

Niedrigfeld-NMR als Werkzeug in der (industriellen) Analytik

Dr. habil. Nikolaus Nestle

BASF SE Ludwigshafen, Abteilung Polymerphysik GKP/R, 67056 Ludwigshafen

In den mittlerweile über 60 Jahren seit der Entdeckung der kernmagnetischen Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist die hochauflösende NMR-Spektroskopie eines der wichtigsten Verfahren zur Struktur-Aufklärung von Molekülen in Lösung geworden und die Magnetresonanztomographie hat sich als ein unverzichtbares abbildendes Diagnose-Verfahren in der Medizin etabliert. Gemeinsam sind beiden Methoden raumfüllende High-Tech-Apparaturen mit supraleitenden Magneten, die mit hohen Kosten in Anschaffung und Unterhalt verbunden sind. Diese Methoden haben einen wesentlich unbekannteren „kleinen Bruder“ – die Niedrigfeld-NMR. Hier sind bereits seit einiger Zeit kleine, vergleichsweise robuste und kostengünstige Geräte am Markt erhältlich, die mit Permanentmagneten arbeiten und allenfalls tischfüllend sind. In der aktuellen kommerziell erhältlichen Geräte-Generation erlauben diese Geräte keine spektrale Auflösung, sondern lediglich die Messung von Relaxationszeiten. Neue Entwicklungen [1] lassen noch kleinere, leichtere Geräte und zumindest rudimentäre spektroskopische Auflösung erwarten.

In diesem Beitrag sollen die analytischen Möglichkeiten vorgestellt werden, die sich bereits ohne spektrale Auflösung ergeben. Wegen der besonders guten NMR-Sensitivitäten wird in der Niedrigfeld-NMR typischerweise mit Wasserstoffkernen (Protonen) und in einigen wenigen Fällen auch mit ^{19}F gearbeitet. Analytisch relevante Informationen können aus den Kernspin-Relaxationszeiten sowie aus den zugehörigen Signal-Amplituden gewonnen werden. Da die Bestimmung der Relaxationszeiten durch die Analyse der NMR-Signale in der Zeitdomäne anstatt wie bei der NMR-Spektroskopie in der Frequenzdomäne erfolgt, spricht man auch von Time-Domain NMR (TD-NMR). Die Kernspin-Relaxation wird durch die longitudinale Relaxationszeit (Spin-Gitter-Relaxationszeit) T_1 beschrieben, die die Rückkehr eines angeregten Kernspinsystems ins thermische Gleichgewicht charakterisiert und durch die transversale Relaxationszeit (Spin-Spin-Relaxationszeit) T_2 , die beschreibt, wie lange nach einer NMR-Anregung ein Signal detektiert werden kann. Beide Relaxationszeiten hängen in einer charakteristischen Weise von der lokalen Beweglichkeit der molekularen Umgebung der Kernspins ab, die mittels einer Korrelationszeit τ beschrieben werden kann. Dies ist qualitativ in Abbildung 1 skizziert. Neben der molekularen Beweglichkeit können auch andere Einflußgrößen wie zum Beispiel die Anwesenheit von paramagnetischen Substanzen die Relaxationszeiten (insbesondere T_1) beeinflussen. Auch diese Abhängigkeit kann analytisch ausgenutzt werden [2]. Vielseitiger anwendbar ist allerdings die Abhängigkeit der transversalen Relaxationszeit T_2 von der molekularen Beweglichkeit, wie sie in Abbildung 1 skizziert ist. Diese Abhängigkeit verläuft monoton, so daß sie als eine Art qualitatives molekulares Rheometer betrachtet werden kann. Die T_2 -Zeiten in einer niederviskosen Flüssigkeit

sind dabei um mehrere Größenordnungen länger als in einem Festkörper. Dies eröffnet in mehrkomponentigen Systemen eine Möglichkeit zur Unterscheidung und Quantifizierung von Anteilen mit unterschiedlicher molekularer Dynamik.

Zur Messung des transversalen Relaxationsverhaltens einer Probe können je nach den jeweils interessierenden Relaxationszeiten Festkörper-Echos (oder deren Weiterentwicklungen [3]), Spin-Echos oder Züge von Spin-Echos (CPMG-Sequenzen [4]) eingesetzt werden.

