

1 Zusammenfassung

Der Einsatz der quantitativen NMR-Spektroskopie in technischen Mischungen stellt einen vielversprechenden Ansatz im Anwendungsfeld der Online-Prozesskontrolle dar. Insbesondere durch aktuelle Entwicklungen kompakter Niederfeld-NMR-Geräte ist der Einsatz dieser Methode nicht mehr zwangsläufig auf den Labor- und Technikumsmaßstab beschränkt, sondern auch unmittelbar integriert innerhalb einer industriellen Produktionsumgebung denkbar. Der Vorteil einer direkten Relativquantifizierung ohne Notwendigkeit der Zugabe von Standards oder einer vorherigen Kalibrierung macht die quantitative NMR-Spektroskopie darüber hinaus zu einer interessanten Methode für die Anwendung im Bereich metrologischer Problemstellungen.

Im ersten Teilbereich der vorliegenden Arbeit wird die Methodenentwicklung zur Erweiterung des zugänglichen Druckbereichs für die NMR-Spektroskopie in Fluiden, sowie in der Gasphase speziell hinsichtlich Anwendungen im Bereich der Gasmetrologie diskutiert. Insbesondere der Einsatz an gasförmigen Proben stellt einen seltenen Anwendungsfall dar, zu dem bislang nur wenige Arbeiten in der Literatur existieren. Die dafür erforderliche Betrachtung unter erhöhtem Druck stellt besondere Anforderungen an die verwendete Ausrüstung. Hier finden sich eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Entwicklung von spezieller druckfester Ausrüstung befassen, wobei diese jedoch vorwiegend auf Anwendungen unter hydrostatischem Druck ausgerichtet sind. Durch die üblicherweise bei Atmosphärendruck ausgeführten Messungen der Routine-NMR-Spektroskopie wird der im Titel dieser Arbeit verwendete Hochdruckbegriff auch um Untersuchungen in technischen Systemen mit moderaten Überdrücken unterhalb von 10 MPa erweitert.

Als Beispiel werden Reinheitsuntersuchungen anhand der Flüssigkomponenten *n*-Pentan, *iso*-Pentan, *neo*-Pentan und *n*-Hexan in flüssigem Zustand diskutiert. Darüber hinaus konnten an einem speziell entwickelten Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau Langzeitexperimente mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektroskopie in der Gasphase durchgeführt werden. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Zusammensetzung von zwei Proben primärer Referenzgasgemische aus der Produktion der Arbeitsgruppe Gasanalytik der BAM. Durch Wiederholungsbestimmungen konnte die Methode im Rahmen einer Unsicherheitsbetrachtung bewertet werden. Gleiches gilt auch für Untersuchungen an druckverflüssigten Kohlenwasserstoffgemischen, die in einem eigens für diesen Zweck entwickelten NMR-Versuchsaufbau betrachtet werden. Hier konnten neben einem von einem Spezialgasehersteller bezogenen Testgemisch auch zwei Rückläufer eines internationalen Ringversuchs untersucht werden, welche vom Metrologieinstitut Großbritanniens, dem National Physical Laboratory (NPL), erhalten wurden.

Im zweiten Teilbereich der Arbeit wird die Anwendung der quantitativen NMR-Spektroskopie als Online-Methode für die Prozessanalytik thematisiert. Anhand von zwei Problemstellungen

aus dem Betrieb von Miniplant-Anlagen an der TU Berlin erfolgt die Entwicklung von online-analytischen Methoden auf Basis der Raman-Spektroskopie für den Prozesseinsatz. Anhand der Beispiele der CO₂-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen und der Hydroformylierung von 1-Dodecen im mizellaren Stoffsystem wird der Entwicklungsprozesses demonstriert, ausgehend von der Nachbildung des Prozesses in geeigneten Laboraufbauten über die Durchführung von Kalibrationsexperimenten mit gekoppelter Modellentwicklung bis hin zur Überprüfung innerhalb der realen Prozessumgebung. Die im Rahmen der Laborversuche simultan betriebene quantitative Online-NMR-Spektroskopie dient hier als unabhängige Referenzmethode. Im letzten Anwendungsbeispiel der Hydroformylierung wird in einen technisch sehr bedeutsamen Bereich vorgedrungen, in dem die prozessanalytische Methodik derzeit an ihre Grenzen stößt. Durch die Komplexität des Reaktionssystems der Mikroemulsion konnten deshalb noch nicht alle Problemstellungen aufgeklärt werden. Es zeigt sich jedoch, dass die NMR-Spektroskopie einen sehr wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieser komplexen Prozesse liefert.

