

# Kernresonanzspektrometrie

## Fortgeschrittenenpraktikumsseminar

Tobias Abele und Thimo Preis

Universität Heidelberg

31.10.2018

- Ziel : Teste Methoden der Kernspinresonanz (*engl.* NMR) mit zwei verschiedenen NMR Messgeräten.:
  - Teil 1, **Bruker minispec p20**
  - Bestimme Spin-Spin & Spin-Gitter Relaxationszeit einer Gadolinium/Wasser Probe mit Spin-Echo & Carr-Purcell Methode.
  - Messe chemische Verschiebung von Protonen, um fünf Substanzen zu identifizieren.
- Teil 2, **Bruker minispec mq7.5:**
  - Bildgebung in 1D : Untersuchung eines möglichen Diffusionsprozesses,
  - In 2D: Stelle inneres Volumen von Proben aus Öl oder Wasser dar.

# Magnetisierung und Relaxation

- Magnetisches Moment der Kernspins  $\Rightarrow$  Ausrichtung in externem Magnetfeld.

## Relaxationszeit

Nach Störung durch externes Magnetfeld kehrt makroskopische Magnetisierung nach Relaxationszeit  $T$  zum Ausgangszustand zurück.

- Unterscheide:
- Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$ :  $\vec{s} \leftrightarrow \vec{B}_{extern}$ . Gitter nimmt Dissipationsenergie auf.
- Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$ :  $\vec{s}_i \leftrightarrow \vec{s}_j$

$$M_{||}(t) = M_{||}^0 \left(1 - 2 e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}}. \quad (1)$$

# Versuchsaufbau



**Figure:** Versuchsaufbau. Links : Signalerzeugung und Messung, Rechts: Statisches magnetisches Feld

## Messprinzip

Störe Magnetisierung der Lösung durch kurzzeitiges Anlegen eines weiteren externen Magnetfeldes. Messe die Amplitude der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Zeit, um die Relaxationszeit zum Ausgangszustand zu bestimmen.

# Messverfahren

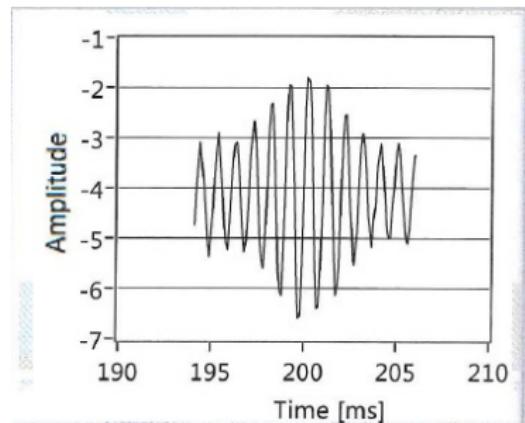
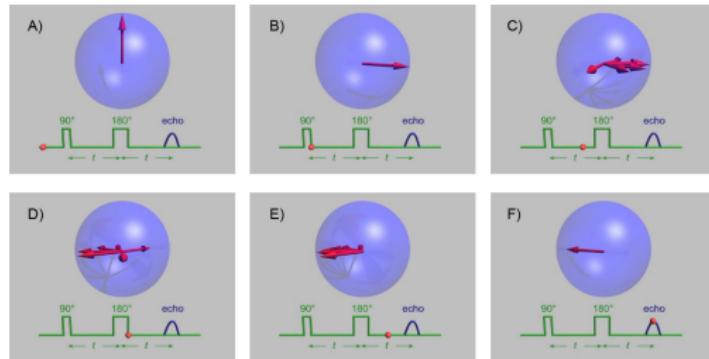


Figure: Links: Spin-Echo Verfahren, Rechts: Zugehöriges Messsignal

- Spin-Echo: Auslenkung der Spins, messe Relaxationszeit von  $M_{\perp}$  zum Ausgangszustand

