. engineered nanomaterials, ENMs) posiadają wyjątkowe cechy, fizyczne i chemiczne, dzięki którym ich znaczenie szybko rośnie w gałęziach gospodarki takich jak przemysł chemiczny, kosmetyczny, elektroniczny, tekstylny, budowlany i itd. (Dolez i in. 2015, Linkov 2009, Buzea 2007).

Gwałtowny rozwój nanotechnologii powoduje, iż coraz większa grupa ludzi narażona jest na nanoobiekty, ich agregaty lub aglomeraty zawieszane w powietrzu. Największe narażenie inhalacyjne występuje przede wszystkim w miejscach pracy gdzie nanomateriały są wytwarzane, przetwarzane lub transportowane, ale także na stanowiskach gdzie mogą być one generowane przypadkowo (podczas procesów termicznych, nieprzewidzianych wycieków z procesów technologicznych, mieszania, przesiewania czy ścierania materiałów). Rozmiar nanoobjektów powoduje, że mogą one dostawać się do krwioobiegu oraz przenikać przez bariery biologiczne i w wyniku akumulacji wpływać negatywnie na podstawowe procesy w pojedynczych komórkach, tkankach a nawet całych organach wewnętrznych. Oddziaływanie to może mieć charakter np. mutagenny

(wpływający na ilość i strukturę materiału genetycznego) lub rakotwórczy (Gajewicz i in. 2012, Singh i in. 2007, Cattaneo i in. 2010).

Najbardziej wiarygodną metodą oznaczania stężenia masowego zawieszonych w powietrzu cząstek pyłów jest metoda grawimetryczna, polegająca na wyznaczeniu przyrostu masy krążka filtracyjnego po prze-filtrowaniu znanej objętości aerozolu. W przypadku nanocząstek stosowanie tej metody może być utrudnione ze względu na ich niewielką masę w stosunku do liczności. Powoduje to, że nawet w przypadku wysokich stężeń liczbowych do oznaczenia stężenia masowego konieczny jest albo długi czas próbkowania, albo stosowanie bardzo dokładnych wag laboratoryjnych (o dokładności odczytu 1 µg lub dokładniejszej).

Alternatywą do metody grawimetrycznej jest stosowanie różnego rodzaju liczników cząstek w powietrzu. Umożliwiają one wyznaczenie stężenia liczbowego cząstek w jednostce objętości powietrza wraz z rozkładem wymiarowym oraz wyznaczenie stężenia masowego pod warunkiem znajomości gęstości właściwej badanego pyłu. Dla liczników optycznych dolna granica pomiarowa wynosi ok. 0,3 µm (wynika to z kryterium Rayleigha). W celu zbadania cząstek mniejszych należy stosować specjalne liczniki (np. kondensacyjne) współpracujące z klasyfikatorami elektrostatycznymi lub impaktory niskociśnieniowe. Wadą takich urządzeń jest ich wysoka cena oraz trudność związana z określeniem gęstości właściwej pyłu, która wymagana jest do poprawnego wyznaczenia stężenia masowego.

W przypadku metody grawimetrycznej znana objętość aerozolu przepuszczana jest przez filtr pomiarowy, a następnie określana jest różnica masy filtru przed i po próbkowaniu. Na rynku dostępnych jest szeroki wybór filtrów pomiarowych, w tym: włókninowe (np. z włókna szklanego) oraz membrany filtracyjne o różnej wielkości porów wykonane z różnych materiałów (np. poliwęglan, teflon, nitroceluloza itd.). Stosowanie poszczególnych rodzajów filtrów jest uzależnione od rodzaju związku oznaczanego na filtrze i związanych z tym wymagań co do właściwości materiału filtracyjnego, np. hydrofilowość, odporność chemiczna, rozpuszczalność w określonych substancjach. W licznych opracowaniach (np. Cheng i in. 2013, Cyrs i in. 2010, Thompson i in. 2015) opisano możliwości wykorzystania membran filtracyjnych do oznaczania nanocząstek metodami grawimetrycznymi. Autorzy podkreślają jednak trudności związane z wysokimi oporami przepływu przez membrany.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących zatrzymywania nanocząstek grafitu na filtrach o zróżnicowanej strukturze i porowatości. Zastosowana podczas badań i opisana w artykule metoda ma charakter porównawczy i nie daje odpowiedzi na pytanie, jaką skutecznością, rozumianą jako stosunek masy cząstek (lub liczby) zatrzymywanych na filtrze do masy cząstek (lub liczby) doprowadzanych do filtru, charakteryzują się dane materiały filtracyjne. Metoda umożliwia, określenie ilości zebranego pyłu na różnych filtrach podczas prowadzenia badań w powtarzalnych warunkach.

Zbadano trzy poliwęglanowe membrany filtracyjne o różnej wielkości porów, membranę filtracyjną z nitrocelulozy, a także filtr z włókna szklanego. Jedna z membran posiada wielkość porów zbliżoną do wielkości cząstek generowanego aerozolu. Pozostałe struktury filtracyjne zostały wytypowane tak, by ocenić wpływ szerokiego zakresu wielkości porów, a także rodzaju materiału na skuteczność zatrzymywania nanocząstek.

