

## Kernspinresonanz an Wasser, Polystyrol, Glycerin und Teflon (NMR-Spektroskopie)

### Versuchsziele

- Grundlagen der Kernspinresonanz-Spektroskopie
- Nachweis von Protonen in verschiedenen Materialien
- Unterschiede der Signale von Wasserstoff und Fluor
- Proben aus dem Alltag auf NMR-Signale untersuchen

### Grundlagen

Manche Atome verhalten sich wie kleine Magnete: sie, genauer: ihre Kerne, besitzen ein magnetisches Moment. Solche Atomkerne können mit einem äußeren Magnetfeld in Resonanz treten. Dies wird als Kernspinresonanz, auch *NMR* = *Nuclear Magnetic Resonance* = Kernspinresonanz) bezeichnet. Anwendung findet die Kernspinresonanz besonders in der Chemie und in der Medizin.

In der Chemie wird die Kernspinresonanz der Atome eines Moleküls verwendet, um Strukturaufklärungen durchzuführen (NMR-Spektroskopie). Sie ermöglicht Aussagen über die Umgebung von Atomkernen und damit über die räumliche Anordnung von Atomen in einem Molekül. Kaum eine andere Methode kann so direkt die Bindungsverhältnisse in einem Molekül untersuchen. Und so war die Entdeckung der Kernspinresonanz durch Block und Purcell 1945 ein Glücksfall für die Chemiker.

Die Kernspinresonanz beruht auf der magnetischen Eigenschaft von Atomkernen, ihrem Spin. Nur Atomkerne, die eine von null abweichende Spinquantenzahl  $I$  haben, besitzen ein magnetisches Moment. Es handelt sich dabei um Kerne mit einer ungeraden Anzahl an Nukleonen (Protonen und Neutronen). Beispiele sind Wasserstoff ( $^1\text{H}$ -NMR, 1 Proton) oder Fluor-Atome ( $^{19}\text{F}$ -NMR, 9 Protonen, 10 Neutronen). Ist bei

einem Atomkern ein (natürliches) Isotop vorhanden, das eine ungerade Kernzahl hat, so können Signale mit empfindlichen NMR-Geräten immer noch gemessen werden. Beispiele hierfür sind  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^{15}\text{N}$ -NMR.

Die Spinquantenzahl  $I$  der genannten Kerne beträgt  $\frac{1}{2}$ . Ihr magnetisches Moment kann daher nur die zwei Werte,  $+\mu$  und  $-\mu$ ,  $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$  einnehmen. Ohne ein äußeres Magnetfeld ist der Spin der Kerne willkürlich verteilt. Wird aber ein Magnetfeld  $B_0$  angelegt, so können sich die Kernmomente entweder parallel ( $I = +\frac{1}{2}$ ) oder antiparallel ( $I = -\frac{1}{2}$ ) zum Magnetfeld ausrichten.

Beide Orientierungen besitzen eine unterschiedliche Energie. Diese kann den Kernen mit Hilfe eines elektromagnetischen Wechselfeldes zur Verfügung gestellt werden. In diesem Wechselfeld gehen die Atomkerne nur dann vom niedrigen ins hohe Energieniveau über, wenn die Energie  $E$  (bzw. die Frequenz  $f$ ) des Feldes die folgende Bedingung erfüllt:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot f = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0$$

Dabei ist  $\gamma$  die gyromagnetische Konstante, auch als g-Faktor bekannt, ein Kernparameter, der für jede Atomsorte einen charakteristischen Wert annimmt.  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum. Das entstehende NMR-Signal ist proportional zu der Anzahl  $N$  der Spins in der Probe.



Abb. 1: Versuchsaufbau mit Versorgungsgerät (DC-Netzgerät) für die Elektromagneten (links), NMR-Apparatur (Mitte) und NMR-Betriebsgerät (rechts).

In diesem Versuch soll das Prinzip NMR-Spektroskopie verdeutlicht werden. Die NMR-Apparatur besteht aus dem Messkopf, der auf einem Elektromagneten sitzt. Dieser sorgt für ein homogenes magnetisches Feld (Hauptmagnetfeld). Senkrecht dazu erzeugt eine Induktionsspule um die Probe herum ein hochfrequentes Wechselfeld. Nun kann entweder die Stärke des Magnetfeldes oder die Frequenz des Wechselfeldes variiert werden, bis die Resonanz mit der Probe eintritt. Im Resonanzfall absorbiert die Probe Energie. Daher wird eine zusätzliche Energiemenge benötigt, um das Wechselfeld aufrechtzuerhalten. Diese, das NMR-Signal, ist z.B. mit einem Oszilloskop messbar. Diese Variante der NMR-Spektroskopie wird als *continuous wave (CW)*-Methode bezeichnet.

