

ZELMI
Zentraleinrichtung
Elektronenmikroskopie

Dr. Dirk Berger
Tel: +49 - (0)30 - 314 23484
Fax: +49 - (0)30 - 314 21115
dirk.berger@tu-berlin.de

Prüfbericht

Auftraggeber: Herr Sebastian Sterff
Pro Terra Baubetreuungs- und Immobilien – gesellschaft mbH
Juliuspromenade 46
D-97070 Würzburg

Proben: 2 Wasserproben “unbehandelt” und “mit STAP-Verfahren behandelt”
geliefert durch Ingenieurbüro Rotter, Rosenheim

Messort: Labor für Transmissionselektronenmikroskopie
Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI)
Technische Universität Berlin (TU Berlin)
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Die Untersuchungen erfolgten im März 2009 im Auftrag von Hr. Sebastian Sterff und der Firma BioWater AG.

1) Untersuchungsziel

2) Proben

3) Untersuchungsverfahren Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

4) Probennahme

5) Ergebnisse

5.1) Unbehandelte Wasserprobe

5.2) Behandelte Wasserprobe

6) Zusammenfassung

Analysen und Auswertung: Sören Selve, ZELMI TU Berlin im März 2009

Auswertung und Bericht: Dr. Dirk Berger, ZELMI TU Berlin

1) Untersuchungsziel

Es soll die Kristallstruktur von Auskristallisierungen eingetrockneter Wasserproben wissenschaftlich analysiert und bildlich dargestellt werden. Dabei geht es im Besonderen darum, die Änderungen der Kristallstruktur von Wasserproben, die mit dem STAP-Verfahren der physikalischen Wasserbehandlung (Abbau von Kalkablagerungen und Vermeidung der Neubildung) aufbereitet wurden, nachzuweisen. Es geht nicht darum, das exakte Mineral oder die exakte Phase des Calciumcarbonats (Calcit, Aragonit, Vaterit) zu bestimmen, sondern viel mehr um den Kristallisationsgrad der Auskristallisierungen.

2) Proben

unbehandelte Probe

Stadtwasser Rosenheim; Gesamthärte 23,8 dGH, Carbonathärte 22,2 °d

behandelte Probe

Stadtwasser Rosenheim; 24 h mit STAP-Verfahren behandelt

Die Proben wurden durch das Ingenieurbüro Rotter, Rosenheim, in Glasflaschen geliefert.

3) Untersuchungsverfahren Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Gemäß dem Untersuchungsziel soll keine chemische Analyse des Kalks der Wasserproben erfolgen, sondern eine physikalische Analyse der Kristallstruktur. Hierzu werden einerseits direkt bildliche Darstellungen der Auskristallisierungen der eingetrockneten Wasserproben erstellt. Aufgrund der geringen Größe, gelingt dieses nur mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Lichtmikroskope können die erwarteten Strukturen nicht mehr auflösen. Andererseits werden Beugungsaufnahmen für die Analyse des Kristallisationsgrades verwendet. Aufgrund der geringen Größe der Partikel kommt auch hier nur die Transmissionselektronenmikroskopie in Frage, da alle anderen Beugungsverfahren nicht die nötige Ortsauflösung aufweisen.

Da keine chemische Analyse erfolgt, wird über Elementanalysen mittels „Energy Dispersiv X-Ray Spectroscopy (EDX)“ sichergestellt, dass tatsächlich Kalk und nicht andere Ablagerungen untersucht werden.

Verwendetes Gerät:

- Transmissionselektronenmikroskop (TEM)
TECNAI G²20 S-TWIN mit LaB₆-Kathode der Fa. FEI
- 200 kV Beschleunigungsspannung
- Punktauflösung: 0.20 nm
- 5-Achs-Goniometer "CompuStage"
- EDX-System:
 - EDAX r-TEM SUTW Detektor der Fa. EDAX
 - Si(Li) Detektor
 - Energieauflösung ≤ 135 eV für Mn K α
 - Detektion ab Bor (Z = 5)
- GATAN CCD Kamera (1024 x 1024 pixel)

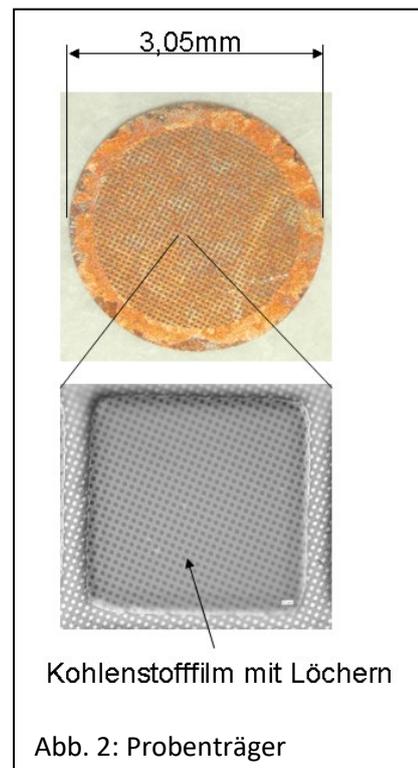
Bedingt durch die hohe Ortsauflösung der transmissionselektronenmikroskopischen Analysen wird nur ein kleiner Probenbereich untersucht, so dass nur bedingt eine Aussage über die quantitative Gesamtzusammensetzung einer Probe getroffen werden kann. Daher wurden die Analysen nicht nur an einer lokalen Probenstelle vorgenommen, sondern an mehreren über die Probe weit verteilten Stellen.



Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

4) Probennahme

- mittels Glaspipetten wurde jeweils ein Tropfen des entsprechenden Wassers auf einen Probenträger gegeben
- Probenträger besteht aus einem Cu-Netz mit daraufliegendem amorphen Kohlenstofflochfilm mit einer Dicke von ca. 10 nm
- das Wasser wurde über einer Heizplatte bei ca. 50°C abgedampft
- anschließende Untersuchungen der Proben im



TEM

5) Ergebnisse

5.1) Unbehandelte Wasserprobe

Abb. 3 zeigt die Auskristallisierungen der unbehandelten Wasserprobe. Es sind deutlich Partikel in der Größenordnung einiger μm zu sehen. Aufgrund der äußeren Form der Partikel ist von einkristallinen Partikeln auszugehen. Die EDX-Elementanalyse (Abb.4) belegt, dass tatsächlich Kalkausscheidungen untersucht werden.

