

into the  ${}^2P_{3/2,1/2}$  states or the higher  ${}^2D_{3/2}$  state. Thus one of the conditions for the laser oscillation at  $4416 \text{ \AA}$  ( ${}^2D_{5/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ ) is really fulfilled.

As in the case of mercury ionization, the cross section for the ionization of cadmium into the  ${}^2S_{1/2}$  ground state is much higher than that into the excited states. This again is in sharp contrast to photoionization<sup>7</sup>.

Taking the total deexcitation cross section by the He metastables ( $2^1S + 2^3S$ ) into the energetically accessible  $Cd^+$  states as  $4.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  (see<sup>6</sup>) the values of the individual cross sections into corresponding excited states are approximately as given in Table I.

#### REFERENCES

1. Čermák V.: Chem. Phys. Letters 2, 359 (1968).
2. Hotop H., Niehaus A.: Phys. Rev. Letters 21, 1136 (1968).
3. Čermák V.: J. Chem. Phys. 44, 1318 (1966).
4. Čermák V.: This Journal 31, 649 (1966).
5. Silfast W. I.: Appl. Phys. Letters 13, 169 (1968).
6. Schearer L. D., Padovani F. A.: J. Chem. Phys. 52, 1618 (1970).
7. Berkowitz J., Lifshitz C.: J. Phys. B (Proc. Roy. Soc.), Ser. 2, 1, 438 (1968).

Translated by the author.

---

### ANALYTISCHE METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON AEROSOLEN UNTER VERWENDUNG VON MEMBRANULTRAFILTERN XVI.\*

#### ZUR UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR UND DER EIGENSCHAFTEN VON ANALYTISCHEN PORENFILTERN MIT HILFE DER RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

K.SPURNÝ<sup>a</sup>, R.BLASCHKE<sup>b</sup> und G.PFEFFERON<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut für physikalische Chemie,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 2

<sup>b</sup>Institut für medizinische Physik,  
Westfälische Wilhelms Universität, Münster, BRD

Eingegangen am 27. Februar 1970

---

Die Filtrationstheorie bei den analytischen Porenfiltern soll die hydrodynamischen Eigenschaften und die Abscheidungseigenschaften des Filters beschreiben. Die Gleichungen für den Druckabfall und Wirkungsgrad ermöglichen dann diese beiden Größen für die realen Filter und die bekannten Filtrationsbedingungen zu errechnen<sup>1-3</sup>. Zur Überprüfung dieser Theorie und zur Verfolgung

\* XV. Mitteilung; diese Zeitschrift 35, 2087 (1970).

der Strukturveränderungen während der Filtration oder Probenahme kann die Elektronenmikroskopie viel helfen. In der früheren Mitteilung<sup>4</sup> wurde gezeigt, wie die verschiedenen Filtrationsmechanismen mit Hilfe der klassischen Elektronenmikroskopie (Replika-Technik) studiert werden konnten. Wie schon Fromme und Stöber<sup>5</sup> gezeigt hatten, ist die moderne Rasterelektronenmikroskopie zum Studium der Struktur von Membranfiltern besser geeignet als die klassische Elektronenmikroskopie. Darum haben wir diese Methode auch zur Beobachtung der Struktur und der Teilchenabscheidung bei den Kernporenfiltern benützt.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Modellfilter.* Es wurden die Struktur- und Filtrationseigenschaften bei den Kernporenfiltern (General Electric, USA) studiert und die Oberflächenstruktur der Membranfiltern (Synthesia, Tschechoslowakei) und der analytischen Metallfiltern (Silberfilter der Firma Selas Flotronics, USA) photographiert.

*Versuchsaerosole.* Für die Experimente wurden die Latexaerosole (Polystyrenlatex, The Dow Chemical Company, USA) mit Teilchendurchmessern  $2r = 0,088 \mu\text{m}$ ,  $0,264 \mu\text{m}$  und  $0,796 \mu\text{m}$  benützt, besonders zur qualitativen Untersuchung der Impaktionsabscheidung und des Sperrreffektes. Zur Beobachtung der Diffusionsabscheidung in den Poren diente das Kondensationsaerosol des Rheniumoxides<sup>6</sup>.