### Gefährdungsbeurteilung

Das NMR-Betriebsgerät entspricht den Sicherheitsbestimmungen für elektrische Mess-, Steuer-, Regel- und Laborgeräte nach DIN EN 61010 Teil 1 und ist nach Schutzklasse I aufgebaut. Es ist für den Betrieb in trockenen Räumen vorgesehen, welche elektrische Betriebsmittel oder Einrichtungen geeignet sind.

Gebrauchsanweisungen beachten!

Die eingesetzten Chemikalien (Wasser, Glycerin, PTFE und Polystyrol) sind ungefährlich.

### Geräte

1 NMR-Betriebsgerät.....	514 602
1 NMR-Messkopf .....	514 606
1 U-Kern mit Joch .....	562 11
2 Spule 480 Windungen, 10 A.....	562 131
1 DC-Netzgerät 0...16 V/0...5 A.....	521 546
1 analoges Oszilloskop .....	575 213
1 Sicherheits-Experimentierkabel 50 cm, rot.....	500 621
1 Sicherheits-Experimentierkabel 100 cm, rot.....	500 641
1 Sicherheits-Experimentierkabel 100 cm, blau ..	500 642

Für die zusätzliche Aufnahme der Spektren empfiehlt sich:

2 Messkabel BNC/4-mm-Stecker .....	575 24
2 T-Stück, BNC .....	501 091
1 Sensor-CASSY 2.....	524 013
1 CASSY Lab 2 .....	524 220

Computer mit Windows XP/Vista/7/8

### Versuchsaufbau und -vorbereitung

#### Mechanischer Aufbau der NMR-Apparatur

Die benötigten Geräte sind in Abbildung 1 und die Bestandteile der NMR-Apparatur in Abbildung 2 dargestellt.

1. Auf den U-Kern die beiden 10-A-Spulen montieren. Diese ergeben den Elektromagneten.
2. Um den NMR-Messkopf aufzubauen, die kleinen Modulationsspulen von beiden Seiten über die Polschuhe bis zur Messkammer schieben (max. Abstand zwischen den Spulen: 35 mm, parallel ausrichten).
3. Den NMR-Messkopf (mit der Probenöffnung nach oben zeigend) bündig auf den U-Kern setzen und mit Halteklammern (nicht zu stark) festklemmen.

#### Elektrischer Aufbau

Der elektrische Aufbau mit den Verläufen der Kabel ist in Abbildung 3 dargestellt.

1. 10-A-Spulen in Reihe an das DC-Netzgerät anschließen.
2. Modulationsspulen in Reihe an den Ausgang MODULATION COILS des NMR-Betriebsgerätes anschließen.

3. NMR-Messkopf an Eingang PROBE anschließen. Dabei das kurze BNC Kabel nicht verlängern.

4. Ausgang NMR SIGNAL an den Kanal für vertikale Ablenkung (Y) und Ausgang  $\Delta B$  SIGNAL an den Kanal für horizontale Ablenkung (X) des Oszilloskops anschließen.

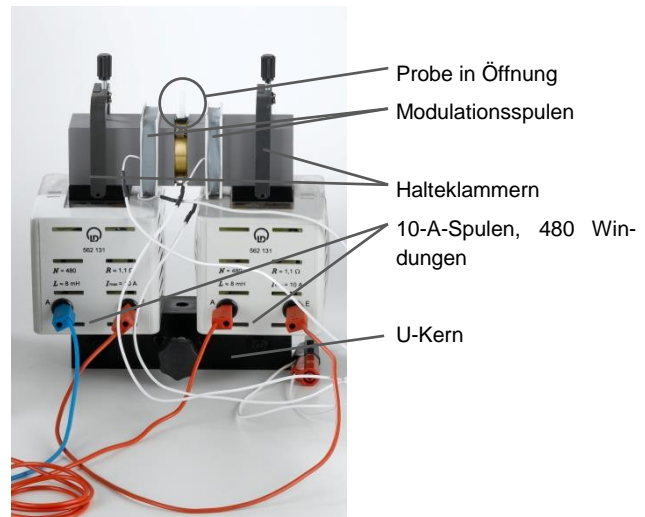


Abb. 2: Aufbau der NMR-Apparatur und Teile des NMR-Messkopfes.