2. Metoda badawcza

Podczas badania porównywano ilość zatrzymywanego pyłu nanocząstek grafitu na:

- poliwęglanowych membranach filtracyjnych (Nuclepore, Whatman) o deklarowanej wielkości porów 0,2 μm ; 1 μm oraz 5 μm ,
- membranach z nitrocelulozy o deklarowanej wielkości porów 0,8 μm (ChmLab),
- filtrach z włókna szklanego o retencji 1,6 μm (ChmLab).

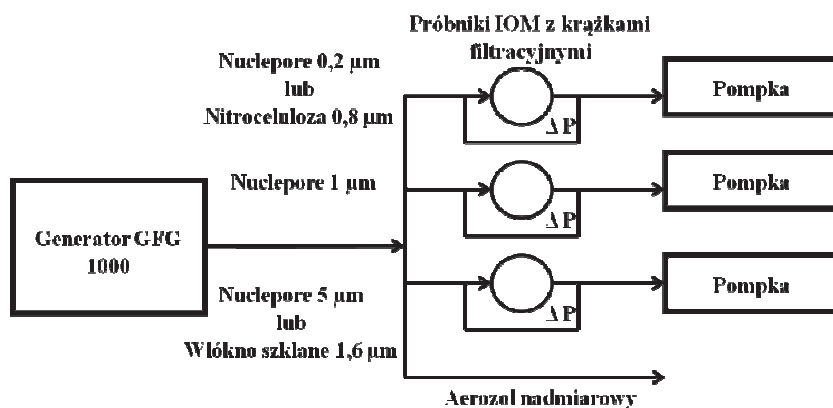
Współczynnik retencji oznacza wymiar cząstek, dla których skuteczność zatrzymywania równa jest 98%.

Schemat ideowy układu badawczego przedstawiono na rysunku 1.

Rozkład wielkości cząstek aerozolu testowego określono za pomocą systemu analizy wymiarowej SMPS (TSI) składającego się z klasyfikatora elektrostatycznego 3082 oraz kondensacyjnego licznika cząstek UCPC 3776.

Nanocząstki grafitu generowane były za pomocą generatora nanoaerozolu PALAS GFG 1000. Generowanie nanocząstek odbywa się na zasadzie wyładowań między dwiema elektrodami zamontowanymi w wewnętrznej komorze generatora. W wyniku wyładowania materiał

elektrod przechodzi w stan gazowy a następnie kondensuje w postaci bardzo drobnych cząstek w strumieniu argonu, który przepływa przez przestrzeń między elektrodami. Kondensujące cząstki, w zależności od ich stężenia mogą aglomerować w mniejsze lub większe struktury.



Rys. 1. Schemat układu badawczego

Fig. 1. Research setup

Urządzenie umożliwia rozcieńczanie generowanego aerozolu za pomocą powietrza. W przypadku omawianego eksperymentu nanocząstki były wytwarzane w atmosferze argonu (strumień objętości równy $4 \text{ dm}^3/\text{min}$) i przy częstotliwości iskrzenia ok. 25 Hz (ustawienie potencjometru na panelu głównym równe 100). Ponieważ stężenie nanocząstek w generowanym aerozolu rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości iskrzenia wartość ta została dobrana tak, aby nie przekraczać limitu detekcji licznika SMPS (dla większych częstotliwości licznik sygnalizował zbyt dużą koncentrację cząstek w strumieniu aerozolu).

Nanoaerozol z generatora cząstek rozdzielany był na cztery strumienie za pomocą splitera (TSI, model 3708). Jeden ze strumieni stanowił aerosol nadmiarowy i kierowany był pod dygestorium wyposażone w filtr wysokoskuteczny HEPA H14. Pozostałe trzy strumienie kierowane były na próbniki IOM (SKC) z zamontowanymi badanymi krążkami filtracyjnymi. Próbniki IOM wykorzystywane były wraz z zamontowaną nasadką kalibracyjną (rys. 2). W celu uzyskania jednakowego strumienia objętości aerozolu na wszystkich próbnikach, aerosol zasasyany był przez

pompki indywidualne Gilian 5000 (Sensidyne) o zakresie strumienia objętości 0,2-5 dm³/min. Na każdy z próbników pobierany był 1 dm³/min aerozolu. Zastosowane pompki oraz strumień objętości aerozolu dobrano tak, aby możliwe było zbieranie pyłu na krążki filtracyjne przez 2 godziny. Zastosowane pompki posiadają również system sygnalizujący zmianę wartości pobieranego strumienia objętości aerozolu większą niż 5%. Strumień objętości zasysany przez pompki kalibrowany był za pomocą kalibratora bąbelkowego Gilibrator 2 (Sensidyne). Do pomiaru oporów przepływu (spadku ciśnienia) na krążkach filtracyjnych wykorzystywane były przetworniki różnicy ciśnień P26 firmy Halstrup Walcher.