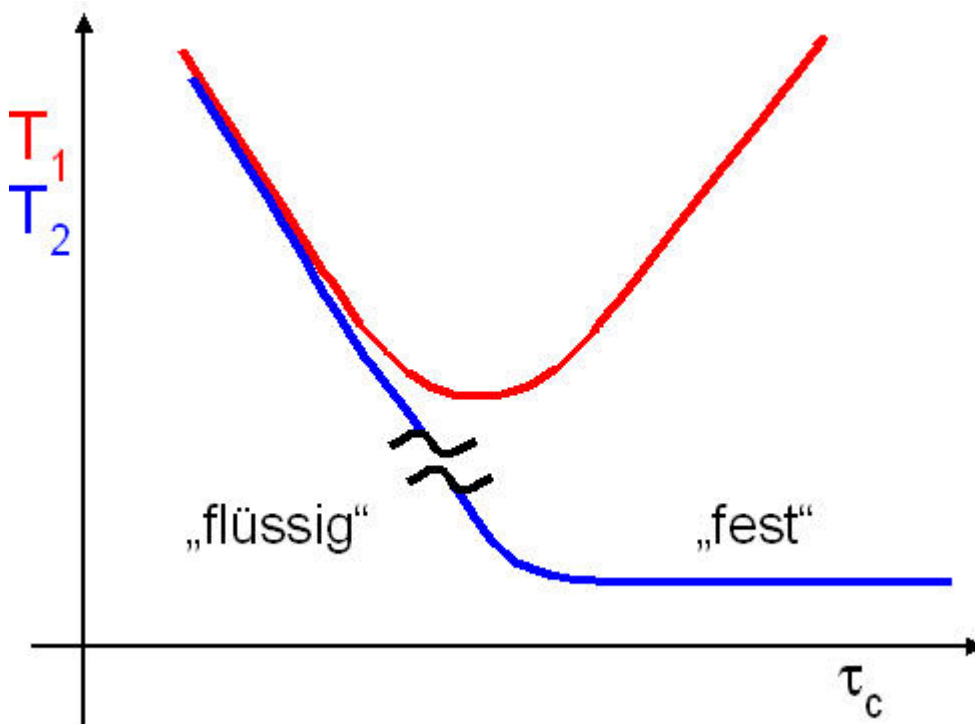
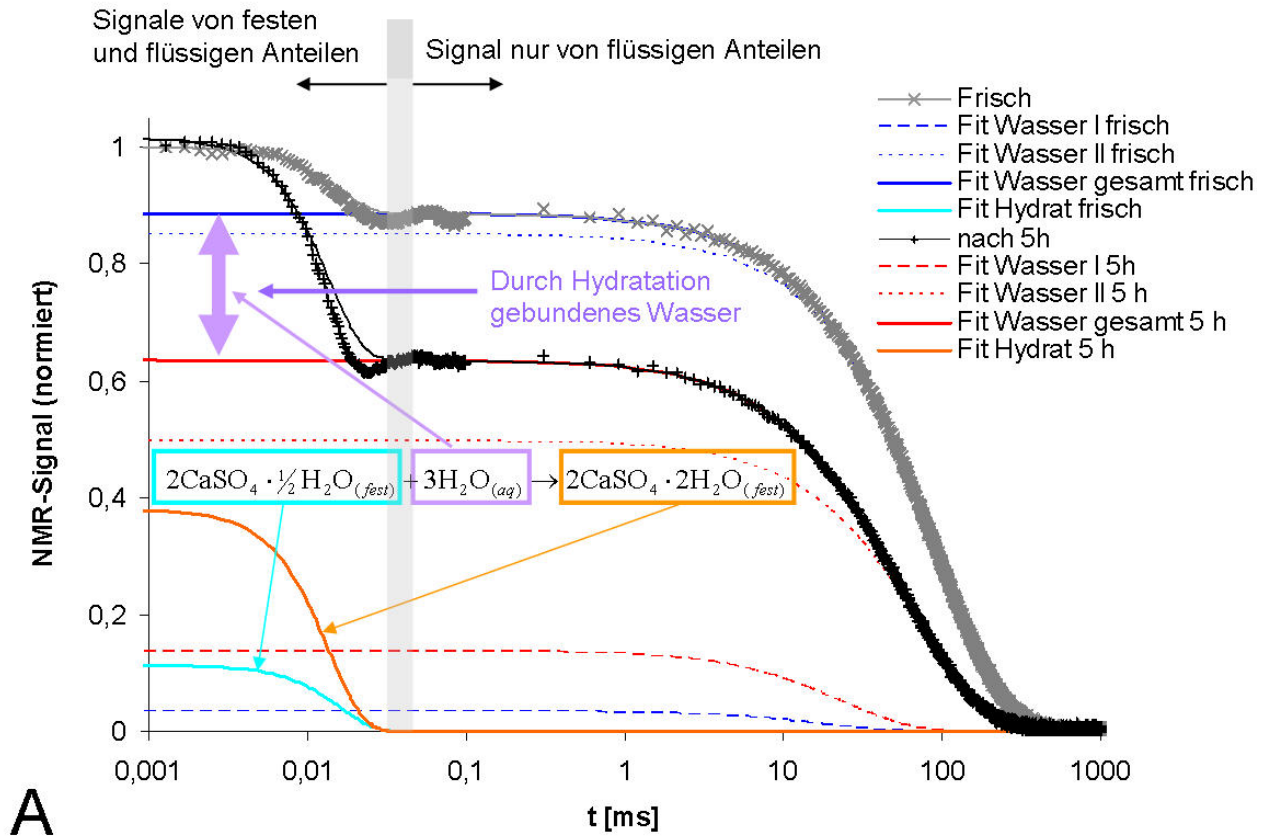