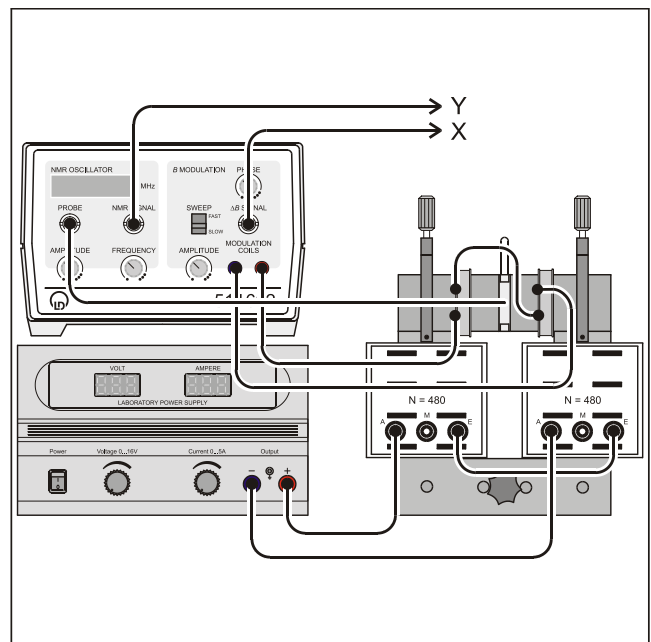


Abb. 3: Elektrischer Aufbau der NMR-Apparatur (schematische Darstellung).

#### Aufnahme eines Proton-NMRs am Beispiel von Glycerin

*Hinweis: Glycerin ( $C_3O_3H_8$ ) eignet sich besonders gut für die Einstellung des NMR-Gerätes. Es gibt ein starkes NMR-Signal, da es 8 Protonen pro Molekül enthält und die Probe flüssig ist.*

1. Probenröhrchen mit Glycerin vorbereiten. O-Ring des Probenröhrchens so verschieben, dass die Probe ungefähr bis zur Mitte der Messkammer eintauchen wird.
2. Oszilloskop entsprechend der Zeichnung (Abb. 3) anschließen und im X-Y-Modus betreiben.
3. Am NMR-Betriebsgerät die HF-Amplitude minimal und Frequenz und Modulationsamplitude maximal stellen. FAST SWEEP wählen und das NMR-Betriebsgerät einschalten.

- HF-Amplitude möglichst langsam erhöhen, bis die Leuchtdiode leuchtet.
- Eine Frequenz von ca. 18,5 MHz einstellen.

*Hinweis: Bei einigen Frequenzen bzw. Magnetfeldern treten spontane Oszillationen in diesem Frequenzbereich durch die Anwesenheit vieler Elektrogeräte auf. Dies ist nicht das NMR-Signal.*

- Vorbereitetes Probenröhrchen vorsichtig senkrecht in die Messkammer stecken.

**Achtung:** Wird das Probenröhrchen schräg eingeschoben, kann die Probenspule beschädigt werden.

- Ausgangsspannung des Netzteils und damit den Magnetstrom durch die beiden 10-A-Spulen langsam erhöhen, bis auf dem Oszilloskopschirm ein NMR-Signal erscheint.

*Hinweis: Das NMR-Signal zeigt sich beim Erhöhen des Magnetstroms durch einen kurzen Ausschlag. Alternativ kann bei der definierten Stromstärke von ca. 3 A die Frequenz am NMR-Gerät langsam reduziert werden.*

- HF-Amplitude langsam variieren und NMR-Signal optimieren.

- NMR-Signal durch Variation des Magnetstromes oder der Frequenz in die Mitte des Oszilloskopschirms stellen, dabei Modulationsamplitude reduzieren. Phase der Modulationsspannung so einstellen, dass die NMR-Signale für beide Halbwellen des modulierten Magnetfeldes zur Deckung kommen.