# Messverfahren

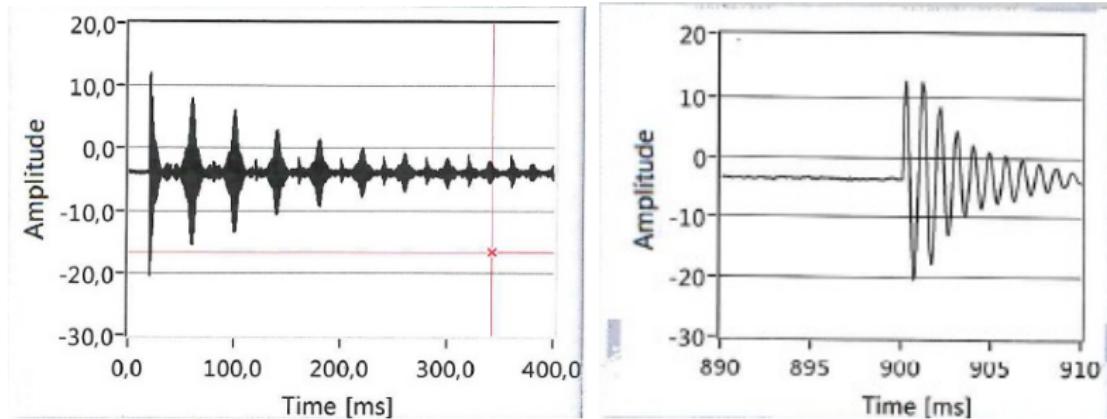
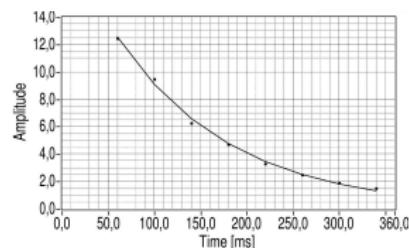
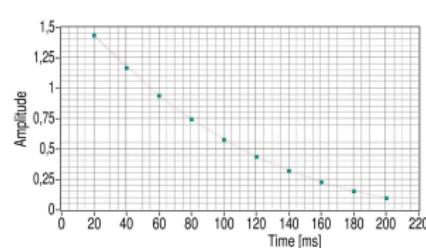
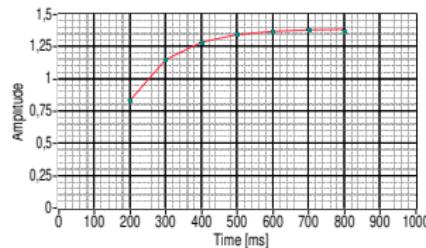


Figure: Links: Carr-Purcell Sequenz, Rechts: Spin-Gitter Relaxationszeit Methode

- Carr-Purcell sequence: Spin Echo Methode + periodische Pulse
- Relaxationszeit von  $M_{||}$  durch inverse Spin-Echo Methode

# Resultate der Relaxationszeiten



**Figure:** Links: Spin-Gitter Relaxationszeit  $T_1$  in Gd500 Spin-Echo, Mitte: Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  in Gd500 Spin-Echo, Rechts: Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  in Gd500 Carr-Purcell (CP) Methode

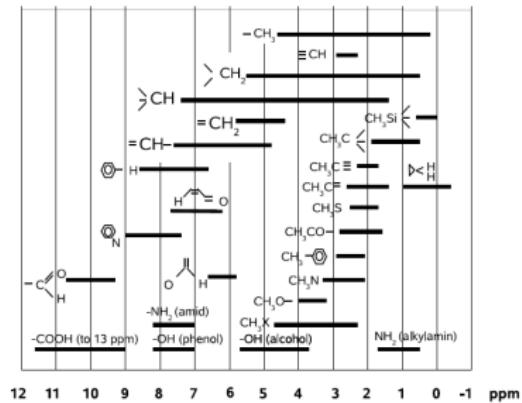
$$M_{||}(t) = M_{||}^0 \left( 1 - 2 e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad M_{\perp}(t) = M_{\perp}^0 e^{-\frac{t}{T_2}}.$$