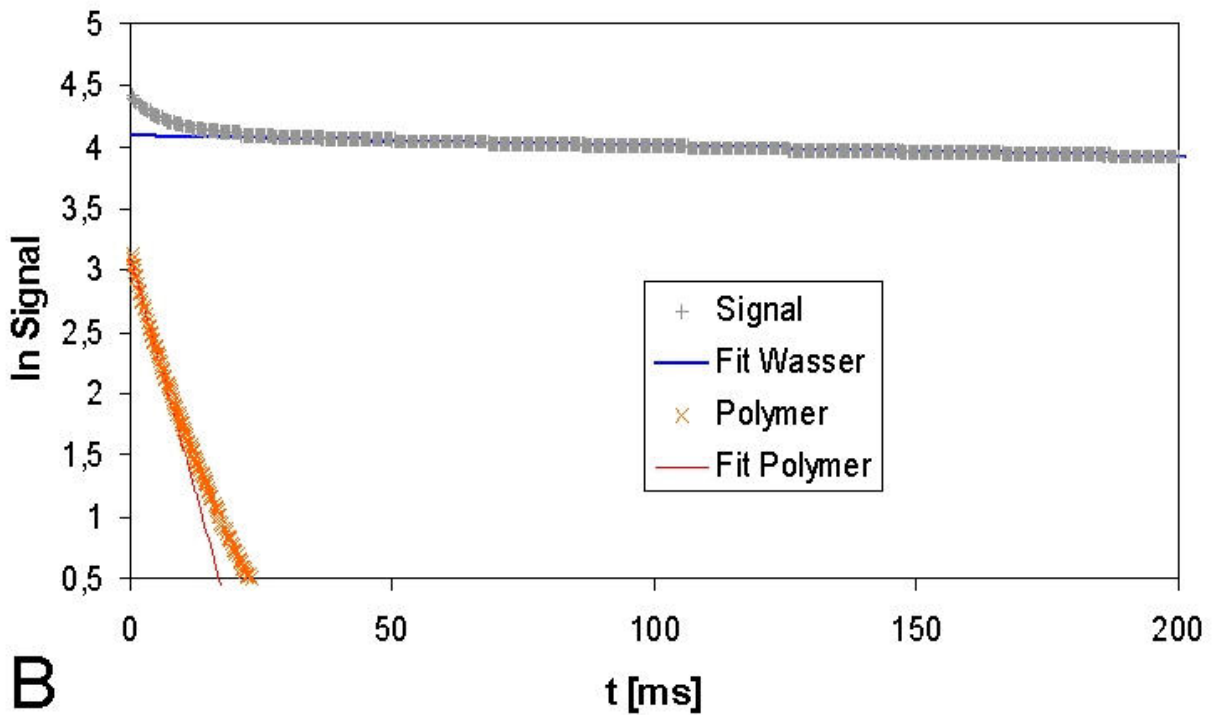