*Apparatur und Probenahme.* Es war möglich, dieselbe Apparatur zu verwenden, die auch zur Messung des Wirkungsgrades benutzt worden war<sup>3</sup>. Die Latexaerosole wurden mit Hilfe eines Glaszerstäubers unter den bekannten Bedingungen hergestellt<sup>7</sup>. Die Probenahme wurde unter gemessenen Bedingungen (Gasgeschwindigkeit, Gasdruck usw.) verwirklicht.

*Rasterelektronenmikroskopie.* Nach der Probenahme wurde das Filter mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes untersucht. Die beiden Seiten des Filters wurden im Vakuum mit einer dünnen Schicht von Gold (Kernporenfilter und Membranfilter) bedampft und dann im Rasterelektronenmikroskop (Cambridge Inc.) untersucht und photographiert. Die Aufnahmen dienten zur Abschätzung der Strukturparametern, der Abscheidungsmechanismen und zum Studium der Verstopfung.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus den Abb. 1, \* 2\* und 3\* (die Abdrücke der Filteroberflächen) und den allen anderen Aufnahmen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie ist es klar, daß die zweite Methode mehrere und bessere Informationen über die Filterstruktur und abgeschiedenen Aerosolteilchen bietet als es bei der Replika-Technik möglich ist.

Die Porenstruktur und die Strukturanomalien kann man aus diesen Abbildungen (z.B. Abb. 5\* und 6\*) ganz quantitativ bestimmen. So wurden z.B. die Kurven der Porendurchmesserverteilung, der mittlere Porenradius  $R$  usw. (Tab. I), die Zahl der unregelmässigen Poren (Abb. 4) usw. bestimmt. Die Tabelle I zeigt, daß die Unterschiede zwischen den gemessenen Größen und den Angaben der Hersteller bedeutend werden kann. Wenn man also die Kernporenfilter zu Feinmessungen, z.B. zur Messung der Teilchengröße von hochdispersen Aerosolen<sup>3</sup> benützen will, sollte die Porengröße mit Hilfe dieser Methode bestimmt werden. Dasselbe gilt über die Porenzahl ( $N_p$ ) und die Porosität ( $P$ ).

Aus der Ab. 4 sehen wir, daß die Porenstruktur der Kernporenfilter mit größeren Porenradien viel homogener ist. Das ist auch in guter Übereinstimmung mit der Messung der hydrodynamischen Eigenschaften eines Kernporenfilters<sup>8</sup>.

\* Siehe beilage nach S. 60.

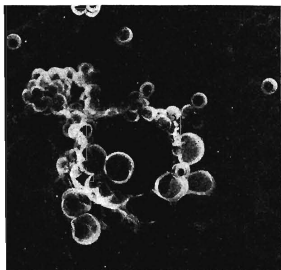


ABB. 1

Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von einem Kernporenfilter ( $\bar{R} \approx 0,40 \mu\text{m}$ ) nach der Latexaerosolprobenahme (Replika-Technik mit SiO und Cr).  
Vergleiche mit Abb. 6a.

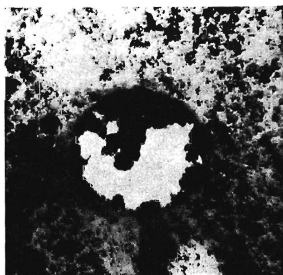


ABB. 2

Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von einem Kernporenfilter ( $\bar{R} \approx 1,10 \mu\text{m}$ ) nach der Probenahme des Rheniumoxid-Aerosols (Replika-Technik mit SiO und Cr)  
Vergleiche Abb. 5a.

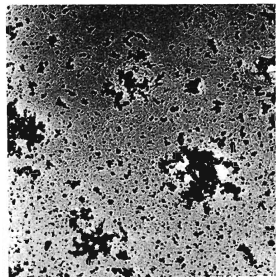


ABB. 3

Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von einem Membranfilter ( $\bar{R} \approx 0,15 \mu\text{m}$ ) nach der Probenahme des Platinoxid-Aerosols (Replika-Technik mit C und Cr)  
Vergleiche mit Abb. 7.