# Resultate der Relaxationszeiten

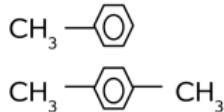
	Gd500	Gd600
$T_2$	$(99.8 \pm 0.5_{stat})\text{ ms}$	$(129 \pm 1_{stat})\text{ ms}$
$T_2(\text{CP})$	$(124.0 \pm 0.4_{stat})\text{ ms}$	$(150.6 \pm 0.6_{stat})\text{ ms}$
$T_1$	$(118.8 \pm 2.2_{stat})\text{ ms}$	$(135.8 \pm 1.2_{stat})\text{ ms}$

Table: Messwerte

# Messverfahren Chemische Verschiebung



toluol



p-xylol



acetic acid



fluoroacetone



fluoroacetonitrile

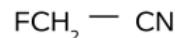


Figure: Links: Chemische Verschiebung relativ zu TMS, Rechts: Zu Identifizierende Substanzen

## Messprinzip

Frequenzspektrum durch Anlegen von  $B_{ext}$ , Bestimmung durch Differenz zu Referenz TMS

# Resultate Chemische Verschiebung: Substanz A

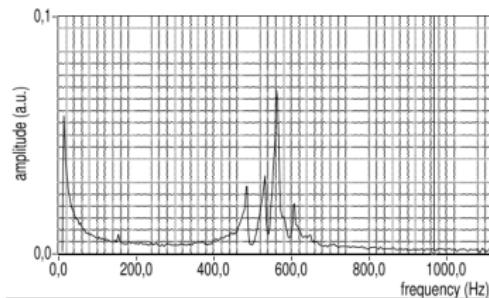


Figure: Frequenzspektrum von A+

Peak	Frequenz [Hz]	ppm	Differenz zu TMS	Substanz
1	484.0	24.4	6.2	$FCH_2$
2	530.0	26.8	3.8	$FCH_2$
3	560.0	28.3	2.3	$CH_3$
4	606.0	30.6	Referenz	

Table: Substanz A+ = Fluoraceton

# Resultate Chemische Verschiebung: Substanz B

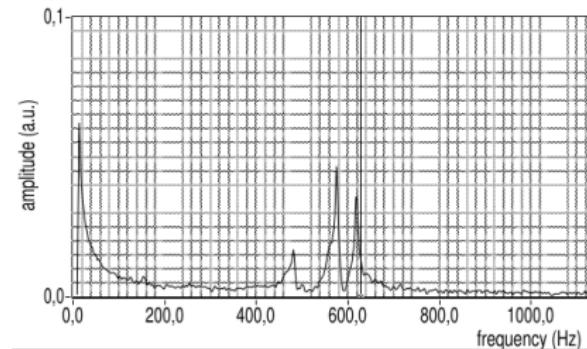


Figure: Frequenzspektrum von B+

Peak	Frequenz [Hz]	ppm	Differenz zu TMS	Substanz
1	480.0	24.2	6.9	Benzene
2	574.0	29.0	2.1	$CH_3$
3	616.0	31.1	Referenz	

Table: Substanz B+=P-Xylene

# Resultate Chemische Verschiebung: Substanz C

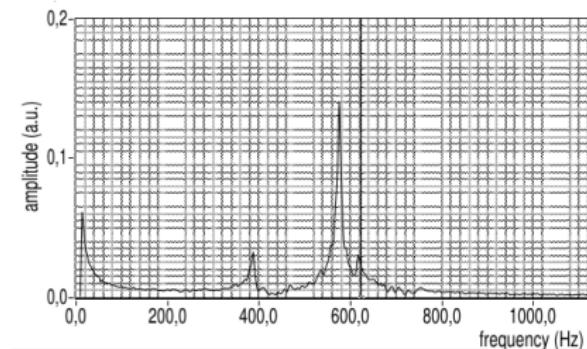


Figure: Frequenzspektrum von C+

Peak	Frequenz [Hz]	ppm	Differenz zu TMS	Substanz
1	386.0	19.5	11.6	COOH
2	573.9	29.0	2.1	<i>CH</i> <sub>3</sub>
3	616.0	31.1	Reference	