*Hinweis: Das NMR-Signal kann unter Umständen wegdriften. Deshalb ggf. nachregulieren.*

#### Aufzeichnung des NMRs an CASSY

- Zur Aufzeichnung der Signale kann ein Sensor-CASSY angeschlossen werden
- Dafür den Ausgang NMR SIGNAL mit dem Eingang A und den Ausgang  $\Delta B$  SIGNAL mit dem Eingang B vom Sensor-CASSY mit Messkabeln verbinden.
- [Einstellungen in CASSY Lab laden.](#)
- Für die Ansicht im X-Y-Modus Darstellung „XY“ wählen.
- Zur Zweikanal-Ansicht wechseln. Hier ist nun sowohl das externe Magnetfeld als auch das Signal der Modulationsspulen sichtbar.

*Hinweis: CASSY Lab kann ein Oszilloskop simulieren. Jedoch ist die Bildwiederholrate sehr gering. Ist ein NMR-Signal am Oszilloskop eingestellt, so kann die Auswertung in CASSY Lab durch Umstecken oder mit T-Stücken erfolgen.*

#### Proton-NMR an anderen Proben (fest und flüssig)

Es stehen weitere Substanzen zur Untersuchung bereit.

- In das leere Probenröhrchen z.B. Wasser einfüllen.
- Die Proben Wasser und Polystyrol nacheinander in das NMR-Gerät einführen, das zuvor für Glycerin optimiert wurde. Notfalls etwas nachregeln.

Zusätzlich können NMR-Signale in Alltagsprodukten untersucht werden, z.B. Handcreme. Handcreme enthält Glycerin und Wasser, die auf diese Weise nachgewiesen werden.

- Von einem Strohhalm ca. 5 cm abschneiden. Dieses Probengefäß ca. 1 cm hoch mit Handcreme füllen.
- Den Strohhalm von außen gut putzen, damit das NMR-Gerät sauber bleibt.
- Einen O-Ring über den Strohhalm schieben, um die Probe in der Mitte der Messkammer auszurichten.
- Die Probe in das NMR-Gerät einführen, das zuvor für Glycerin optimiert wurde. Notfalls etwas nachregeln.

- Auf die gleiche Weise können auch Früchte (z.B. Apfel) oder Blumen untersucht werden. Diese enthalten immer Wasser, das das NMR-Signal liefert.

#### Fluor-NMR an PTFE

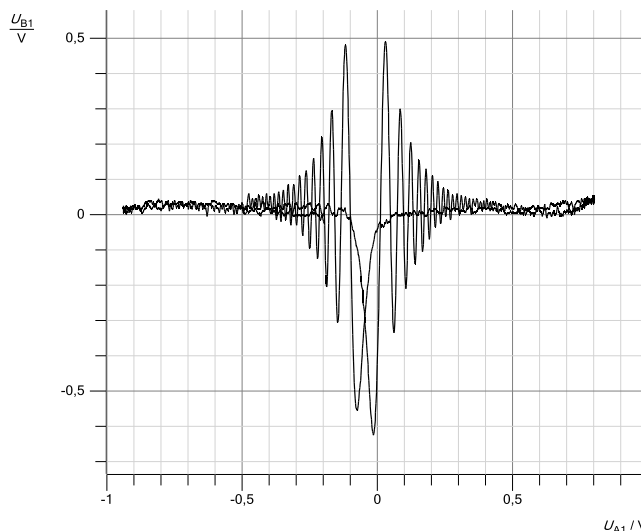
Mit der NMR-Apparatur können auch  $^{19}\text{F}$  Fluor-Kerne angeregt und untersucht werden. Dafür ist PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon) als Probe beigefügt. PTFE enthält keine Protonen, jedoch Fluor-Atome.

- PTFE in die auf Protonen optimierte NMR-Apparatur einfügen. Es erscheint kein Signal.
- HF-Frequenz reduzieren oder das Magnetfeld erhöhen, bis erneut ein Signal erscheint. Dies ist das Signal der Fluorkerne.