Zusammenfassend konnten innerhalb der beiden Teilbereiche folgende Aufgaben gelöst werden:

- Weiterentwicklung einer Methode zur Reinheitsbestimmung von Flüssigkomponenten für die Herstellung primärer Referenzgasgemische auf Basis der quantitativen ¹³C-NMR-Spektroskopie.
- Konzeption eines Versuchsaufbaus für die Untersuchung gasförmiger Substanzen im Druckbereich bis 20 MPa mit Erweiterungsmöglichkeit bis zu 100 MPa.
- Entwicklung einer Methode zur Spektrenakkumulation in der Frequenzdomäne zur Kompensation auftretender Signaldrifts in ungelockten Langzeitexperimenten.
- Konstruktion eines Versuchsaufbaus für Experimente an druckverflüssigten Kohlenwasserstoffgemischen mit der Probenahmemöglichkeit aus Kolbenzylindern und einer automatisierten Zirkulation.
- Entwicklung einer Prozessanalytik für die Reaktivabsorption von CO₂ in wässrigen Lösungen des Monoethanolamins auf Basis der Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie mit Übertragung der im Labor erhaltenen Kalibrationsmodelle in eine Prozessumgebung.
- Konzeption eines Versuchsaufbaus für die Verfolgung von Gas-Flüssig-Reaktionen innerhalb einer Mikroemulsion einschließlich der Kopplung mit Online-Methoden der NMR-Spektroskopie, sowie optischen Verfahren.
- Kalibrationsexperimente am Beispiel der im mizellaren Reaktionssystem geführten Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal.

2 Einleitung und Zielstellung

2.1 Einleitung

Die überwiegende Zahl aller Analysen, die mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden erfolgt unter Atmosphärendruck in standardisierten Glasröhrchen. Dies stellt für die meisten Laboranwendungen in verdünnten Lösungen die einfachste Form der Handhabung dar. Die Anwendungsbreite der NMR-Spektroskopie ist dabei sehr hoch und reicht von der Produktkontrolle von Synthesen über die Reinheitsbestimmung organischer Substanzen bis zur Strukturaufklärung komplexer, teils makromolekularer Verbindungen.

Neben der Anwendung im chemischen Labor ist insbesondere die quantitative NMR-Spektroskopie (qNMR) auch zunehmend im industriellen Bereich von Interesse. Die Möglichkeit der kalibrationsfreien Relativquantifizierung durch direkten Vergleich der Signalflächen im Spektrum, ähnlich dem „Zählen von Kernspins“ im aktiven Bereich, macht die qNMR zu einer idealen Referenzmethode für Prozessanalytik. Aufgrund der speziellen Anforderungen an Aufstellungsort, der Betriebskosten und der notwendigen Fachkunde des Personals beschränken sich die Anwendungen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie jedoch auf den Labor- und Technikumsmaßstab. Dazu kommen spezielle Probenköpfe mit Durchflusszellen zum Einsatz, die eine direkte Kopplung an Versuchsaapparaturen unter prozessnahen Bedingungen erlauben. Die zeitgleiche Kopplung mit weiteren Methoden, beispielsweise der optischen Spektroskopie, bietet die Möglichkeit der Kalibration in Form einer Modellbildung zur Vorhersage bestimmter Parameter auf Basis der qNMR-Referenzdaten. Nach Modellentwicklung und -validierung können diese prozessnahe Methoden meist sehr viel einfacher und kostengünstiger in ein industrielles Umfeld integriert werden.

Neben der optischen Spektroskopie, die insbesondere durch Prozess-Nahinfrarot- und -Raman-Spektrometer in der Industrie etabliert ist, kommt mit aktuellen Entwicklungen im Bereich der Niederfeld-NMR-Geräte auch die NMR-Spektroskopie als mögliche Prozessmethode ins Gespräch. Diese auf Permanentmagnetsystemen basierenden Spektrometer mit Protonenfrequenzen zwischen 40 und 80 MHz sind verglichen mit der Hochfeld-NMR-Spektroskopie günstig in Anschaffung und Betrieb. Sie erfordern weiterhin keine spezielle Ausbildung des Bedienerpersonals. Aktuell sind viele dieser Geräte auf Laboranwendungen in Studium und Lehre ausgerichtet, jedoch ist ein großes Interesse in der Industrie vorhanden diese Geräte zu nutzen. Eine Online-Anwendung erfordert die Entwicklung geeigneter Durchflussprobenköpfe, sowie die Einhaltung von Regularien für die Einbindung in ein industrielles Produktionsumfeld (z.B. Explosionsschutz).