TABELLE I

Einige Parameter der Kernporenfilter (General Electric)

Hersteller		Gemessen	
$2R, \mu\text{m}$	$N_p, \text{cm}^{-2}$	$2R, \mu\text{m}$	$N_p, \text{cm}^{-2}$
0,50	$3 \cdot 10^7$	0,626	$2,7 \cdot 10^7$
0,80	$1 \cdot 10^7$	0,813	$1,7 \cdot 10^7$
1,00	$5 \cdot 10^6$	1,250	$6,3 \cdot 10^6$
2,00	$2 \cdot 10^6$	2,241	$2,4 \cdot 10^6$
5,00	$4 \cdot 10^5$	5,100	$4,4 \cdot 10^5$
8,00	$1 \cdot 10^5$	7,050	$1,6 \cdot 10^5$

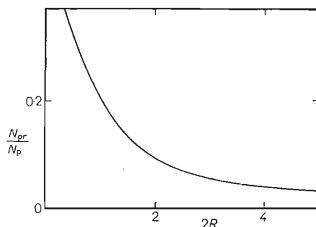
Auch Wirkungsweise der verschiedenen Filtrationsmechanismen<sup>2</sup> ist auf den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskopes viel deutlicher. Im Verlaufe des Filtrationsprozesses werden die größeren Teilchen an der Oberfläche durch Impaktion abgeschieden, während die kleinen Teilchen in die Poren eindringen und mit Hilfe des Diffusionseffektes an den Porenwänden aufgefunden werden. Der Sperreffekt scheidet Aerosolteilchen nur aufgrund ihrer geometrischen Abmessungen ab. Jedes Aerosolteilchen, das sich in einem Abstand von der Porenwand, der gleich oder kleiner als der Teilchenhalbmesser ist, bewegt, wird aufgefangen. Die Teilchen, die größer als die Poren sind, wurden selbstverständlich durch die Siebung aufgefangen. Schon früher wurde auch mit Hilfe der Elektronenmikroskopie<sup>4</sup> und mit Hilfe der Messungen mit einer Diffusionsbatterie<sup>9</sup> gezeigt, daß es auch zur Diffusionsabscheidung der kleinsten Aerosolteilchen an der Filteroberfläche ankommt.

Die Einwirkungen der allen genannten Mechanismen kann man an den Abbildungen des Rasterelektronenmikroskopes gut sehen. So Abb. 5a\* zeigt die abgeschiedene Latexteilchen durch die Siebung,  $R < r$ . Die abgeschiedene Latexteilchen durch Impaktion und Sperreffekt zeigen sehr gut die Abb. 5b\* und 5c\*. Die Diffusionsabscheidung in den Poren ist gut auf Abb. 5d\* demonstriert. Auf dieser Abbildung können wir auch den Einfluß der Diffusionsabscheidung der feinen

ABB. 4

Die Abhängigkeit der Zahl der unregelmäßigen Poren  $N_{pr}$  von dem mittleren Porendurchmesser  $2R$  ( $\mu\text{m}$ ) bei den Kernporenfiltern (die Koinzidenz von zwei oder mehreren Poren, die Schiefporen usw.)

Siehe auch Abb. 5.



\* Siehe Beilage nach S. 60.

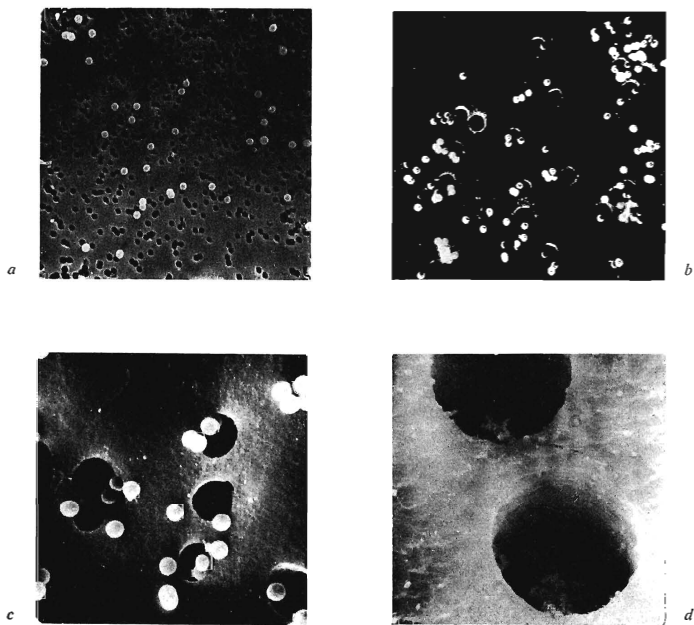


Abb. 5

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Kernporenfiltern mit Latex-aerosolteilchen (a—c) oder Rheniumoxid-Aerosol d nach der Aerosolprobenahme