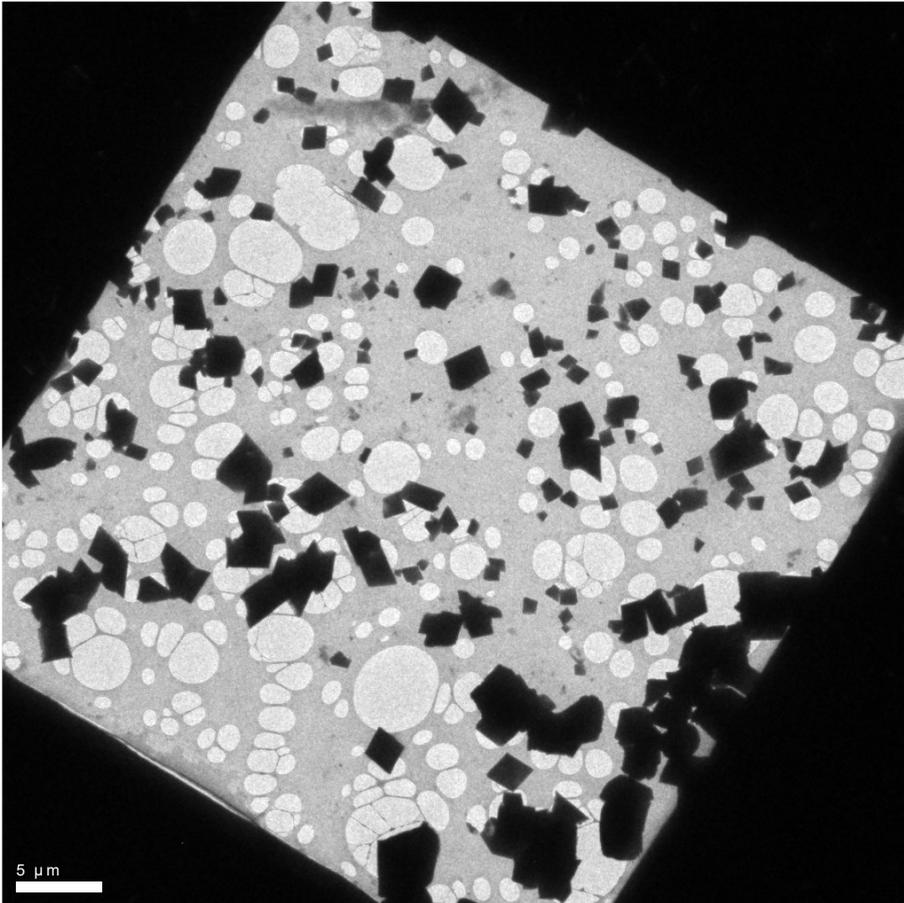


Abb. 3: Unbehandelte Probe

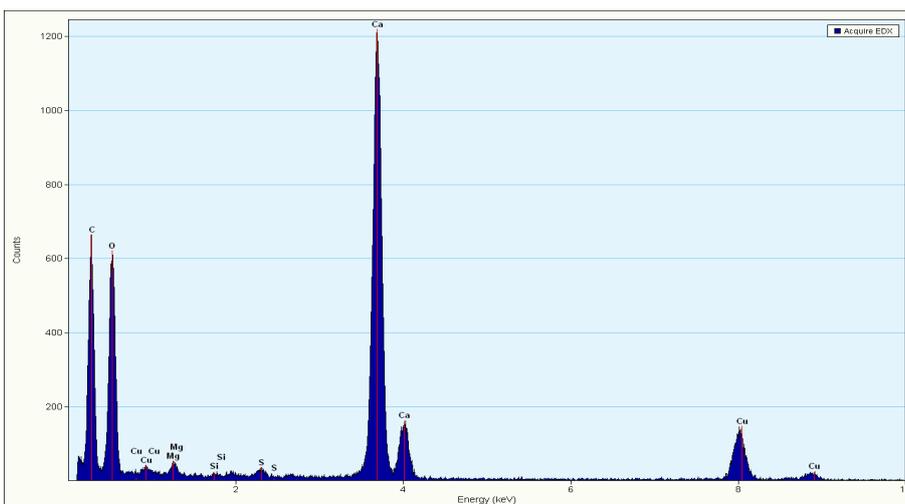


Abb. 4: Elementanalyse EDX der unbehandelten Probe, Kupfer ist nicht in der Probe enthalten, sondern im Probenträger

Die kristalline Struktur lässt sich mittels Beugungsaufnahmen der einzelnen Partikel untersuchen. Dazu wird die Vergrößerung derart erhöht, dass nur einzelne oder wenige Partikel analysiert werden. In der Abb. 5 a-h sind links die betrachteten Partikel und rechts das dazu gehörende Beugungsbild dargestellt. Es zeigt sich, dass einige Partikel komplett einkristallin sind (Punktbeugungsmuster), während andere Partikel polykristallin sind, d.h. sie bestehen aus einzelnen Kristalliten (Ringbeugungsmuster). Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die Partikel der unbehandelten Probe einen sehr hohen bis maximalen Kristallisierungsgrad besitzen. Daher handelt es sich bei den Partikeln um kristallines Calciumcarbonat. Anhand der vorliegenden Beugungsdiagramme und der vorhandenen Beugungs-Datenbank lässt sich nicht zweifelsfrei klären, welches Mineral bzw. Phase (Calcit, Aragonit, Vaterit ...) die jeweiligen Partikel sind. Es lässt sich jedoch eindeutig feststellen, dass die Beugungsdiagramme eine hohe Übereinstimmung mit denen von CaCO_3 zeigen. Die genauere Bestimmung des Minerals bzw. der Phase ist nicht Zielsetzung der vorliegenden Untersuchung.