Anwendungen der Prozessanalytik gehen in vielen Fällen mit der Erhaltung aller wesentlichen Prozessparameter einher, um die Veränderungen der Probe zu minimieren und eine zuverlässige

Aussage über den aktuellen Systemzustand zu erhalten. Dies schließt neben einer lückenlosen Temperierung auch häufig Anwendungen unter erhöhtem Druck ein. Die in dieser Arbeit diskutierten Prozessbeispiele der Absorption von Kohlenstoffdioxid in wässrigen Aminlösungen, sowie der Hydroformylierung langkettiger Alkene im mizellaren System, spiegeln mit 3 MPa bei 40 °C bzw. 1,5 MPa bei 95 °C eine repräsentative Bandbreite hinsichtlich Temperatur und Druck wider.

Einen Sonderfall stellen Anwendungen in der Gasphase dar. Die geringe Dichte des Probenmaterials begrenzt die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie aufgrund der Anzahl aktiver Kerne innerhalb des Messvolumens. Für dieses Problem bestehen in Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Probe zwei Lösungsansätze. Die Überführung der Probe in den flüssigen Zustand durch Abkühlung (bis zu -100 °C) stellt eine Möglichkeit der Erhöhung der Dichte dar. Dies geht jedoch einher mit der Notwendigkeit der Sicherstellung einer Kühlung über den gesamten Messzeitraum. Zusätzlich kann es zu einer Beeinflussung der Sende-/Empfangsspulen kommen, sodass eine Anwendung unter erhöhtem Druck hier favorisiert wird. Die Erhöhung des Drucks führt in Abhängigkeit der Eigenschaften der Probe entweder zu einer Kompression der Gasphase oder aber zur Kondensation. Beide Vorgänge resultieren in einer Dichteerhöhung innerhalb des aktiven Volumens des Spektrometers und führen somit zu einem signifikanten Empfindlichkeitsgewinn bei der Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie. Näherungsweise sollten, in Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Probe, bei einem Druck von 60–100 MPa flüssigkeitsähnliche Dichten in der Gasphase erreichbar sein. Dafür ist spezielles Hochdruck-NMR-Equipment notwendig, welches lange Zeit ausschließlich in Eigenkonstruktionen realisiert werden konnte. Heutzutage existieren in diesem Bereich bereits vereinzelt kommerziell verfügbare Produkte, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet und weiterentwickelt wurden.

2.2 Motivation

Eine Grundlage der Motivation dieser Arbeit liegt in Voruntersuchungen, die im Rahmen einer Diplomarbeit^[1] im Fachbereich 1.4 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführt wurden. Diese ergaben neben der möglichen Anwendung zu Reinheitskontrollen von verflüssigten Gasen eine grundsätzliche Anwendbarkeit der NMR-Spektroskopie in der Gasphase. Das Druckniveau war damals durch die zur Verfügung stehende Hardware in Form eines Durchfluss-Probenkopfs auf maximal 3 MPa begrenzt. Weiterhin kam es durch die mangelnde Optimierung für gasförmige Proben wiederholt zu Druckverlusten während der Messzeit durch unzureichend gasdichte Verbindungselemente. Dies erschwerte insbesondere die ^{13}C -NMR-Experimente, welche aufgrund der geringeren Empfindlichkeit eine längere Messzeit erfordern.

Die Reinheitskontrolle in gasförmigen und flüssigen Ausgangskomponenten ist für die Herstellung primärer Referenzgasgemische (PRG), wie sie von der Arbeitsgruppe Gasanalytik der BAM produziert werden, von hoher Relevanz. Diese Gasgemische stellen Primärstandards im Rahmen der nationalen Gasnormale der Bundesrepublik Deutschland für Erdgase und Automobilabgase dar. Sie verbleiben am Standort der BAM und werden für Zertifizierungen von Sekundärstandards der Gasehersteller unter kontrollierten Bedingungen aufbewahrt. Als sog. primäre Vergleichsmethode ermöglicht die quantitative NMR-Spektroskopie neben einer direkten Relativquantifizierung auch die Identifizierung enthaltener Verunreinigungen. Messungen an verflüssigten und flüssigen Komponenten sind ohne Probenvorbereitung durchführbar, während ihr Aggregatzustand die Handhabung in der Gaschromatographie zum Teil erschwert. Durch die Erweiterung der Methode um Anwendungen in der Gasphase sind auch quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung von Referenzgasgemischen, beispielsweise im Bereich der Qualitätskontrolle denkbar. Es galt im Rahmen dieser Arbeit erstmalig aufzuzeigen, wie weit die Methode unter vertretbarem Aufwand für dieses Anwendungsfeld einsetzbar wäre.