Rys. 2. Próbnik IOM z nasadką kalibracyjną
Fig. 2. IOM sampler with calibration cap

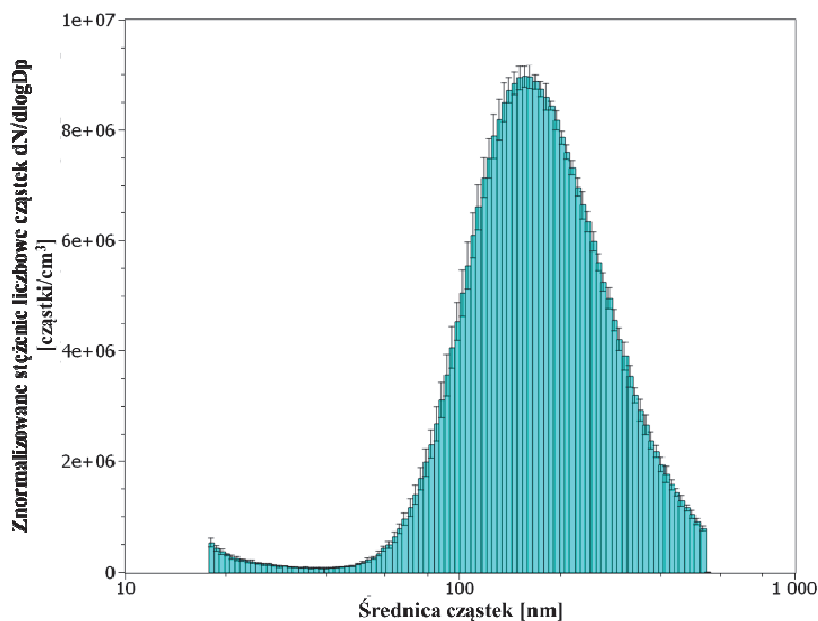
Badania przeprowadzane były w 2 seriach po 3 pomiary. W pierwszej serii aerozol kierowany był na trzy membrany poliwęglanowe Nuclepore o wielkości porów 0,2 μm, 1 μm i 5 μm. W drugiej serii porównywano membranę filtracyjną Nuclepore 1 μm, membranę z nitrocelulozy 0,8 μm oraz filtr włókna szklanego retencji cząstek 1,6 μm. Obydwie serie przeprowadzone były w identycznych warunkach pomiarowych.

Struktury filtracyjne analizowane były z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU 8010.

3. Wyniki

3.1. Charakterystyka aerozolu testowego

Aerozol testowy zawierający nanocząstki grafitu poddany został analizie za pomocą systemu analizy wymiarowej cząstek SMPS. Na rysunku 3. przedstawiono znormalizowany rozkład wymiarowy cząstek aerozolu uśredniony dla sześciu pomiarów. Maksimum liczby cząstek uzyskano dla średniego wymiaru 156,8 nm.



Rys. 3. Znormalizowany rozkład wymiarowy cząstek aerozolu

Fig. 3. Normalized particle size distribution of aerosol

3.2. Charakterystyka struktur filtracyjnych

Badane filtry poddane zostały analizie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Obrazy czystych filtrów oraz filtrów obciążonych przedstawiono w punkcie 3.3. Wykorzystana metoda mikroskopowa umożliwiła oszacowanie ilości porów na cm^2 , stosunku powierzchni porów do powierzchni całkowitej (porowatości) dla struktur jednowarstwowych, jakimi są membrany Nuclepore o deklarowanej wielkości $0,2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ i $5 \mu\text{m}$. Na podstawie obrazów mikroskopowych określono również średni rozmiar porów. Zastosowana technika nie pozwala na określenie powyższych parametrów dla nieregularnych struktur wielowarstwowych jakimi są filtry z nitrocelulozy oraz z włókna szklanego. Dla tych struktur obliczono porowatość na podstawie gęstości materiału, grubości, powierzchni oraz masy filtru. Porowatość została obliczona przez porównanie wyliczonej masy krążka filtracyjnego bez porów z rzeczywistą masą krążka. Wyniki dotyczące charakteryzacji filtrów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki charakteryzacji filtrów
Table 1. Results of filters characterization

Rodzaj filtru	Rozmiar porów, μm (deklarowane/obliczone)	Ilość porów na cm^2	Porowatość, %
Nuclepore 0,2 μm	0,2 μm	2,60E+08 $\pm 1,48\text{E}+07$	7,7 $\pm 0,4$
	0,19 $\pm 0,03 \mu\text{m}$		
Nitroceluloza 0,8 μm	–	–	66,3 $\pm 3,7$
	–		
Nuclepore 1 μm	1 μm	1,58E+07 $\pm 1,48\text{E}+06$	13,3 $\pm 0,6$
	1,14 $\pm 0,24 \mu\text{m}$		
Nuclepore 5 μm	5 μm	3,95E+05 $\pm 4,00\text{E}+04$	6,4 $\pm 0,4$
	4,81 $\pm 0,81 \mu\text{m}$		
Włókno szklane 1,6 μm	–	–	92,4 $\pm 0,2$
	–		