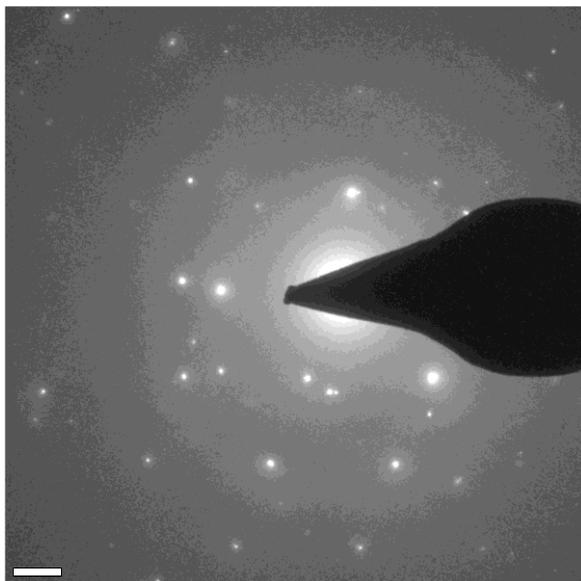
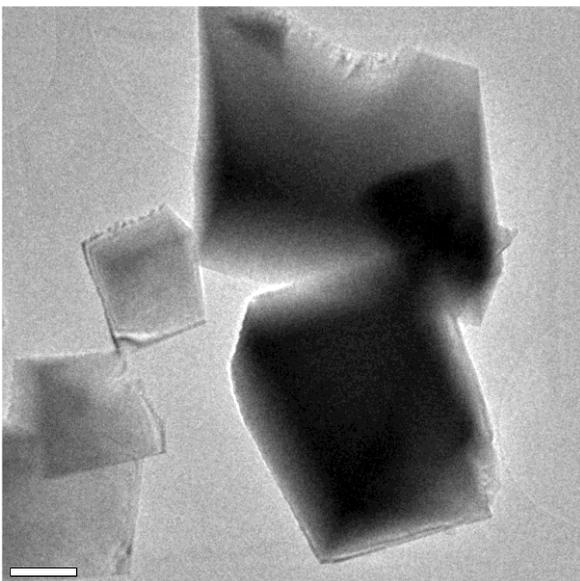


Abb. 5a

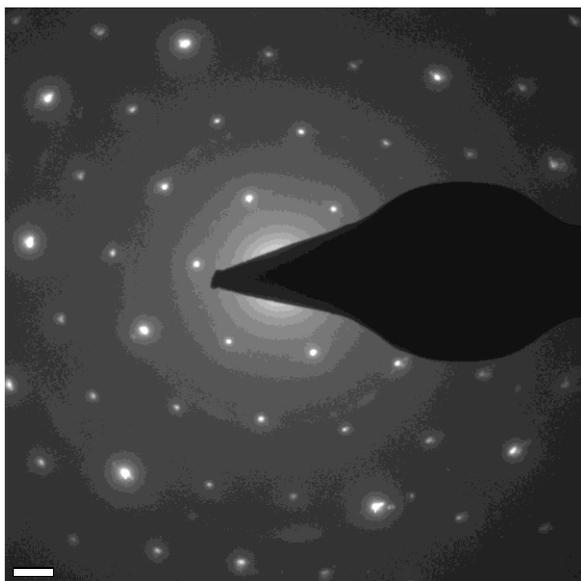
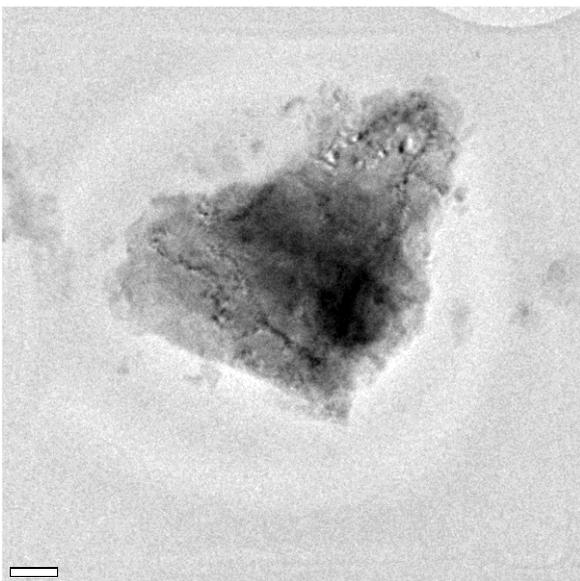


Abb. 5b

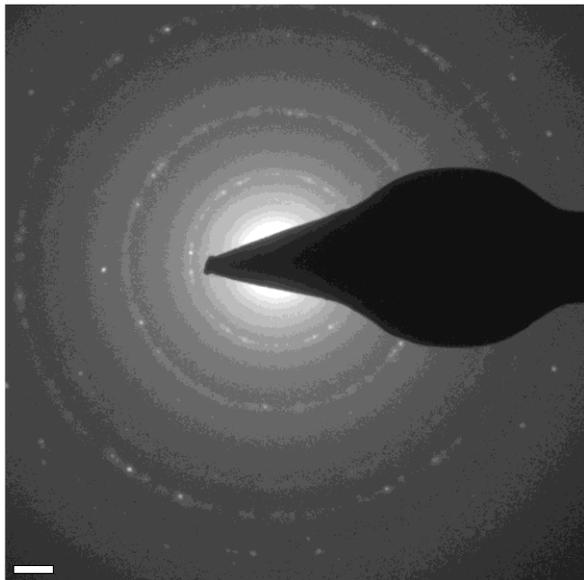
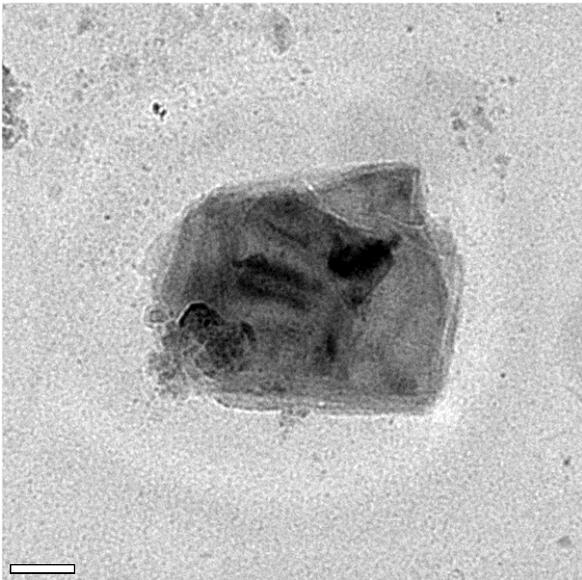