Ein weiterer bedeutender Teil dieser Arbeit basiert auf einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Dynamik und Betrieb technischer Anlagen (dbta) der Technischen Universität Berlin. Hier wurden bereits vor Beginn dieser Arbeit Raman-spektroskopische Untersuchungen direkt innerhalb laufender Prozesse im Miniplant-Maßstab durchgeführt. Diese führten zu einem erweiterten Prozessverständnis, sowie gleichzeitig einer schnellen Informationsgewinnung zum momentanen Systemzustand. Die Kooperation wurde mit der Entwicklung von Modellen für die Prozessanalytik an zwei unterschiedlichen Miniplant-Anlagen durchgeführt. In diesem Rahmen besteht die einzigartige Möglichkeit die quantitative Online-NMR-Spektroskopie unter erhöhtem Druck als Referenzmethode zur Modellentwicklung für eine Vielzahl weiterer Verfahren einzusetzen.

2.3 Zielstellung

Die Zielstellung dieser Arbeit umfasst die Entwicklung von NMR-spektroskopischen Methoden für die Untersuchung von unter (hohem) Druck stehenden Proben verflüssigter und komprimierter gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Die Anwendungsfelder für diese Entwicklungen liegen sowohl in der Metrologie zur Untersuchung von Ausgangskomponenten und Referenzgasgemischen als auch bei Online-Anwendungen in der Prozessanalytik von technischen Reaktionsmischungen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Fortführung und Erweiterung der bereits genannten Kooperation mit dem Lehrstuhl für Dynamik und Betrieb technischer Anlagen der TU Berlin. Dieses umfasst neben dem Aufbau und Betrieb von Versuchsaufbauten für Reaktionsverfolgung im Labormaßstab mit verschiedenen Online-spektroskopischen Verfahren auch die Durchführung von Messungen mittels Raman-Spektroskopie im Rahmen von Miniplant-Anlagenbetriebsstudien an der BAM und der TU Berlin.

3 Reinheitsuntersuchungen an Flüssigkomponenten

In diesem Kapitel werden Reinheitsuntersuchungen an flüssigen Kohlenwasserstoffen behandelt, wie sie in der Herstellung primärer Referenzgasgemische im Bereich der Gasmetrologie eingesetzt werden. Diese Arbeiten knüpfen an vorherige Experimente^[1] an und zeigen den Vergleich unterschiedlicher Chargen, sowie die Entwicklung neuer Methoden zur Spektrenauswertung. Ziel ist die Überprüfung der Eignung der quantitativen NMR-Spektroskopie als alternative Analysenmethode zur Bestimmung der Reinheit, insbesondere an Komponenten mit erhöhtem Dampfdruck, wie am Beispiel des *neo*-Pentan demonstriert wird. Ein entscheidender Vorteil der qNMR ist dabei die direkte Proportionalität zwischen Anzahl der NMR-aktiven Kerne im Messvolumen und der Signalfläche im NMR-Spektrum, sowie die dadurch gewonnene enorm hohe Linearität. Dies erlaubt im Gegensatz zu anderen Methoden eine kalibrationsfreie Relativquantifizierung ohne die Notwendigkeit von Referenzstandards.

Aus Gründen der Übersicht wird auf eine umfangreiche Einführung in die grundlegende Theorie der NMR-Spektroskopie verzichtet und nur unmittelbar relevante Problemstellungen thematisiert. Allgemeine Grundlagen können der einschlägigen Fachliteratur wie z.B. Lehrbüchern von Claridge^[2] und Friebolin^[3] entnommen werden. Technische Details zu den verwendeten NMR-Geräten und -Ausrüstung sind im Anhang in Abschnitt A.1 zusammengestellt.

3.1 Quantitative NMR Spektroskopie in technischen Mischungen

Neben der Anwendung im analytischen Labor erfreut sich die quantitative NMR Spektroskopie steigender Beliebtheit im technischen Bereich und der Anwendung im industriennahen Umfeld. Im Gegensatz zu klassischen Laboranwendungen erfolgt hier in den meisten Fällen weder eine Verdünnung noch der Einsatz deuterierter Lösungsmittel. Die Messung findet somit an der unveränderten technischen Mischung statt, wie sie beispielsweise innerhalb einer Produktionsanlage vorliegt. Dies erfolgt dabei entweder nach einer repräsentativen Probenahme im NMR-Röhrchen oder in speziellen Durchfluss-Probenköpfen mit direkter Anbindung an den Prozess.