3.3. Masa nanocząstek zdeponowanych na filtrach

W tabeli 2. przedstawiono wyniki pomiarów średniej masy pyłu grafitowego zatrzymanej na krążkach filtracyjnych wraz z wyznaczonym odchyleniem standardowym. Zielonym kolorem zaznaczono w tabeli filtr, dla którego uzyskano największy przyrost masy – oznaczono go jako 100% wartości maksymalnej. Pozostałe wartości stanowią procent wartości maksymalnej.

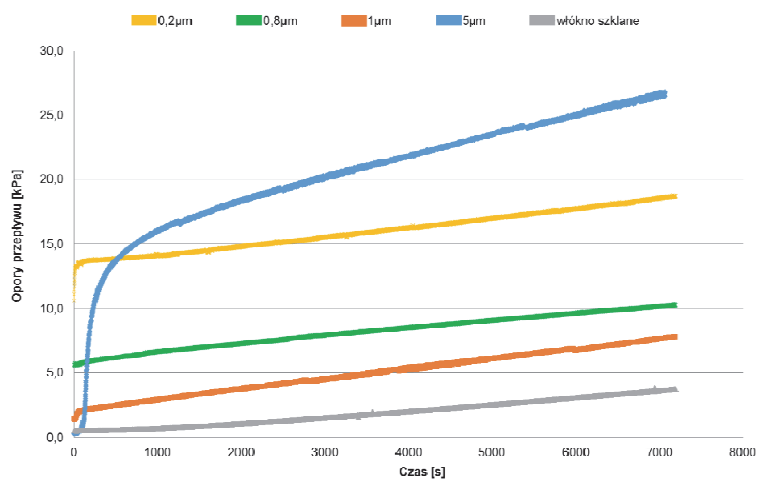
Tabela 2. Średnia masa pyłu zatrzymanego na filtrach
Table 2. Average mass of the dust collected on the filters

Rodzaj filtra	Średnia masa, μg	Odchylenie standardowe, μg	Współczynnik zmienności, %	% wartości maksymalnej
Nuclepore 0,2 μm	244	26	10,6	92,9
Nitroceluloza 0,8 μm	245	35	14,4	93,2
Nuclepore 1 μm	263	37	14,2	100,0
Nuclepore 5 μm	226	17	7,4	85,9
Włókno szklane 1,6 μm	235	50	21,1	89,4

Zbadane filtry pomiarowe charakteryzowały się zbliżoną masą zatrzymywanych nanocząstek grafitu. Różnica wartości średnich wynosiła 14,1%. Uwzględniając odchylenia standardowe największa różnica zebranej masy cząstek na filtrach wynosiła 38,3%, przy czym należy zaznaczyć, iż największe odchylenie standardowe zanotowano dla filtru z włókien szklanych. Najwięcej pyłu osadziło się na membranach poliwęglanowych o deklarowanej wielkości porów 1 μm , natomiast najmniej na membranach o deklarowanej średnicy porów 5 μm i włókninach z włókien szklanych.

3.4. Opory przepływów na filtrach

Na rysunku 4 przedstawiono wykres, uśrednionych wartości z 3 pomiarów (6 pomiarów w przypadku membrany Nuclepore 1 μm), oporów przepływu dla poszczególnych struktur filtracyjnych. Z wykresu usunięto dane rejestrowane podczas autokalibracji pompek. Jest to proces cykliczny, trwający około 10 sekund i odbywający się średnio raz na godzinę, podczas którego pompka dokonuje regulacji przepływu. Pozostałością po autokalibracji są widoczne na wykresie nieciągłości poszczególnych serii danych.



Rys. 4. Uśrednione spadki ciśnienia na filtrach podczas filtracji aerozolu zawierającego nanocząstki grafitu

Fig. 4. Average pressure drop of filters during filtration aerosol containing graphite nanoparticles

W tabeli 3 przedstawiono początkowe opory przepływu (spadki ciśnienia na filtrze).

Tabela 3. Początkowe spadki ciśnienia

Table 3. Initial pressure drop

Rodzaj filtra	Początkowe pory przepływu, kPa	Odchylenie standardowe, kPa
Nuclepore 0,2 μm	10,60	0,17
Nitroceluloza 0,8 μm	5,65	0,04
Nuclepore 1 μm	1,40	0,12
Nuclepore 5 μm	0,29	0,00
Włókno szklane 1,6 μm	0,53	0,07