Abb. 5c

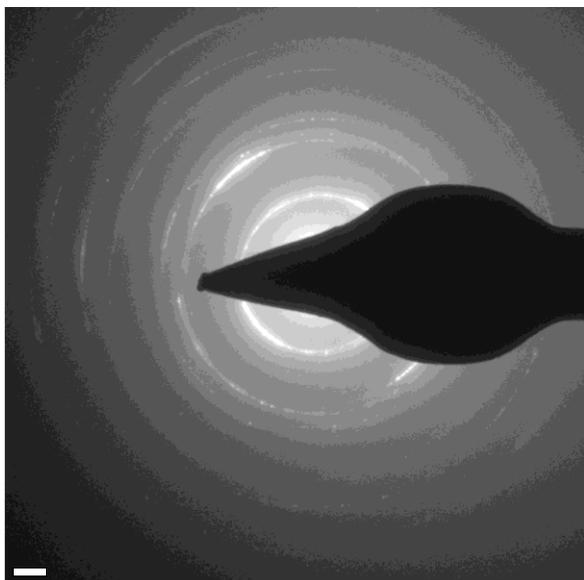
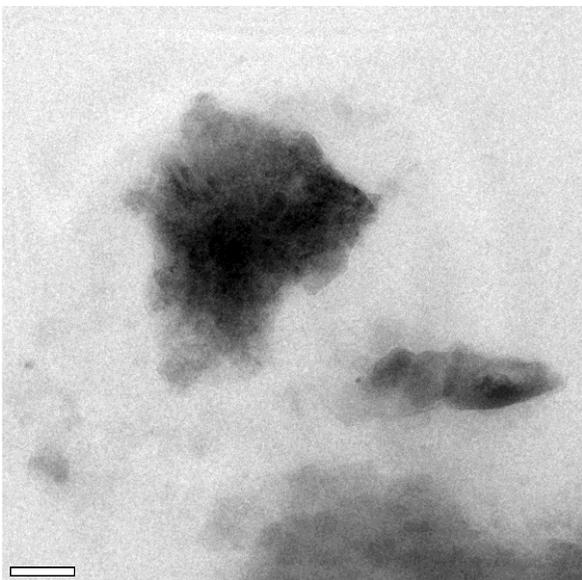


Abb. 5d

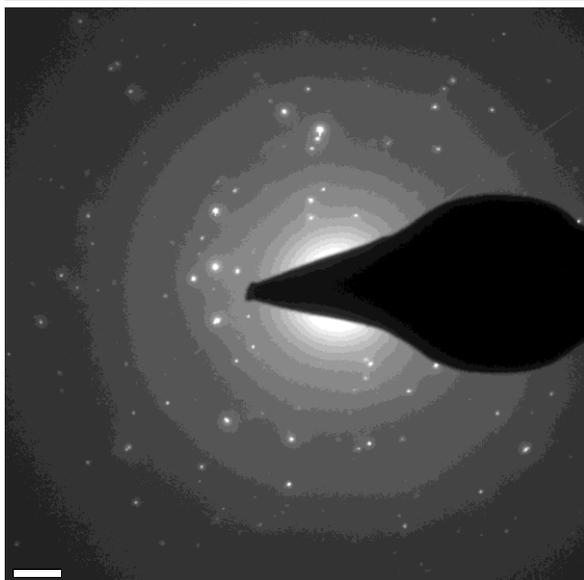
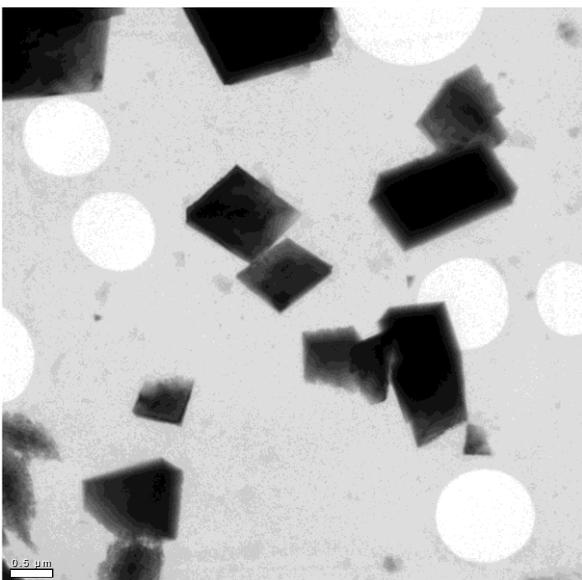


Abb. 5e

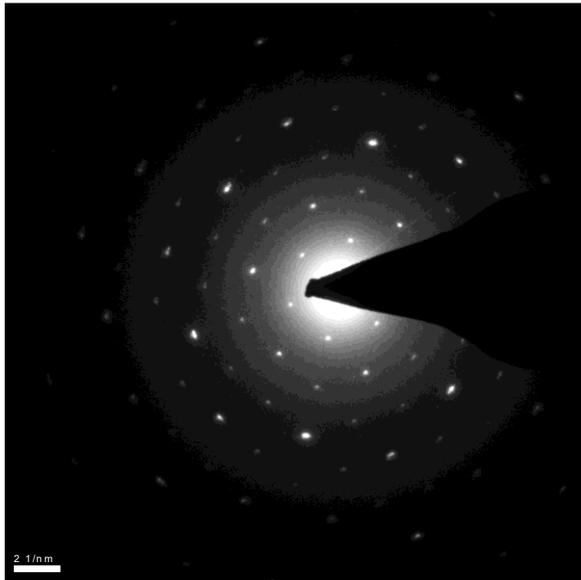
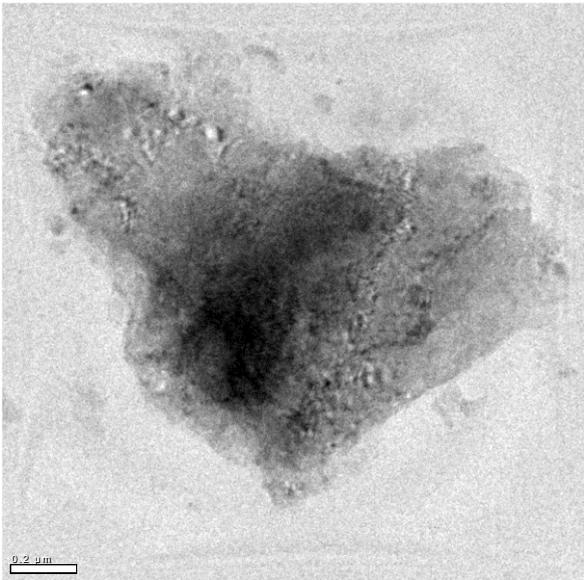


