

Schnelle und einfache Analysen mit Zeitbereichs-NMR (TD-NMR)

Niklas Rinn

Oxford Instruments GmbH

Kernspinresonanz, oder Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ist den meisten als spektroskopische Methode bekannt, in welcher die Frequenzen eines abklingenden Signals, das free induction decay (FID), von Interesse sind. Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, die sich durch die Messung der Abklinggeschwindigkeit (Relaxation) ergeben, sind jedoch häufig unbekannt.

Die Zeitbereichs-NMR (engl. time domain, TD-NMR) ist eine Alternative zur klassischen NMR, die sehr gut für die Strukturanalyse geeignet ist. Die TD-NMR analysiert die Abhängigkeit der Signalintensität von der Zeit. Die Zeitabhängigkeit des Signals wird entweder direkt mit entsprechenden Gleichungen angepasst oder es werden daraus Relaxationszeitkonstanten ermittelt. Experimente zur Bewertung der Probenzusammensetzung basieren in der Regel auf der direkten Anpassung der Signalzeitabhängigkeit.

Dieser Methode liegt zu Grunde, dass die Relaxation unter anderem von der Beweglichkeit der verschiedenen Moleküle der Probe abhängt. So lassen sich zum Beispiel die Anteile an Feststoffen, Ölen sowie der Feuchtigkeit in einer Probe getrennt bestimmen. Da das Verfahren keine Probenvorbereitung benötigt, die Proben durch die Messungen nicht zerstört werden und Probenkammern von 0,2 mL bis 100 mL zur Verfügung stehen sind praktisch alle Substanzen, Rohstoffe oder Produkte messbar. Eine typische Analyse dauert hierbei meist weniger als eine Minute, bei komplexeren Proben maximal 5 Minuten.

Im Folgenden sollen nun eine Reihe von Anwendungsgebieten exemplarisch hervorgehoben werden, um aufzuzeigen, dass viele der teuren und zeitaufwendige Standard-Analysemethoden ohne weiteres durch ein Relaxometer von Oxford Instruments ersetzt werden können.



Benctop NMR analyser, MQC+

Anwendungen in der Nahrungsmittelindustrie

Eine Bestimmung des Fettgehaltes in Nahrungsmitteln, sei es in Rohstoffen zur weiteren Verarbeitung oder eines fertigen Produktes, ist essenziell, um Qualität und Transparenz sowie eine reibungslose Produktion gewährleisten zu können. Aufwendige nasschemische Extraktionsverfahren sind teuer und zeitaufwendig, da Lösungsmittel, Verbrauchsmaterialien und geschultes Personal benötigt werden. Durch das Benut-



zen eines NMR-Analysegerätes wie das MQC+ wird die Messzeit auf ca. eine Minute verkürzt. Die hierzu benötigte einmalige Kalibrierung mit einem reinen Fett oder Öl kann in wenigen Minuten erstellt werden.

Ebenso lässt sich der Anteil an festen Fetten in Streichwaren wie Butter oder Margarine bestimmen, ohne dabei auf aufwendigere dilatometrische Messungen zurückgreifen zu müssen. Dies ist möglich, da zu Beginn der Messung, der Einfluss der festen Anteile auf das Gesamtsignal hoch ist, im Verlauf der Messung jedoch stark abklingt. Hierdurch kann die Signalintensität zu verschiedenen Zeiten verglichen und das Verhältnis aus flüssigen zu festen Bestandteilen bestimmt werden.

Neben fertigen Produkten lassen sich auch Saatgut und Ölsamen im Hinblick auf ihren Öl- und Wassergehalt untersuchen, um so neben der Qualitätskontrolle auch auf die Vollständigkeit einer Ölgewinnung zu jedem Zeitpunkt des Prozesses prüfen zu können.

Anwendungen in der Polymerindustrie

Die Beschaffenheit von Polymeren hat einen großen Einfluss auf ihr Relaxationsverhalten. Aus diesem Grund können an nur einem NMR-Analysator eine Vielzahl verschiedener Eigenschaften gemessen werden, für welche man üblicherweise mehrere Methoden und Instrumente benötigen würde. Beispielsweise lässt sich so das Molekulargewicht von Polymeren bestimmen, ohne auf komplexere und störungsanfällige Methoden wie GPC zurückgreifen zu müssen.

Darüber hinaus können unterschiedliche Bestandteile und Domänen erkannt werden. Die Kristallinität und damit die Dichte von beispielsweise Polyethylen-Proben ist nach einer Kalibrierung innerhalb von 20 Sekunden bestimmbar. Des Weiteren lässt sich der Gehalt an weichen Polymeren wie Polybutadien in Polystyrol bestimmen, ohne auf nasschemi-

sche Verfahren zurückgreifen zu müssen. Aufwendige und potenziell gesundheitsschädliche Extraktion von Xylen löslichen Bestandteilen in Polypropylen oder von Weichmachern in Kunststoff kann umgangen werden, indem der Anteil dieser Bestandteile mittels NMR untersucht wird.

Besonders im Polymerbereich kann ein MQC+ mehrere Geräte wie GPC, TGA und DSC sowie nasschemische Verfahren im Hinblick auf bestimmte Fragestellungen ersetzt und so Zeit, Kosten und Personalaufwand sparen.



Anwendung bei fluorhaltigen Produkten

Besonders für unlösliche Mineralien ist eine herkömmliche Bestimmung durch teils gefährliche chemische Methoden ungenau und äußerst aufwendig. Durch den Einsatz eines fluorsensitiven Probenkopfes lassen sich die Fluorkonzentrationen in Materialien mittels TD-NMR bestimmen, ohne diese zuvor bearbeiten zu müssen. Es lassen sich nicht nur hohe Fluorgehalte wie in Flussspat (CaF_2) bestimmen, sondern auch Fluorverunreinigungen mit Anteilen von unter einem Prozent in Aluminiumoxid.



Auch in Produkten wie Zahnpaste ist eine verlässliche Bestimmung des Fluorgehalts bis ca. 0,05 Gewichtsprozent ohne jede Probenvorbereitung ohne weiteres möglich.

In einigen Sparten, wie der Nahrungsmittelindustrie, erfreut sich der Einsatz von Relaxometern bereits einer wachsenden Beliebtheit. Geschuldet durch die relative Unbekanntheit der Methode bleibt jedoch viel Potential zur Vereinfachung und Vergünstigung von Anwendungen ungenutzt. Die Oxford Instruments GmbH bietet [weitere Beispiele](#) für Anwendungen, um dieses Potenzial auszuschöpfen.