Table: Substanz C+ = Essigsäure

# Resultate Chemische Verschiebung: Substanz D

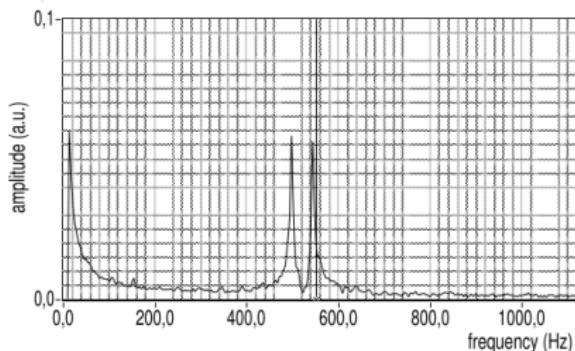


Figure: Frequenzspektrum von D+

Peak	Frequenz [Hz]	ppm	Differenz zu TMS	Substanz
1	496.0	25.1	6.2	$FCH_2$
2	542.1	27.4	3.9	$FCH_2$
3	—	31.30	Referenz von E+, C+, B+	

Table: Substanz D= Fluoracetonitril

# Resultate Chemische Verschiebung: Substanz E

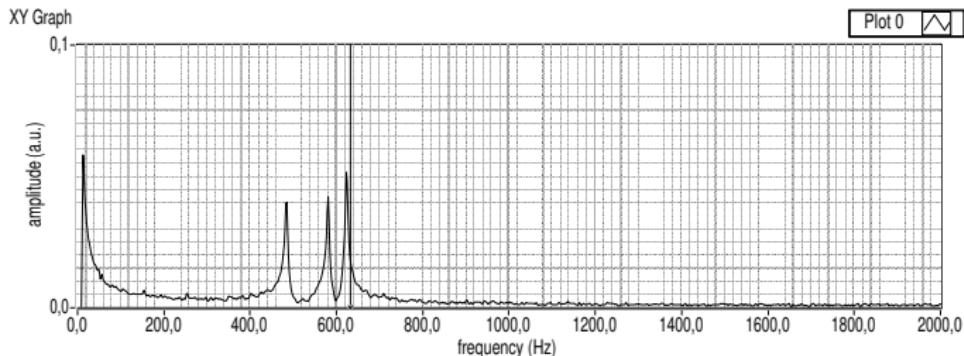
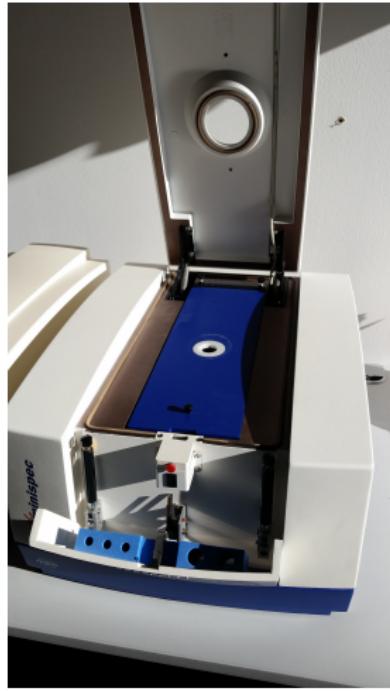


Figure: Frequenzspektrum von E+

Peak	Frequenz [Hz]	ppm	Differenz zu TMS	Substanz
1	482.0	24.3	7.1	Benzene
2	580.0	29.3	2.1	$CH_3$
3	622.0	31.4	Referenz	

Table: Sample E+ = Toluol

# NMR Bildgebung und Versuchsaufbau



- Black Box: Bruker NMR analyzer mq7.5
- System Helmholtz-Spulen  $\Rightarrow$  Lokale Gradientenfelder in x,y,z.
- Variation von  $\omega_{Larmor}$  in x,y,z  $\Rightarrow$  Lokalisierung  $\Rightarrow$  Bildgebung.