Abb. 5f

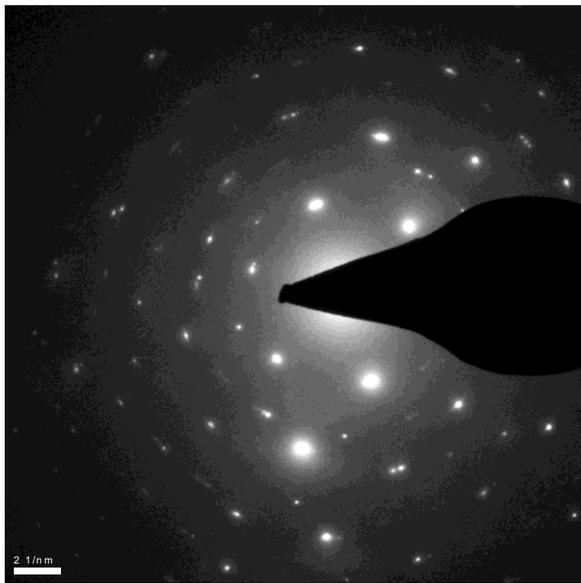
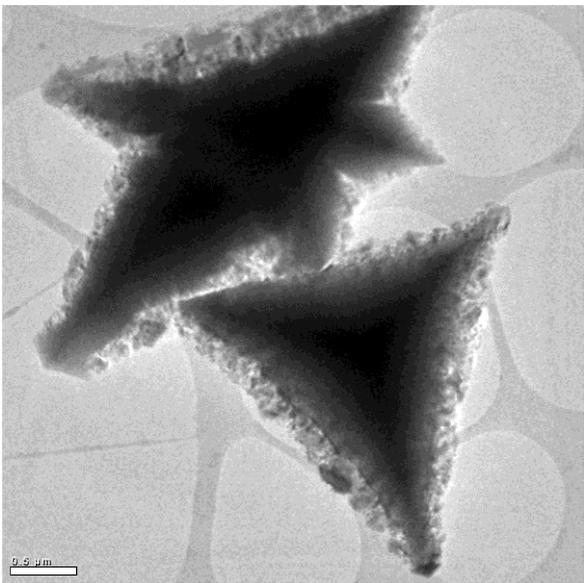


Abb. 5g

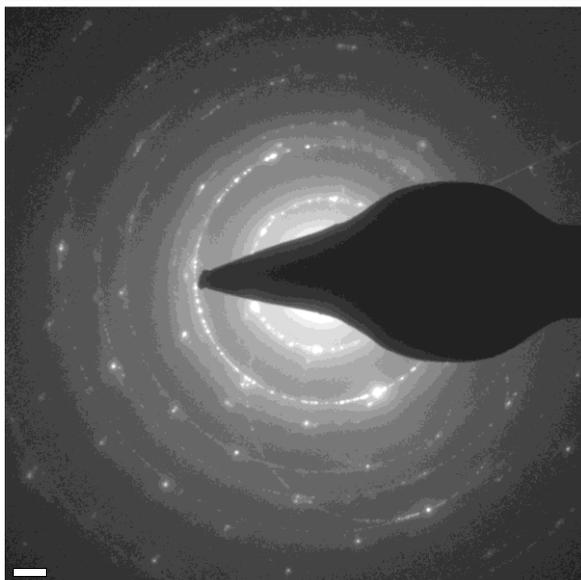
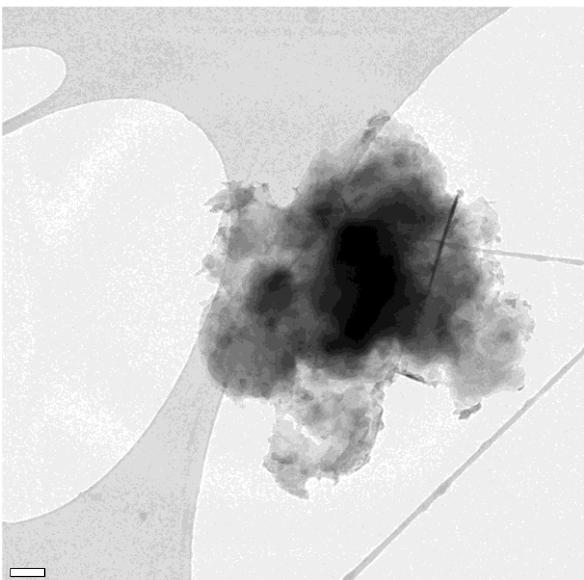


Abb. 5f

Abb. 5: Hellfeld-(links) und Beugungsaufnahmen (rechts) verschiedener Partikel der unbehandelten Probe im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zeigen den hohen Kristallisationsgrad

5.2) Behandelte Wasserprobe

Abb. 6 zeigt die mit dem STAP-Verfahren behandelte Probe. Die Partikel sind im Mittel deutlich kleiner und in der äußeren Form nicht scharf umgrenzt, was auf nichtkristalline Partikel hindeutet. Die EDX-Elementanalyse (Abb. 7) belegt wiederum, dass tatsächlich Kalkausscheidungen untersucht werden.