Największym początkowym oporem przepływu charakteryzowała się membrana 0,2 μm (10,6 kPa), najmniejszym natomiast membrana 5 μm (0,29 kPa). Dla obydwu tych membran zaobserwowano szybki wzrost oporów w początkowym okresie. Dla membrany 0,2 μm w ciągu pierwszych piętnastu sekund opory przepływu wzrosły o prawie 2,5 kPa, po czym tempo przyrostów zmalało. W przypadku membrany 5 μm bardzo dynamiczny wzrost oporów przepływu obserwowano przede wszystkim w pierwszych kilkunastu minutach. W ciągu pierwszych dziesięciu minut opory przepływu wzrosły aż o ok. 10 kPa. Dla pozostałych trzech filtrów nie zarejestrowano tak znaczących wzrostów oporu podczas trwania badania. Dla filtru z nitrocelulozy opory wzrosły o ok. 4,6 kPa do wartości 10,3 kPa. Opór przepływu na filtrze 1 μm wzrósł o 6,5 kPa do wartości 7,9 kPa. Najmniejszymi oporami charakteryzował się filtr z włókna szklanego. Opór przepływu na koniec procesu był większy o 3,2 kPa i wyniósł 3,7 kPa.

Wysokie opory przepływu dla membrany 5 μm związane są z faktem, iż średnica porów, znacznie większa od wielkości cząstek oraz relatywnie niewielka ilość porów przypadająca na centymetr kwadratowy (ok. 40 razy mniejsza niż, w przypadku membrany Nuclepore 1 μm i ok. 650 razy mniejsza w stosunku do membrany Nuclepore 0,2 μm), sprzyja-

ją wnikaniu cząstek w głąb porów oraz zatrzymywaniu cząstek na ich granicy, co skutkuje zatykaniem filtra. Dodatkowo dla membrany 5 μm stosunek powierzchni porów do powierzchni całego filtra (porowatość) był najmniejszy.

Niewiele większą porowatością (o 1,3% większą) charakteryzowała się membrana Nuclepore 0,2 μm . Dla tej membrany również zanotowano szybkie wzrosty oporów przepływu, a końcowy spadek ciśnienia był mniejszy jedynie od zanotowanego dla membrany 5 μm . W tym przypadku jednak ilość porów przypadających na centymetr kwadratowy była o była ok. 650 razy większa niż w przypadku membrany 5 μm .

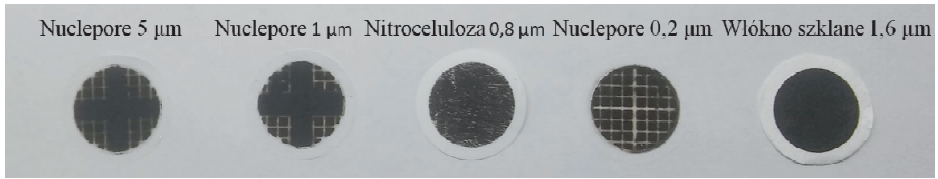
W przeprowadzonym eksperymencie zbierano średnio ok. 0,25 mg pyłu na jednym krążku filtracyjnym. W warunkach prowadzenia doświadczenia odpowiada to stężeniu masowemu w aerozolu równemu ok. 2 mg/m^3 . Jest to wartość dwukrotnie przewyższająca obecnie obowiązujące NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) w środowisku pracy dla frakcji respirabilnej grafitu naturalnego. Na filtry kierowany był strumień aerozolu równy 1 dm^3/min . Zastosowane próbki (bez nasadki kalibracyjnej) przewidziane są do pracy przy strumieniu objętości 2 dm^3/min . Wraz ze wzrostem prędkości aerozolu rosną opory przepływu i przeprowadzenie eksperymentu przy dedykowanej dla próbki prędkości byłoby niemożliwe. Należy również zauważyć, iż aerozol na filtry podawany był z generatora, a ciśnienie argonu na wyjściu wynosiło ok. 1,5 bara.

W ramach przygotowania doświadczenia przetestowano dostępne w laboratorium aspiratory (4 typy). Wybrane pompki wykazywały najlepsze parametry pracy i umożliwiły badania. Wykorzystanie dozymetrii indywidualnej do oznaczenia stężenia masowego na tym samym poziomie przy ciśnieniu atmosferycznym wymagałoby zastosowania aspiratorów indywidualnych o jeszcze lepszych parametrach lub pompek stacjonarnych.

3.5. Obrazy badanych filtrów

W tym punkcie przedstawiono obrazy stosowanych filtrów.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie badanych filtrów po procesie. Na zdjęciu widać, że w przypadku struktur Nuclepore siatka podtrzymująca filtr stanowiła częściowe ograniczenie w procesie filtracji – widoczne białe przestrzenie (kratownice). W przypadku włókniny z włókna szklanego oraz filtra z nitrocelulozy efekt ten był niewidoczny.