Abbildung 1: Abhängigkeit der Kernspin-Relaxationszeiten T_1 und T_2 von der durch die Korrelationszeit τ_c beschriebenen molekularen Beweglichkeit. Die Abnahme von T_2 zu langen Korrelationszeiten hin erfolgt über ca. 5 Größenordnungen.

In Abbildung 2 sind zwei Beispiele hierfür wiedergegeben: Die Magnetisierungsabfallkurven einer härtenden Gips-Probe frisch nach Ansatz und in ausgehärtetem Zustand sowie die Magnetisierungsabfallkurve einer PVP-Lösung.



A



B

Abbildung 2: Magnetisierungsabfallkurven (A) in hydratisierendem Gips frisch nach Ansatz und nach 3 Stunden Hydratation (B) in einer 35 w/v wässrigen PVP-Lösung

In beiden Fällen ist zu erkennen, daß sich das Signal in Komponenten mit verschiedenen Relaxationszeiten zerlegen lässt. Im ersteren Fall nimmt die schnell relaxierende Festkörper-Komponente infolge der Bildung von Calciumsulfat-Dihydrat aus Calciumsulfat-Hemihydrat und flüssigem Wasser zu; weiterhin erlaubt auch die Analyse des Relaxationsverhaltes (gestrichelte Fit-Linien) des Wassers Rückschlüsse auf die Änderung des Porensystems während der Härtungsreaktion [5],[6],[7]. Im Falle der PVP-Lösung kann man die Signale von PVP und Wasser unterscheiden. Durch die Anpassung eines Modells mit zwei Exponentialkomponenten können diese beiden Signalanteile quantifiziert werden.

$$M(t) = p_{poly} \exp\left(\frac{-t}{T_{poly}}\right) + p_{wasser} \exp\left(\frac{-t}{T_{wasser}}\right) \quad (1)$$

Berücksichtigt man zusätzlich die unterschiedlichen Anteile von Protonen an der Molekülmasse (Protonendichte; diese beträgt für Wasser 0,111 Protonen/Dalton, für PVP 0,081 Protonen/Dalton), kann in diesem Fall direkt aus den Amplituden der beiden Komponenten der Gewichtsanteil f des PVPs in der Lösung bestimmt werden:

$$f = \frac{p_{poly} / \rho_{H, poly}}{p_{poly} / \rho_{H, poly} + p_{wasser} / \rho_{H, wasser}} \quad (2)$$

Dies ist in Abbildung 3 nochmals für eine Konzentrationsreihe mit unterschiedlichen PVP-Lösungen gezeigt.