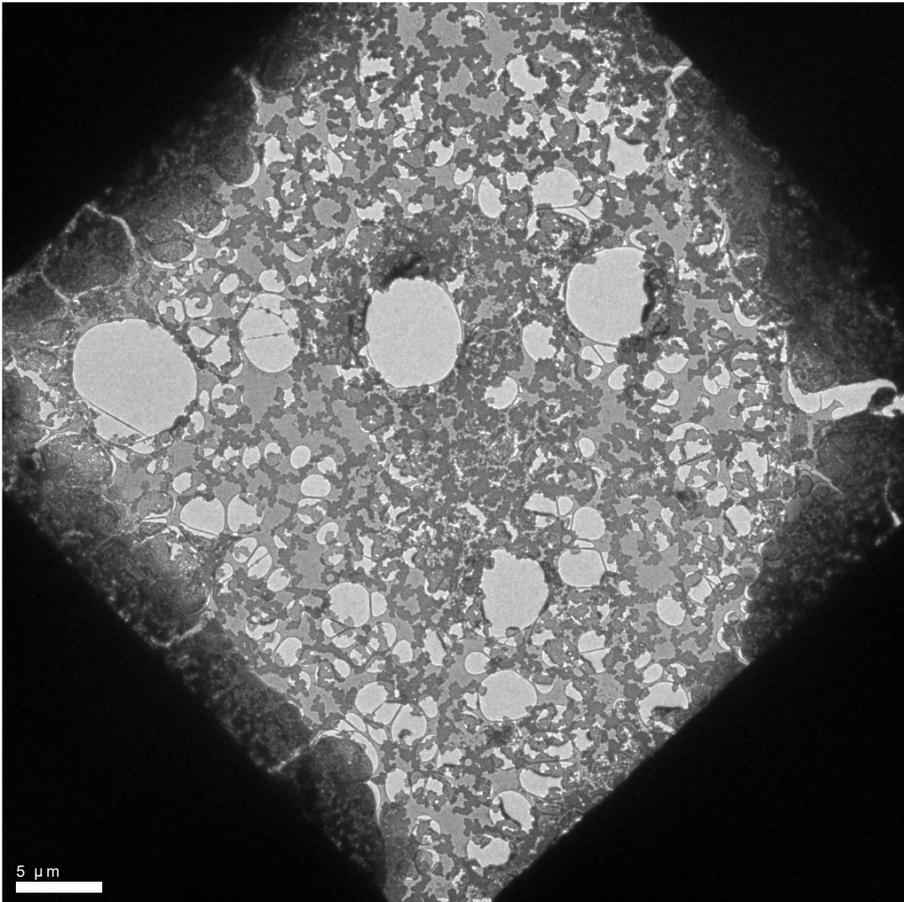


Abb. 6: Behandelte Probe

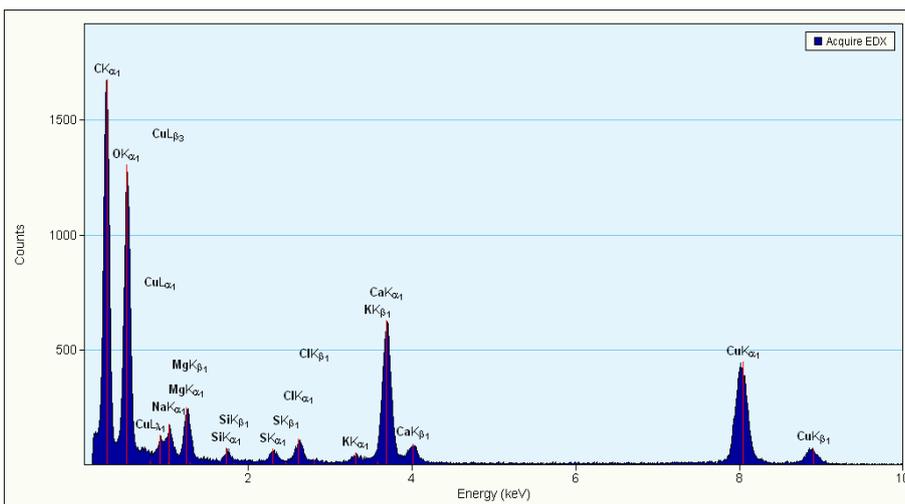


Abb. 7: Elementanalyse EDX der

behandelten Probe, Kupfer ist nicht in der Probe enthalten, sondern im Probenträger; im Vergleich zu Abb. 4 ist der Ca-Peak nun kleiner als der C-Peak

Die Untersuchung der kristallinen Struktur mittels Beugungsaufnahmen (Abb. 8a-c) zeigt eine deutliche Zunahme von amorphen Partikeln, die gar keine Kristallstruktur zeigen. Die amorphen Partikel sind miteinander zu langen Ketten verwoben. Neben den diffusen Ringen im Beugungsbild zeigen sich nur vereinzelte schwache Punkte, die auf letzte verbleibende Kristallite hinweisen. Diese befinden sich vereinzelt im amorphen Material (siehe Abb. 8c+d), so dass diese mit herausgespült werden, wenn die amorphen Partikel herausgespült werden.

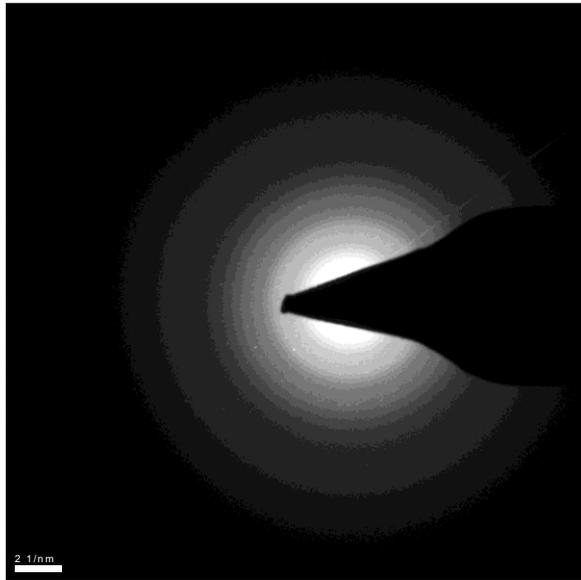
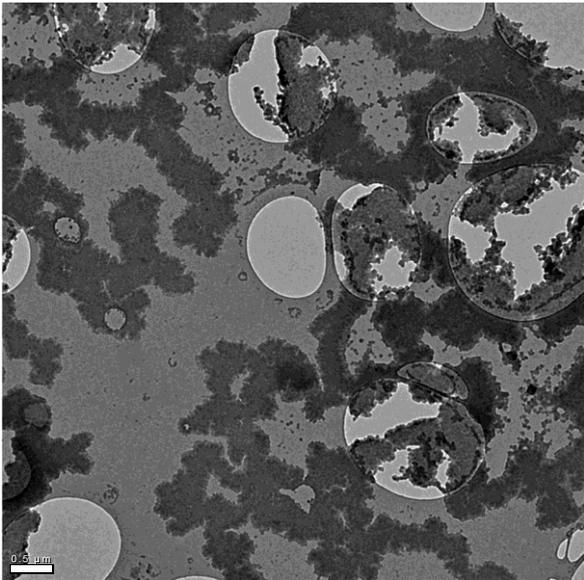