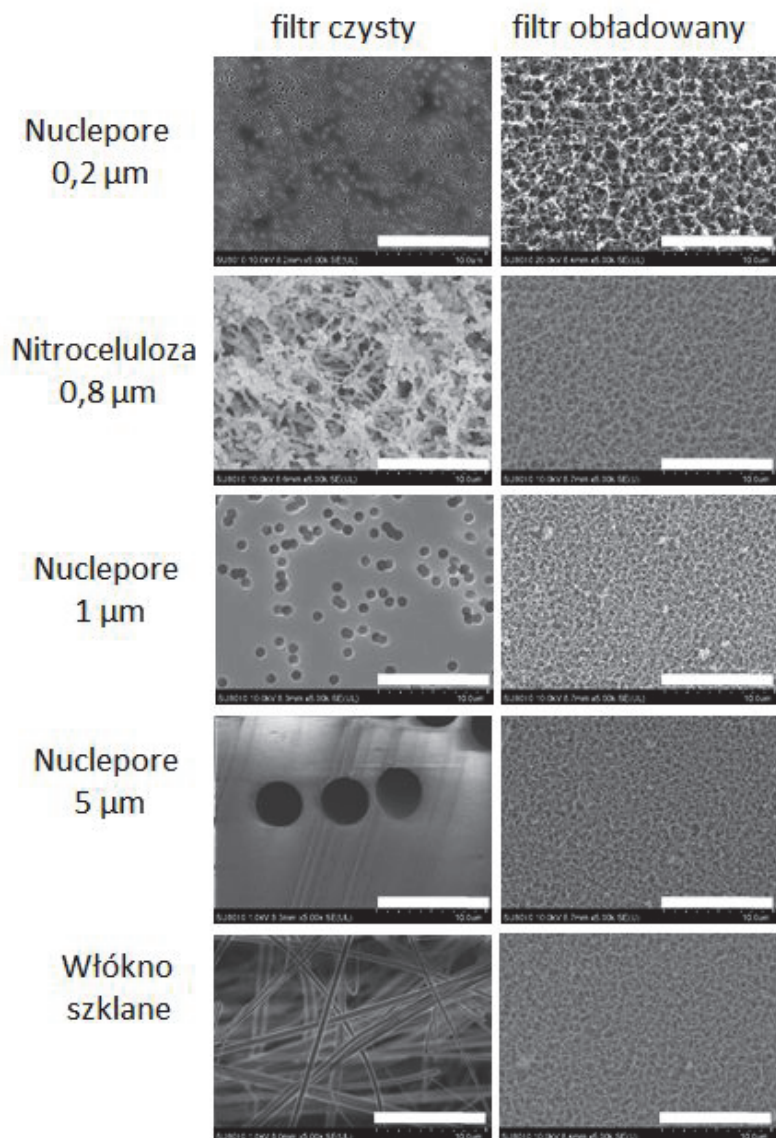
Rys. 5. Filtry pomiarowe o średnicy 25 mm po obciążeniu pyłem grafitu (od lewej: 5 μm , 1 μm , 0,8 μm , 0,2 μm oraz włókna szklane)

Fig. 5. Filters with a diameter of 25 mm after loading with graphite dust (from the left: 5 μm , 1 μm , 0,8 μm , 0,2 μm and glass fibers)

Na rysunku 6 przedstawiono obrazy z mikroskopu Hitachi SU 8010. W lewej kolumnie znajdują się obrazy mikroskopowe czystych filtrów, natomiast w prawej kolumnie obrazy filtrów obciążonych cząstkami grafitu. Obrazy wykorzystywane były do scharakteryzowania struktur filtracyjnych (punkt 3.2). Przy zastosowanym przybliżeniu brak jest widocznych różnic w części pokrytej warstwą grafitu.

Podczas eksperymentu przeprowadzono badanie pięciu różnych filtrów, które można wykorzystywać w metodzie grawimetrycznej oznaczania stężenia masowego pyłów zawartych w powietrzu. Na filtr pobierano nanocząstki o średnim rozmiarze ok. 160 nm. Dla czterech struktur filtracyjnych, dla których producenci deklarują wielkość porów widoczna jest zależność między wielkością porów a początkowymi oporami przepływu przez filtr. Im większa deklarowana wielkość porów tym początkowe opory przepływu są mniejsze. Największe końcowe spadki ciśnienia na filtry odnotowano na membranie Nuclepore o deklarowanej wielkości porów 5 μm . Wynika to z faktu, iż średnica porów, znacznie większa od wielkości cząstek oraz relatywnie niewielka ilość porów przypadająca na centymetr kwadratowy (ok. 40 razy mniejsza niż, w przypadku membrany Nuclepore 1 μm i ok. 650 razy mniejsza w stosunku do membrany Nuclepore 0,2 μm), sprzyjają wnikaniu cząstek w głąb porów oraz zatrzymywaniu cząstek na ich granicy, co skutkuje zatykaniem filtra.

Największy przyrost masy krążków odnotowano dla filtra o deklarowanej wielkości porów równej 1 μm .