# NMR in 1D

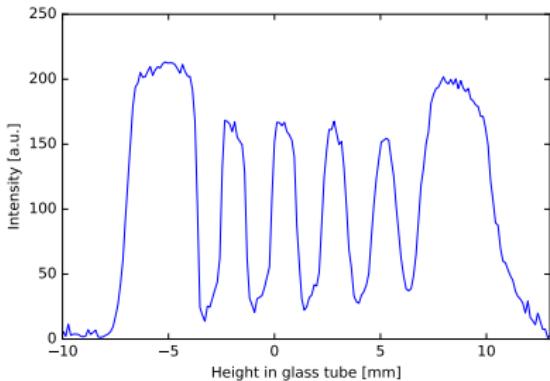
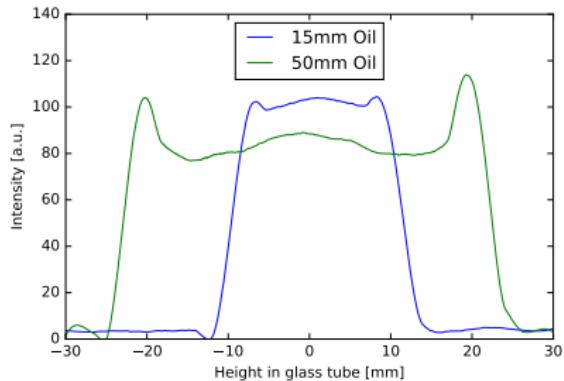


Figure: Links: 1D Bildgebung Ölprobe, Rechts: 1D Bildgebung Teflon in Ölprobe

# Diffusionsprozess ja nein ?

- Probe : 15 mm Sand + 4 mm Öl  $\Rightarrow$  Diffusionsprozess ?
- Konvexe Funktion beschreibt Diffusion  $\Rightarrow$  Nicht eindeutig.

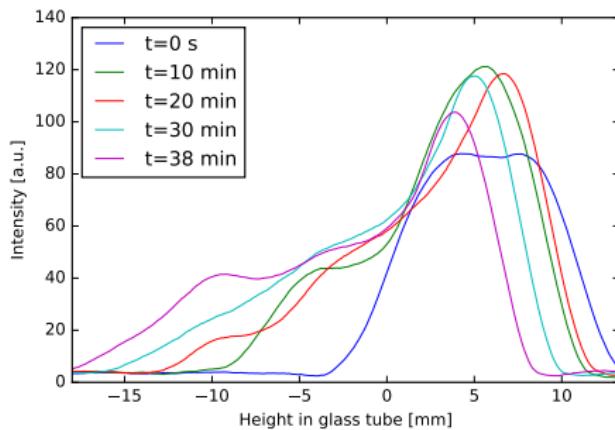


Figure: Öl sickert in Sand für 38 min

# NMR Bildgebung in 2D

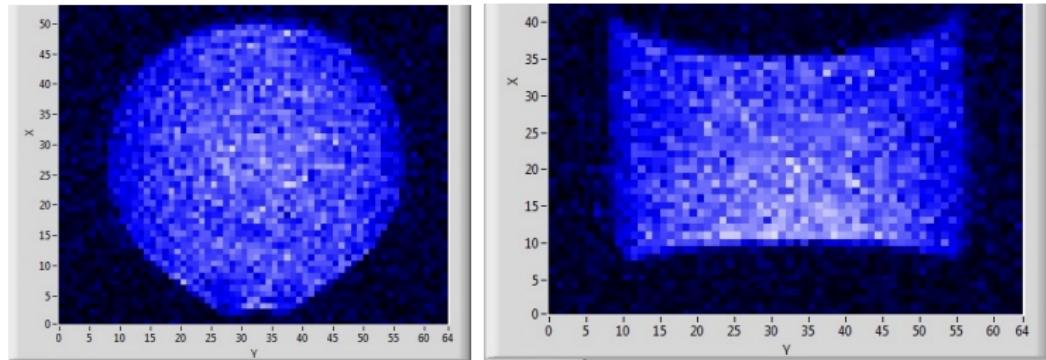


Figure: Links: 15 mm Ölprobe horizontaler Schnitt hinten → vorn, Rechts: 15mm Ölproe vertikaler Schnitt links → rechts

⇒ Inhomogenes B-Feld Messgerät ⇒ horizontaler Schnitt hinten → vorne = unbrauchbar.