Abb. 8a

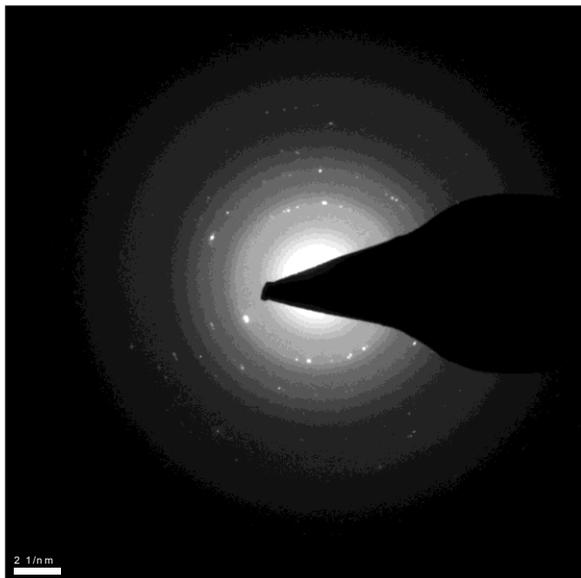
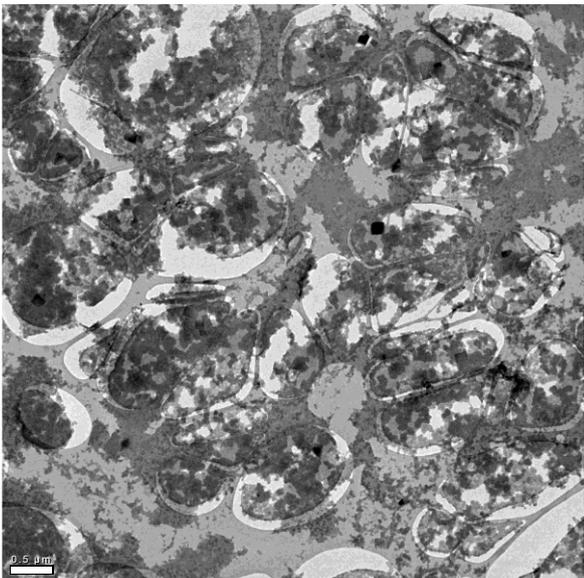


Abb. 8b

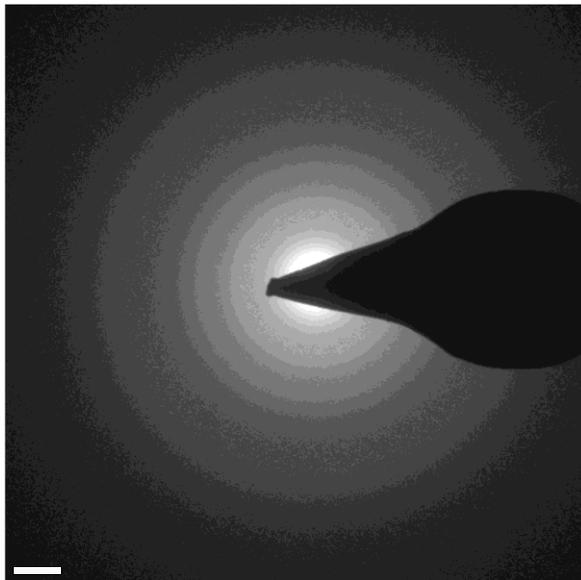
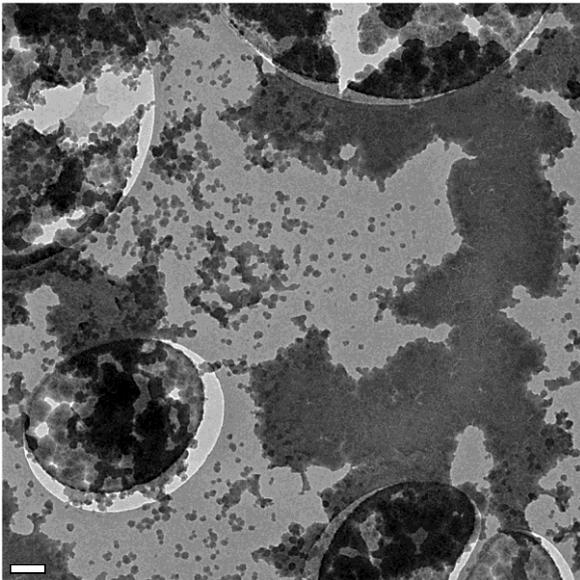


Abb. 8c

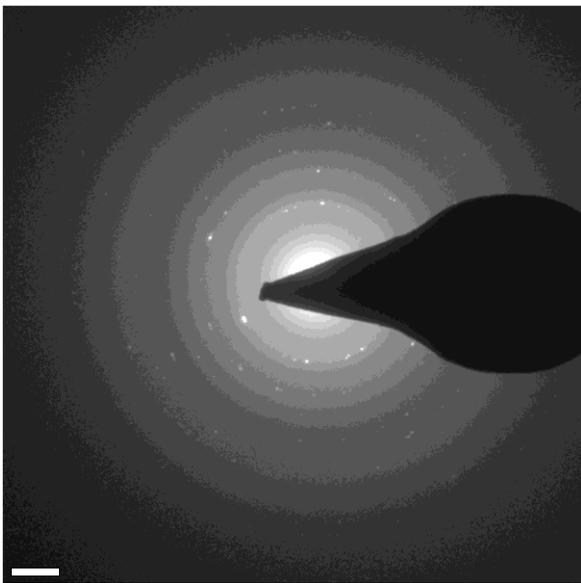
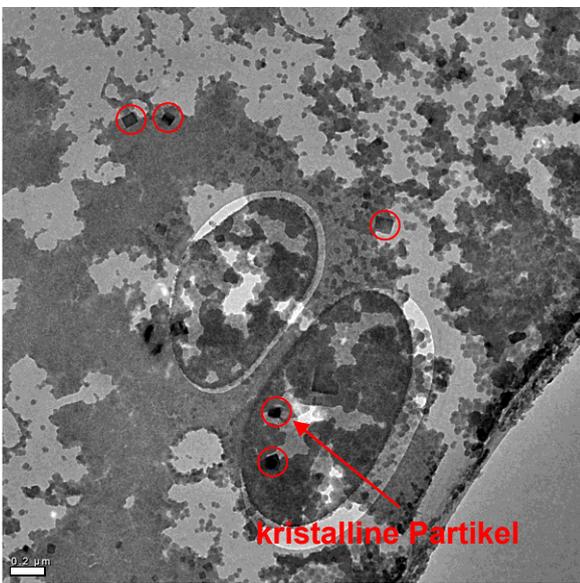