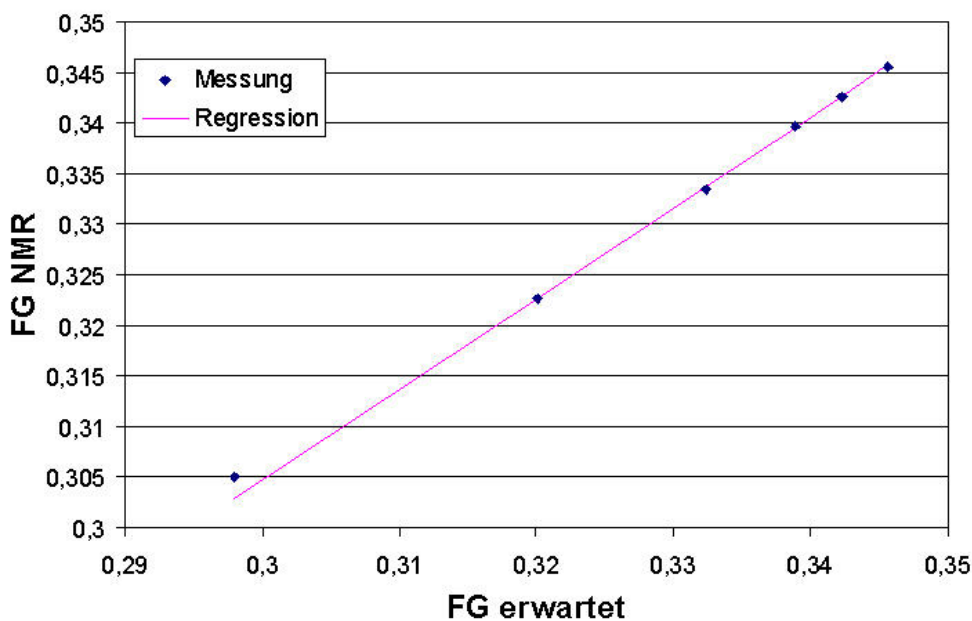


Abbildung 3: Nach Gleichung (2) aus den NMR-Resultaten bestimmter Feststoff-Gehalt als Funktion des erwarteten Feststoffgehalts (FG) für eine Verdünnungs-Serie von PVP-Lösungen

Die in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Beispiele zur Quantifizierung von unterschiedlichen Systemkomponenten sind typisch für die Analytik mittels Niedrigfeld-NMR: Es geht nicht darum, zu analysieren, WAS in der Probe enthalten ist, sondern wie hoch die Anteile bekannter Komponenten in der Probe sind. Der Vorteil der NMR-Messung gegenüber anderen Methoden ist dabei, daß die Information nichtinvasiv und als Volumenmittel einer Probe gewonnen wird. Probleme mit Belägen auf Messfenstern oder variierenden optischen Eindringtiefen bei trüben oder farbigen Proben gibt es dabei keine.

Die TD-NMR-Messung kann auch zur Untersuchung von Systemen mit einer größeren Zahl an unterschiedlichen Komponenten eingesetzt werden. So können zum Beispiel aus TD-NMR-Untersuchungen an Polymerdispersionen Rückschlüsse auf die Verteilung von Lösungsmitteln zwischen der kontinuierlichen Phase und den Partikeln gewonnen werden [8]. Weitere typische Anwendungen von TD-NMR-Messungen für analytische Zwecke betreffen die Bestimmung von Restfeuchte in Schüttgütern, des Fluor-Gehalts in Zahnpasta (über ^{19}F), des Kautschuk-Gehalts in schlagzäh modifizierten Kunststoffen wie ABS oder des Ölgehalts in Ölsaaten [9]. In all diesen Fällen kann jeweils eine aufwändige nasschemische Probenvorbehandlung vermieden werden, und auch hier ist die Messung zerstörungsfrei, was beispielsweise ein screening von einzelnen Körnern von Ölsaaten erlaubt [10]. Bei Ölsaaten und Fettproben kann auch der Anteil an festem und flüssigem Fett als Funktion der Temperatur untersucht werden. Diese Anwendung war vermutlich die erste industrielle Anwendung von NMR-Methoden [11].

In den bisher diskutierten Anwendungen stand jeweils die Quantifizierung von Anteilen mit unterschiedlicher molekularer Dynamik im Vordergrund. Diese ist relativ robust und ist erfahrungsgemäß nur wenig empfindlich auf eine genaue Einstellung der Probentemperatur. Weitere Informationen über die Dynamik einzelner Komponenten können bei geeigneter Kalibrierung direkt aus den Werten der Relaxationszeiten gewonnen werden. Die klassische Anwendung ist hier die Bestimmung der Vernetzungsdichte bzw. des Vulkanisationsgrads von Kautschuken. In ähnlicher Weise können auch Unterschiede in der Dynamik von chemisch verwandten Polymerproben mit unterschiedlicher Molekül-Architektur wie zum Beispiel Styrol-Butadien-(SBS-) Block-Copolymeren analysiert werden [12].