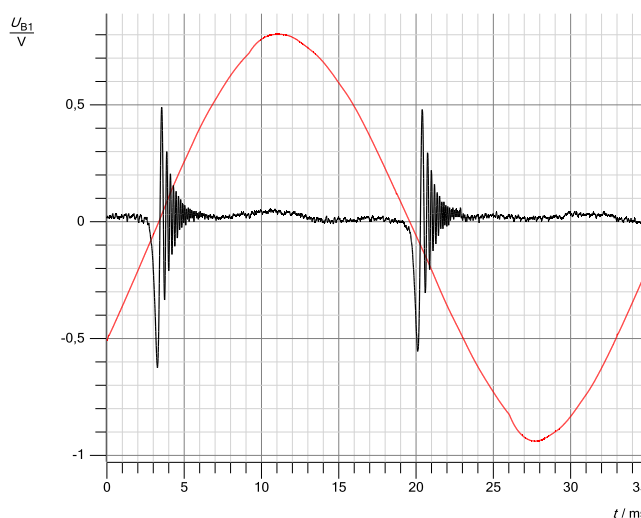
#### Versuchsergebnis (Beispiel)

##### Proton-NMR von Glycerin

Das NMR-Signal von Glycerin ist in Abbildung 4 im X-Y-Modus aufgeführt. Nach der Auslenkung erfolgt eine Schwingung zurück in den Grundzustand. Diese Schwingungen entstehen durch das veränderte Magnetfeld. Sie sind u.a. abhängig von der Umgebung der Protonen. MRT-Techniken (Medizin) beruhen auf diesem Effekt.



**Abb. 4:** NMR-Signal von Glycerin.  $f = 17,78$  MHz,  $I = 3,19$  A, X-Y-Darstellung.



**Abb. 5:** NMR-Signal von Glycerin,  $f = 17,78$  MHz,  $I = 3,19$  A, Zweikanal-Darstellung. Rot: wechselndes Magnetfeld, schwarz: NMR-Signal.

Im Zweikanal-Modus (Abb. 5) ist sichtbar, dass das Erscheinen des Signals mit einem definierten Magnetfeld (in Form der Sinus-Schwingung) zusammentrifft. Entspricht das äußere Magnetfeld genau der Resonanzfrequenz, regt es die Protonen im Glycerin an.

### Proton-NMR von Wasser und Polystyrol

Auch bei den NMR-Signalen von Wasser und Polystyrol werden Protonen angeregt. In Abb. 6 ist das NMR von Wasser, in Abb. 7 das NMR von Polystyrol gezeigt. Die Position und die Form der Signale entsprechen in etwa dem von Glycerin. Aufgrund der geringeren Menge von Protonen bzw. der festen Probe ist das Signal jedoch deutlich schwächer ausgebildet.

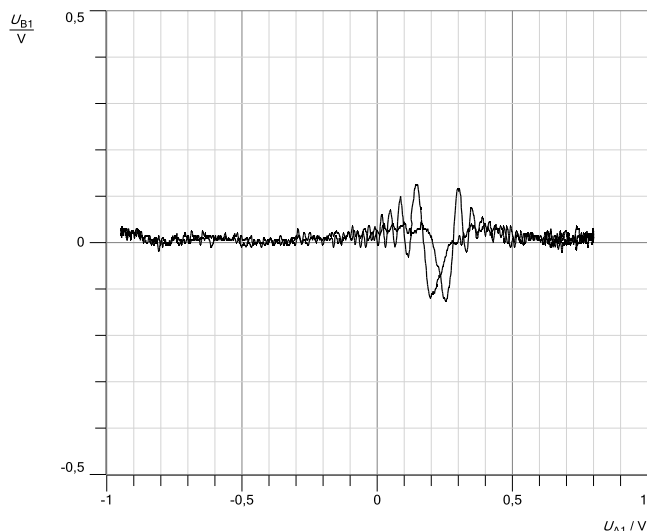


Abb. 6: NMR-Signal von Wasser.  $f = 17,77$  MHz,  $I = 3,19$  A, X-Y-Darstellung.