Abb. 8d

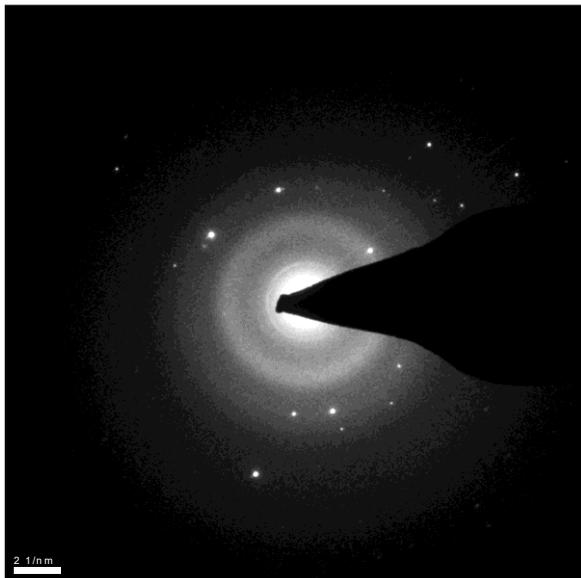
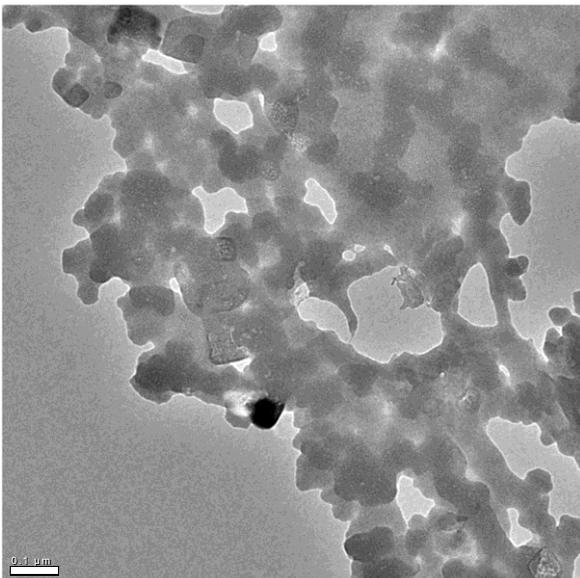


Abb. 8e

Abb. 8: Hellfeld-(links) und Beugungsaufnahmen (rechts) verschiedener Bereiche der behandelten Probe im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zeigen große amorphe Bereiche mit einzelnen Kristalliten

In Abb. 9 ist das Beugungsdiagramm eines einzelnen Kristallits in der behandelten Probe gezeigt, dass sich als einkristallines CaCO_3 analysieren lässt. Auffällig ist ferner, dass die verbleibenden Kristallite der behandelten Probe (zu sehen in Abb. 8d+e und Abb. 9) mit typisch 50-100 nm (maximal 200 nm) deutlich kleiner sind als die mittlere Größe der Kristallite der unbehandelten Probe. Anhand der vorliegenden Analysen ist dieses nicht zu interpretieren.

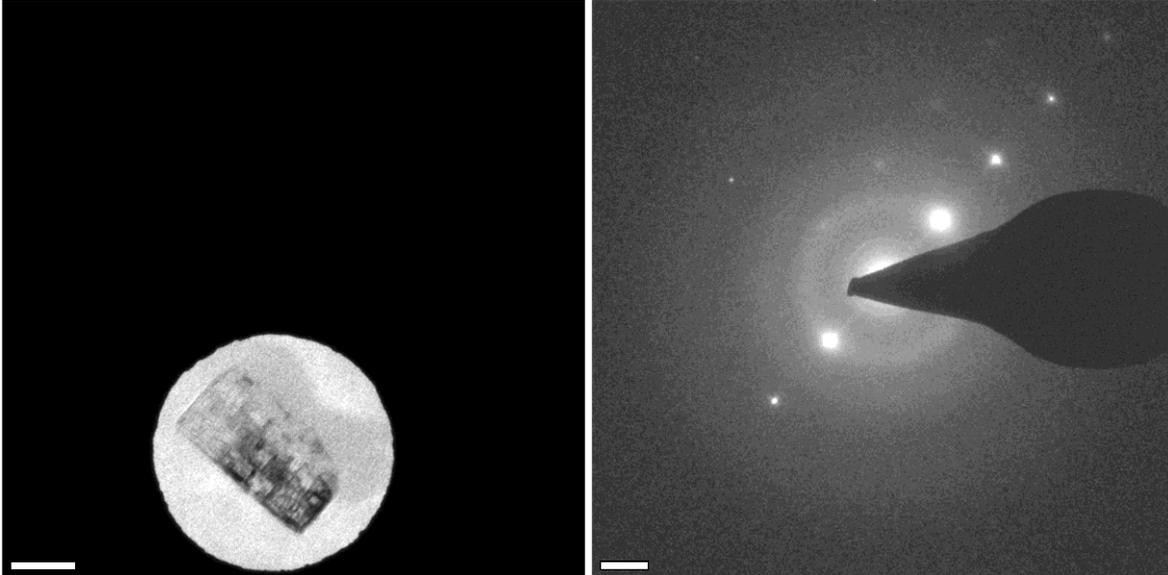


Abb. 9: Hellfeld-(links) und Beugungsaufnahmen (rechts) eines verbleibenden Kristallits der behandelten Probe

6) Zusammenfassung

a) Die Auskristallisierung der mit dem STAP-Verfahren behandelte Wasserprobe

- enthält im wesentlichen amorphe Bestandteile der Element Ca, C, O (amorphes Calciumcarbonat ACC), die kettenförmig verwoben sind

und

- enthält vereinzelt eingebettete Calciumcarbonatkristallite, die maximal 200 nm groß sind.

b) Die Auskristallisierung einer Probe desselben unbehandelten Wassers

- enthält 2 ... 7 μm große Partikel der Element Ca, C, O mit hohem Kristallisationsgrad (kristallines Calciumcarbonat Calcit, Aragonit oder Vaterit)

Bei den Untersuchungen handelt es sich nicht um eine einzelne punktförmige Analyse, sondern die Ergebnisse lassen sich auf der gesamten Probe erzielen.

Mit diesen Untersuchungen ist nachgewiesen, dass das STAP-Verfahren die kristalline Struktur der Auskristallisierungen von Wasserproben eindeutig ändert, indem fast alle Kristallstrukturen amorphisiert werden.

Eine differenzierte Analyse der auftretenden Calciumcarbonatkristalle war nicht Gegenstand der Untersuchung.