a  $\bar{R} \approx 0,40 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ , der Abscheidungsmechanismus ist die Siebung,  $R < r$ ;  
b  $\bar{R} \approx 1,10 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ , die Hauptmechanismen der Abscheidung sind die Impaktion und der Sperreffekt; c  $\bar{R} \approx 1,10 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ , Abscheidung wie bei c; d  $\bar{R} \approx 0,62 \mu\text{m}$ ,  $2r \sim 0,02 \mu\text{m}$ , der Abscheidungsmechanismus ist die Diffusionsabscheidung in der Kapillare.

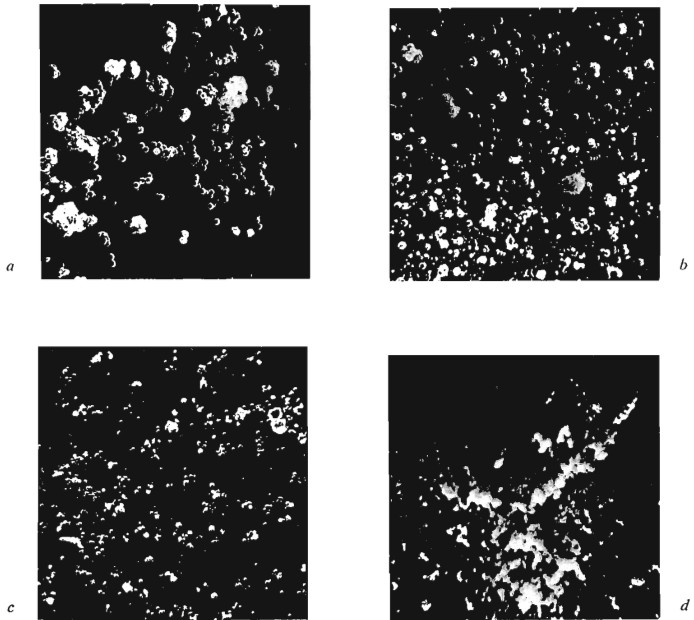


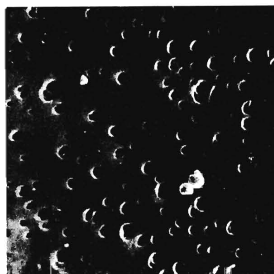
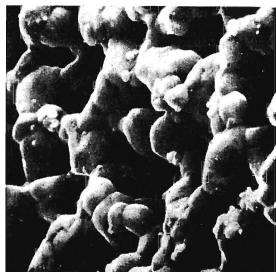
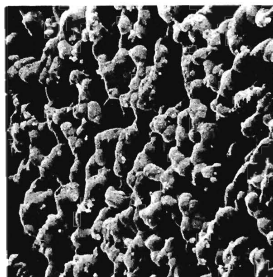
ABB. 6

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Kernporenfiltern mit Latex-aerosolteilchen nach der Aerosolprobenahme (die Verstopfung)

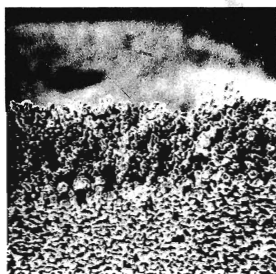
$a \bar{R} \approx 2,55 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ ,  $0,428 \mu\text{m}$  und  $0,088 \mu\text{m}$ ;  $b \bar{R} \approx 0,31 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ ,  $0,428 \mu\text{m}$  und  $0,088 \mu\text{m}$ ;  $c \bar{R} \approx 0,62 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,796 \mu\text{m}$ ,  $0,428 \mu\text{m}$  und  $0,088 \mu\text{m}$ ;  $d \bar{R} \approx 2,55 \mu\text{m}$ ,  $2r = 0,088 \mu\text{m}$ , neue Schicht auf der Filteroberfläche.