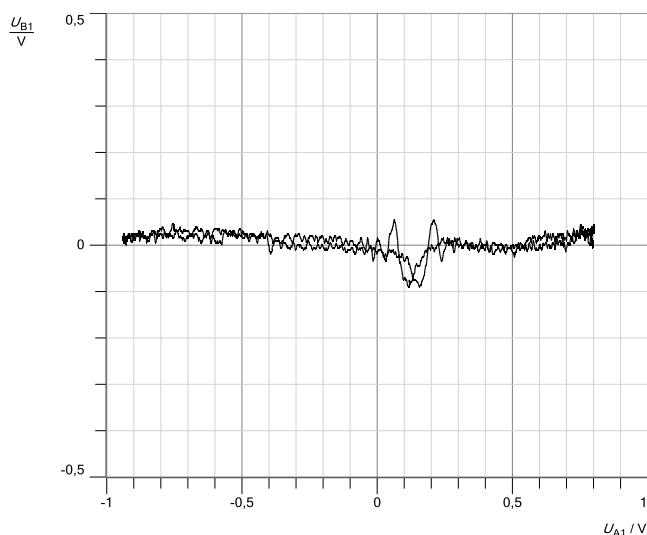


Abb. 7: NMR-Signal von Polystyrol.  $f = 17,76$  MHz,  $I = 3,19$  A, X-Y-Darstellung.

### Fluor-NMR von PTFE (Teflon)

Das NMR-Signal von PTFE erscheint nicht bei den Werten des Protonen-NMRs. Bei gleicher Frequenz wird ein höheres Magnetfeld benötigt (siehe Abb. 8). Grund dafür ist die ver-

änderte gyromagnetische Konstante, die von der Atomsorte abhängt.

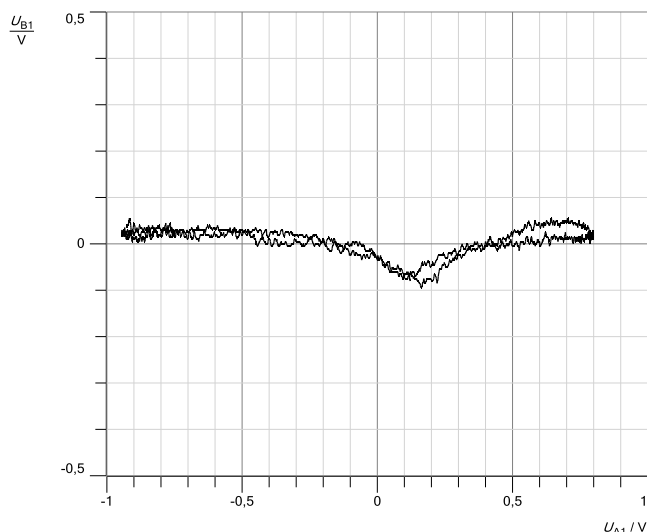


Abb. 8: NMR-Signal von PTFE.  $f = 17,78$  MHz,  $I = 3,44$  A, X-Y-Darstellung.

### Bemerkung

Der Spin z.B. eines Protons kann im magnetischen Feld eine von zwei Orientierungen annehmen. Der Anteil einer Orientierung (und damit die Besetzung des Energieniveaus) hängt u.a. von der Stärke der internen Magnetfelder (proportional zum gyromagnetischen Verhältnis  $= 2\pi g\mu/h$ ) und des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  ab.

In der Anwendung ist eine große Anzahl von Kernen in einer Probe enthalten. Der Besetzungsunterschied zwischen niedrigem und hohem Energieniveau liegt jedoch bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 1$  T nur bei ca.  $10^{-6}$ ! Trotz dieses nur kleinen Überschusses an Kernen im niedrigen Energieniveau kann ein Signal entdeckt werden.

Um die Auflösung zu vergrößern, nutzen moderne NMR-Geräte sehr viel höhere Magnetfelder  $B_0$  und daher auch höhere Frequenzen (vgl. die Resonanzbedingung). Dies ermöglicht dann die Auswertung der verschiedenen Resonanzlinien in einer Probe. Diese entstehen, weil auch die Elektronendichte einen Einfluss auf das lokale magnetische Feld hat (Abschirmeffekt). Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Zusätzlich erzeugt jeder Atomkern selbst ein Magnetfeld. Dabei handelt es sich um die Spin-Spin-Kopplung.

### Weiterführung

Mit dem hier vorgestellten Aufbau kann auch die gyromagnetische Konstante oder der g-Faktor für Protonen und Fluor-Atome bestimmt werden. Dafür ist die Messung des äußeren Magnetfelds nötig.

In einem solchen Versuch wird das Magnetfeld variiert und die zugehörige Resonanzfrequenz notiert. Aus der Steigung der resultierenden Geraden kann der g-Faktor berechnet werden. Dies wird im Versuch P6.5.3.1 durchgeführt.