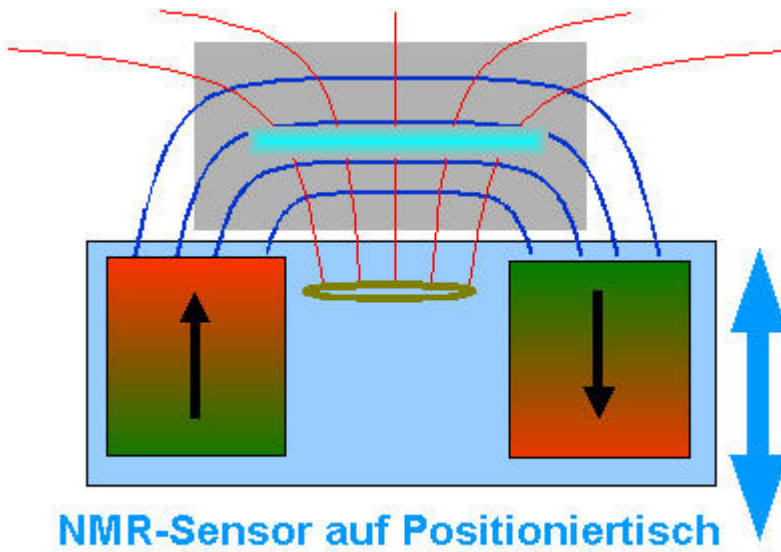


Abbildung 4: Profil-Sensor auf Basis einseitiger NMR (Schema)

Bei den bisher diskutierten klassischen Niedrigfeld-NMR-Anwendungen wird - wie in der Hochfeld-NMR - die Probe in eine Messspule eingebracht, die sich in einem homogenen Magnetfeld befindet. Dies schließt zerstörungsfreie Messungen an ausgedehnten Probenkörpern aus, die nicht in eine Messspule eingebracht werden können. Abhilfe schafft hier die in den vergangenen Jahren zur kommerziellen Reife entwickelte einseitige NMR. Hier sind mittlerweile Sensoren mit einem definierten, scheibenförmigen Messvolumen verfügbar (Abbildung 4), das sich einige mm (mittlerweile in Prototypen sogar einige cm) oberhalb des Sensors befindet und durch Verschieben des Sensors relativ zur Probe die zerstörungsfreie Aufnahme von Tiefenprofilen der NMR-Eigenschaften einer Probe erlaubt. Ein Beispiel ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Dort ist das Signalintensitätsprofil in der Spritzhaut einer Polyurethan-Platte gezeigt. Der zusätzlich aufgetragene Parameter W , der Anhaltspunkte über die Relaxationszeit (höherer W -Parameter = längere T_2 -Zeit) gibt, variiert im Gegensatz zur Signalintensität nur wenig. Die etwas höheren W -Werte im Bereich der Spritzhaut legen nahe, dass es dort infolge der schnelleren Abkühlung der Reaktionsmischung zu einer geringeren Vernetzung des Polymers gekommen ist.