ABB. 7  
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme  
der Filteroberfläche nach der Probenahme  
der Aerosolteilchen

Membranfilter mit dem Porenhalbmesser  
 $\bar{R} \approx 0,15 \mu\text{m}$  und mit Rheniumoxidaerosol-  
teilchen ( $2\bar{r} \approx 0,24 \mu\text{m}$ ).



a



b

c

ABB. 8  
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen  
der Struktur von einem Silberfilter ( $\bar{R} \approx$   
 $\approx 0,40 \mu\text{m}$ )  
a Die Oberseite (1 : 1000), b die Bruch-  
kante (1 : 500), c die Unterseite (1 : 4500).

Teilchen an der Filteroberfläche bemerken. Gleichzeitig sehen wir, daß dieses Effekt nicht sehr bedeutend ist. Außerdem zeigt dieses Bild auch die Mikrostruktur der Porenwand.

Die qualitativen Vorstellungen über die Verstopfung der Kernporenfilter zeigen die Aufnahmen auf Abb. 6\*. Man kann gut beobachten, daß die Verstopfung der Poren ganz langsam verlaufen muß, wenn die Impaktion der Hauptabscheidungsmechanismus für die Aerosolteilchen ist (Abb. 5a\* und Abb. 5b\*). Dieses wurde auch bei der Messung der Verstopfung eines Kernporenfilters mit Latexaerosolen mit Hilfe eines Teilchenzählers Royco gefunden<sup>10</sup>. Die Poren werden noch relativ längere Zeit verstopft und über die Porenöffnungen entstehen Teilchenhaufen (Abb. 5b\* und Abb. 5c\*), die auch porös sind.

Dagegen wenn die Teilchen klein sind und die Diffusionsabscheidung der Hauptmechanismus ist, ist der Filter relativ schnell verstopft. An der Filteroberfläche entsteht eine neue poröse Filterschicht (Abb. 6d\*).

Daß diese Methode auch sehr gut für die Untersuchungen der anderen Porenfilter geeignet ist, zeigen die Aufnahmen auf Abb. 7\* und 8\*. Die Struktur der Membranfilter (Abb. 7\*) unter Anwendung der Rasterelektronenmikroskopie wurde schon beschrieben<sup>5</sup>. Was die Struktur der analytischen Silberfilter (Abb. 8\*) betrifft, ist es klar, daß diese Struktur verschieden von der Struktur der Membran — und Kernporenfilter ist. Es wäre nicht leicht das Kapillarmodell für diese Filterart zu benützen. Man kann auch sehen, daß diese Filter durch einen pulvermetallurgischen Prozeß hergestellt sind.

Diese vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß die Rasterelektronenmikroskopie sehr gut für das Studium der Struktur — und Filtrationseigenschaften der analytischen Porenfilter geeignet ist. In der nächsten Arbeit werden wir versuchen den Verlauf der Filterverstopfung mit Hilfe dieser Meßmethode mehr quantitativ zu studieren.

#### LITERATUR

1. Spurný K., Pich J.: diese Zeitschrift 30, 2276 (1965).
2. Spurný K., Lodge J. P.: diese Zeitschrift 33, 3679 (1968).
3. Spurný K., Lodge J. P.: diese Zeitschrift 33, 4385 (1968).
4. Spurný K., Lodge J. P.: diese Zeitschrift 33, 3931 (1968).
5. Fromme H. G., Stöber W.: Staub 26, 270 (1966).
6. Spurný K., Lodge J. P.: diese Zeitschrift, im Druck.
7. Raabe O. G.: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 439 (1968).
8. Macháčová J., Hrbek J., Hampl V., Spurný K.: diese Zeitschrift 35, 2087 (1970).
9. Kirsch A. A., Spurný K. R.: Z. Angew. Mech. Techn. Physik (Moskau) 3, 109 (1969).
10. Spurný K., Madelaine G.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt vom Author (R. B.).

\* Siehe Beilage nach S. 960.