Rys. 6. Obraz z mikroskopu SEM - powiększenie 5 000, skala 10 μm
Fig. 6. Images from SEM - magnification 5 000, scale 10 μm

4. Wnioski

W badanym przypadku najbardziej odpowiednimi filtrami do poboru nanocząstek okazały się filtry z nitrocelulozy o deklarowanej średnicy porów 0,8 μm i filtry Nuclepore 1 μm . Stosowanie filtrów o mniejszej średnicy porów (Nuclepore 0,2 μm), których wielkość zbliżona jest wielkości cząstek nie prowadziło do zwiększenia ilości cząstek osadzonych na filtrach. Jednocześnie, duże początkowe i końcowe opory przepływu, powodują, że filtry o małych porach wymagają zastosowania aspiratorów lub pomp, które zagwarantują pracę przy znacznym obciążeniu. Stosowanie filtrów o średnicach porów zdecydowanie większych (Nuclepore 5 μm) może powodować gorszą efektywność zatrzymywania cząstek na filtrze, przy jednoczesnym braku gwarancji niskich oporów przepływu. Niestety, dane dostarczane na opakowaniach filtrów nie pozwalają wnioskować na temat zachowania się filtrów powietrza w danej aplikacji.

Publikacja opracowana na podstawie wyników zadania badawczego I-51/TSB realizowanego w ramach działalności statutowej, finansowanego w latach 2016-2018 ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Buzea, C., et al. (2007) Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17-MR71.
- Cattaneo, AG, Gornati, R, Sabbioni, E, et al. (2010). Nanotechnology and human health: risks and benefits. *J. Appl. Toxicol.*, 30, 730-744.
- Cheng, S-C, Wang, J., Fissan, H, Pui, D.Y.H (2013). Use of Nuclepore filters for ambient and workplace nanoparticle exposure assessment – Spherical particles. *Atmosferic Enviroment*, 9(77), 385-393.
- Cyrs, W.D., Boysen, D.A, Casuccio, G., Lersch, T., Peters, T.M (2010). Nanoparticle collection efficiency of capillary pore membrane filters. *Journal of Aerosol Science*, 41, 655-664.
- Dolez, P. I., et al. (2015). Chapter 3.1 – Overview of Workplace Exposure to Nanomaterials, in Nanoengineering., Elsevier: Amsterdam, 427-484.
- Gajewicz, A et al. (2012). Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: application of computational approaches. *Adv Drug Deliv. Rev.* 64(15), 1663-1693.

- Linkov, I., et al. (2009). Emerging methods and tools for environmental risk assessment, decision making, and policy for nanomaterials: Summary of NATO Advanced Research Workshop. *J. Nanopart. Res.*, 11, 513-527.
- Thompson, D.J., Chen, S.C, Wang, J., Pui D.Y.H. (2015) Aerosol Emission Monitoring and Assessment of Potential Exposure to Multi-walled Carbon Nanotubes in the Manufacture of Polymer Nanocomposites. *The Annals of Occupational Hygiene.*, 59(9), 1135-1151.

Influence of Structure and Porosity of Selected Filtration Materials Used in Gravimetric Analysis on the Retention Efficiency of Nanoparticles

Abstract

The article presents the research findings on the retention of graphite nanoparticles on filters of various structures used in gravimetric analysis. Three Nuclepore polycarbonate membranes with declared pore sizes of 0.2 μm , 1 μm and 5 μm were studied. The findings were compared with those obtained for cellulose nitrate membrane filters with the declared pore size of 0.8 μm as well as for glass microfiber filters with the retention range of 1.6 μm . During the experiments filters were mounted on IOM samplers (SKC) equipped with calibration caps. The aerosol containing graphite nanoparticles directed at the filters was generated with a GFG 1000 (Pallas) generator. The particles were generated in argon environment and they were not diluted with air. The spark frequency between the graphite electrodes during the research was 25 Hz. In order to obtain a uniform aerosol volume flow rate on all samplers, the aerosol was sucked by individual Gilian 5000 (Sensidyne) suction pumps with pressure characteristics rendering it possible to conduct the research for 2 hours at the flow of 1 dm^3/min . The pumps have flow stabilizers and signal any change of value exceeding 5%. Pressure drops were measured on IOM samplers with the filters. P26 Halstrup Walcher differential pressure transmitters were used for this purpose. The aerosol containing the nanoparticles was analyzed using the SMPS scanning mobility particle sizer spectrometer comprising of 3082 electrostatic classifier and the UCPC 3082 condensation particle counter (TSI). The maximum quantity was obtained for particles of 156.8 nm in size on average. The studied measurement filters were characterized by similar masses of retained graphite nanoparticles. The difference between the average values was 14.1%. Having considered the standard deviations, the biggest difference of retained particle mass on the filters amounted to 38.3%. The biggest mass gain of the discs was recorded for the filter with the declared pore size of 1 μm ,

whereas the smallest for the membrane with the declared pore diameter of 5 μm and for the glass fibre filter. The 0.2 μm (10.6 kPa) membrane was characterized by the biggest initial flow resistance, whereas the 5 μm (0.29 kPa) one — by the smallest.