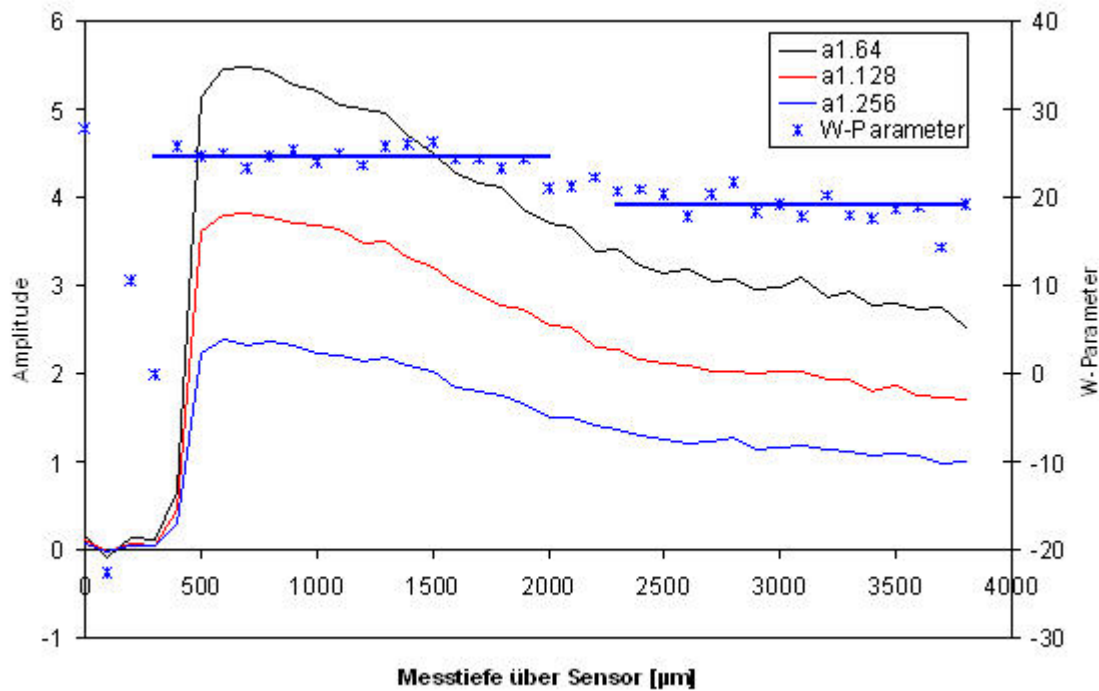


Abbildung 5: Profil-NMR im Bereich der Spritzhaut einer PU-Schaumplatte. Die mit a1.XXX bezeichneten Profile stellen die Mittelwerte der Echo-Amplituden eines Echozuges (CPMG-Sequenz mit 256 Echos) über unterschiedlich viele Echos dar. Deutlich zu erkennen sind die etwas höheren W-Parameter-Werte in der Spritzhaut.

Der Preis für die einseitige Messung ist ein wesentlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis, da das NMR-Signal nur aus einem kleinen Bruchteil der Umgebung stammt, während das NMR-Signal in einer konventionellen NMR-Messung das gesamte Volumen der Probenspule erfüllt. Der Vorteil der Profil-NMR-Messung ist hingegen die Tiefenauflösung und die Möglichkeit, große Probenkörper zerstörungsfrei zu untersuchen. Dies ist zum Beispiel für die Beobachtung von Feuchtigkeits-Transportvorgängen oder Weichmacher-Migration und anderen räumlich-zeitlichen Prozessen von großem Interesse.

Literatur

- [1] E. Danieli, J. Mauler, J. Perlo, B. Blümich, F. Casanova. Mobile sensor for high resolution NMR spectroscopy and imaging. *Journal of Magnetic Resonance* **198** (2009) 80-87.
- [2] N. Nestle, T. Baumann, R. Niessner. Oxygen determination in oxygen-supersaturated drinking waters by NMR relaxometry. *Water Research* **37** (2003) 3361-3366.
- [3] A. Maus, C. Hertlein, K. Saalwächter. A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **207** (2006) 1150–1158.
- [4] S. Meiboom, D. Gill 1958 Modified spin-echo-method for measuring nuclear relaxation times. *Review of scientific instruments* **29** (1958) 688-691.
- [5] H. Jaffel, J.P. Korb, J.P. Ndobu-Epoy, J.P. Guicquero, V. Morin. Multi-scale Approach Continuously Relating the Microstructure and the Macroscopic Mechanical Properties of Plaster Pastes during Their Settings. *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 18401-18407.
- [6] N. Nestle, P. Galvosas, J. Kärger. Liquid-phase self-diffusion in hydrating cement pastes – results from NMR studies and perspectives for further research. *Cement and Concrete Research* **37** (2007) 398-413.
- [7] N. Nestle, M. Kutschera, L. Nicoleau, M. Leitl, M. Bräu. Brückenschlag mit Physik – Mineralische Bindemittel als Hochleistungsmaterialien. *Physik in unserer Zeit* **40** (2009) 203-209.
- [8] N. Nestle, K. Häberle 2009 Non-invasive analysis of swelling in polymer dispersions by means of time-domain-(TD-)NMR. *Analytica Chimica Acta* **654** (2009) 35-39.
- [9] ISO 10565:1992(E)
- [10] L.A. Colnago, M. Engelsberg, A.A. Souza, L.L. Barbosa. High-Throughput, Non-Destructive Determination of Oil Content in Intact Seeds by Continuous Wave-Free Precession NMR. *Analytical Chemistry* **79** (2007) 1271-1274.
- [11] K P A M van Putte, J.C: van den Eenden. Pulse NMR as a quick method for the determination of the solid fat content in partially crystallized fats. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **6** (1973) 910-912.
- [12] N. Nestle, W. Heckmann, H. Steininger, K. Knoll 2007 Towards quantification of butadiene content in styrene-butadiene block-copolymers and their blends with general purpose polystyrene (GPPS) and the relation between mechanical properties and NMR relaxation times. *Analytica Chimica Acta* **604** (2007) 54-61.