# NMR Bildgebung in 2D

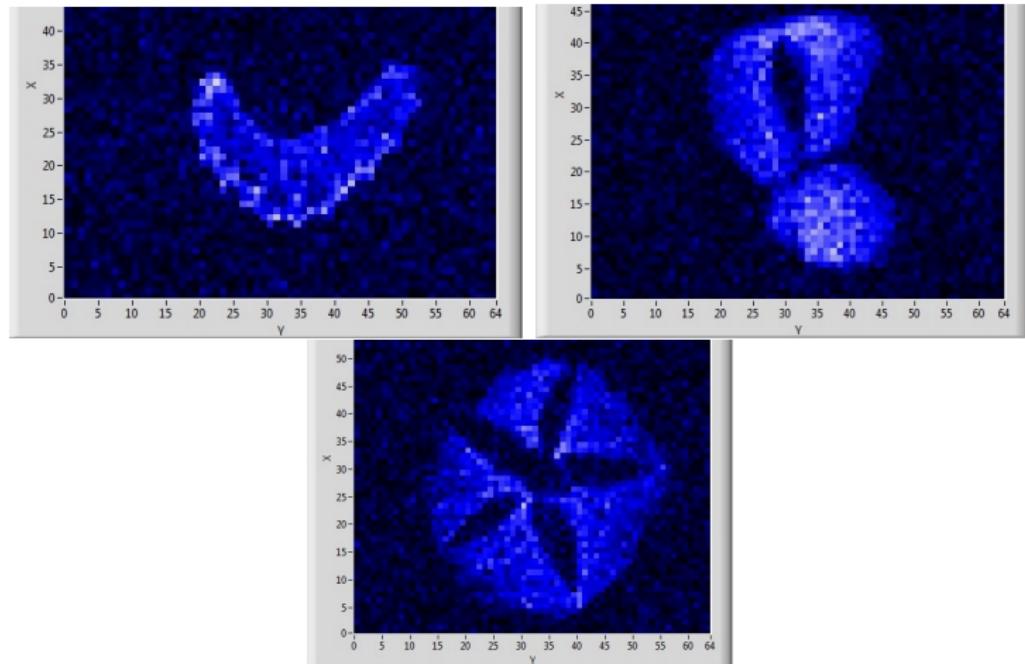


Figure: Oben Links: Sellerie; Oben Rechts: Erdnuss, Unten: Apfelkern. Alle mit horizontalem Schnitt von vorne nach hinten aufgenommen.

# Diskussion

- Thermische Isolierung der Apparatur in Teil 1 ungenügend
- ⇒ Variierendes Magnetfeld wegen thermischer Sensitivität
- Erweiterung Messprogramm für mehr Datenpunkte wegen einzelner großer Schwankungen
- Literaturwerte für Relaxationszeiten nötig.
- Messgerät in Teil 2 ist Black Box

# Zusammenfassung

- o Messgerät in Teil 1 ⇒ Einblick in Messverfahren
- o Schöne Messergebnisse und sehr anschaulich
- o Ein sehr praxisnaher Versuch aus der Medizin.

# References

-  F61 - Nuclear Magnetic Resonance in the Advanced Students Laboratory. Url:  
<https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/FP/anleitungen/F61.pdf>
-  Gadolinium Wikipedia article, Last Access: 02/04/2018 20:24, Url:  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Gadolinium>
-  The Basics of NMR by Joseph P. Hornak URL:  
<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr>
-  Indirect dipole-dipole coupling, Last Access: 02/04/2018 20:24, Url:  
<https://en.wikipedia.org/wiki/J-coupling>
-  „Diffusions-Poren-Bildgebung mittels kernmagnetischer Resonanz“ Dissertation of Tristan Anselm Kuder, University Heidelberg(2014), p. 15

# References

-  Spin echo method, Last Access: 02/04/2018 20:24, Url:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Spin\\_echo](https://en.wikipedia.org/wiki/Spin_echo)
-  Wie funktioniert MRI? By Weishaupt, Dominik in Springer 2014, ISBN:  
978-364-24161-6-3
-  Fluorine atom information, Last Access: 02/04/2018 20:24,Url:  
<https://en.wikipedia.org/wiki/Fluorine>
-  Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions by Ernst,  
Richard R and Bodenhausen, Geoffrey and Wokaun, Alexander and others. Volume  
14, 1987, Clarendon Press Oxford.