For both membranes, a rapid flow resistance increase during the initial period was recorded. For the 0.2 μm membrane, during the first fifteen seconds the flow resistance increased by nearly 2.5 kPa, at which point the increase pace decelerated.

In the case of the 5 μm membrane, a very dynamic flow resistance increase was recorded primarily during the first dozen minutes. During the first 10 minutes the flow resistance increased by approximately 10 kPa. In the course of the research, such significant flow resistance increases were not recorded for the remainder of the filters. The biggest final filter pressure drops were recorded for the Nuclepore membrane with declared pore size of 5 μm . This is related to the fact that average pore diameter is much larger than particle diameter and relatively small number of pore per centimeter square. This leads to penetration of particles inside the pores, their retention on pore edge, which leads to clogging of the filter.

During the experiment, Nuclepore 1 μm and 0,8 μm cellulose nitrate membrane filters proved to be the most suitable for collecting graphite nanoparticles.

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących zatrzymywania nanocząstek grafitu na filtrach o różnej strukturze, które wykorzystywane są w analizie grawimetrycznej. Zbadano trzy poliwęglanowe membrany filtracyjne Nuclepore o deklarowanej wielkości porów 0,2 μm , 1 μm oraz 5 μm . Wyniki porównano z rezultatami otrzymanymi dla membran filtracyjnych z nitrocelulozy o deklarowanej wielkości porów 0,8 μm , a także dla filtrów z włókna szklanego o współczynniku retencji 1,6 μm . Podczas badania filtry zamontowane były w próbnikach IOM (SKC) wyposażonych w nasadki kalibracyjne. Aerosol zawierający nanocząstki grafitu kierowany na filtry generowany był za pomocą generatora GFG 1000 (Pallas). Generowane cząstki były w atmosferze argonu i nie były rozcieńczane powietrzem. Częstotliwość iskrzenia między elektrodami grafitu podczas badań wynosiła ok. 25Hz. W celu uzyskania jednakowego strumienia objętości aerosolu na wszystkich próbnikach, aerosol zasysany był przez pompki indywidualne Gilian 5000 (Sensidyne), które posiadają charakterystyki ciśnieniowe umożliwiające realizację eksperymentu przez 2 godziny przy przepływie 1 dm^3/min . Pompki posiadają stabilizację przepływu i system sygnalizację zmianę wartości większą niż 5%. Na próbnikach IOM z zamontowanymi filtrami mierzone były spadki ciśnienia. Do tego celu wykorzystano

przetworniki różnicy ciśnień P26 firmy Halstrup Walcher. Aeroszol zawierający nanocząstki został poddany analizie za pomocą systemu analizy wymiarowej SMPS, składającego się klasyfikatora elektrostatycznego 3082 i kondensacyjnego licznika cząstek UCPC 3082 (TSI). Maksimum ilości uzyskano dla cząstek o średnim wymiarze 156,8 nm. Zbadane filtry pomiarowe charakteryzowały się zbliżoną masą zatrzymywanych nanocząstek grafitu. Różnica wartości średnich wynosiła 14,1%. Uwzględniając odchylenia standardowe największa różnica zebranej masy cząstek na filtrach wynosiła 38,3%. Największy przyrost masy krążków odnotowano dla filtra o deklarowanej wielkości porów równej 1 μm , najmniejszy natomiast na membranie o deklarowanej średnicy porów 5 μm i włókninie z włókien szklanych. Największym początkowym oporem przepływu charakteryzowała się membrana 0,2 μm (10,6 kPa), najmniejszym natomiast membrana 5 μm (0,29 kPa).

Dla obydwu tych membran zaobserwowano szybki wzrost oporów w początkowym okresie. Dla membrany 0,2 μm w ciągu pierwszych piętnastu sekund opory przepływu wzrosły o prawie 2,5 kPa, po czym tempo przyrostów zmalało.

W przypadku membrany 5 μm bardzo dynamiczny wzrost oporów przepływu obserwowano przede wszystkim w pierwszych kilkunastu minutach. W ciągu pierwszych dziesięciu minut opory przepływu wzrosły aż o ok. 10 kPa. Dla pozostałych trzech filtrów nie zarejestrowano tak znaczących wzrostów oporu podczas trwania badania. Największe końcowe spadki ciśnienia na filtrze odnotowano na membranie Nuclepore o deklarowanej wielkości porów 5 μm . Wynika to z faktu, iż średnica porów, znacznie większa od wielkości cząstek oraz relatywnie niewielka ilość porów przypadająca na centymetr kwadratowy, sprzyjają wnikaniu cząstek w głąb porów oraz zatrzymywaniu cząstek na ich granicy, co skutkuje zatykaniem filtra.

W warunkach eksperymentu najbardziej odpowiednie do poboru nanocząstek grafitu okazały się filtry Nuclepore 1 μm oraz filtr z nitrocelulozy 0,8 μm .

Słowa kluczowe:

filtracja nanocząstek, filtry membranowe, wielkość porów, Nuclepore

Keywords:

nanoparticles filtration, membrane filters, pore size, Nuclepore