Durch die Abwesenheit deuterierter Substanzen besteht keine Möglichkeit der Feld-Frequenz-Stabilisierung, den sog. Lock, die im Regelfall über das Deuteriumsignal realisiert wird. Die Entwicklungen im Bereich der Feldstabilität moderner NMR-Spektrometer ermöglichen Messungen über mehrere Stunden auch ohne Lock-Signal durchzuführen, sodass dies heutzutage in der Prozessanalytik häufig vernachlässigt werden kann. Selbst längere Messzeiten konnten im Rahmen dieser Arbeit durch die Entwicklung und Anwendung alternativer Verfahren zur Datenakkumulation und Spektrenauswertung realisiert werden.



3.2 Weiterentwicklung experimenteller Methoden

3.2.1 Probenmaterial und -vorbereitung

Entsprechend der Zielstellung in Abschnitt 2.3 wurden Untersuchungen zur Reinheit von Ausgangskomponenten für die Herstellung primärer Referenzgasgemische durchgeführt. Dazu wurden aktuelle Chargen von *n*-Pentan, *iso*-Pentan und *n*-Hexan, sowie *neo*-Pentan von der Arbeitsgruppe Gasanalytik zur Verfügung gestellt und abgefüllt. Bis auf die Komponente *neo*-Pentan konnten alle Substanzen in standardisierte 5-mm-NMR-Röhrchen eingefüllt und zur Vermeidung der Verdampfung abgeschmolzen werden. *Neo*-Pentan wurde aus praktischen Gründen am Füllstand im Labor der Arbeitsgruppe Gasanalytik direkt aus einem Druckgasbehälter abgefüllt. Dies erfolgte unter Verwendung eines druckfesten Röhrchens des Typs 524-PV-9 der Fa. Wilmad LabGlass, welches über ein PTFE-Nadelventil mit 1/8"-Klemmringverbindung verfügt. Das Röhrchen wurde vor der Befüllung dreimalig evakuiert und jeweils mit einer geringen Menge *neo*-Pentan gespült. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die betrachteten Proben und Chargeninformationen.

Tabelle 3.1: Probenübersicht über die untersuchten Komponenten mit Herstellerangaben zur Reinheit und Dampfdrücken bei 20 °C (aus GESTIS-Stoffdatenbank^[4])

Komponente	Bezugsquelle	Reinheit	Charge	Dampfdruck (20 °C)
<i>n</i> -Pentan	Sigma-Aldrich	≥99,7 % (GC)	BCBM0088V	562 mbar
<i>iso</i> -Pentan	Fluka	≥99,8 % (GC)	BCBN0687V	761 mbar
<i>iso</i> -Pentan	Fluka	≥99,8 % (GC)	BCBQ9335V	761 mbar
<i>neo</i> -Pentan	Linde	≥99,0 % (2.0)	Fl. 35888	1456 mbar
<i>n</i> -Hexan	Fluka	≥99,7 % (GC)	BCBP514V	162 mbar

Zu den genannten Chargen der Komponenten *n*-Pentan und *iso*-Pentan konnten beim Hersteller Analysenzertifikate mit Informationen zu Reinheit und nachgewiesenen Verunreinigungen abgerufen werden. Für die Komponenten *n*-Hexan und *neo*-Pentan waren diese Informationen nicht verfügbar.

3.2.2 Spektrenakquisition und -auswertung

Für die Reinheitsuntersuchung hatte sich bereits in Voruntersuchungen gezeigt, dass die Verwendung von ¹H-NMR-Spektren durch die hohe Linienbreite in der technischen Mischung oft unzureichende Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund lag der Schwerpunkt hier auf der Aufzeichnung von ¹³C-NMR-Spektren, die eine höhere Dispersion aufweisen, jedoch durch die geringere Empfindlichkeit dieses Kerns auch mit erheblich längeren Messzeiten einhergehen. In der ¹H-NMR-Spektroskopie wurden Spektren mit 1 bzw. 16 Scans bei einem Pulswinkel von 45° und

einer Akquisitionszeit von 5 s aufgenommen. Aus genannten Gründen wurde hier der Relaxationsintervall bei 1 s belassen, sodass die Aufnahme von 16 Scans nicht als quantitativ anzusehen ist. Für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden 64 Scans, bei einem 90° -Pulswinkel und Akquisitionszeiten zwischen 2 und 4 s aufgenommen. Der Relaxationsintervall wurde zwischen 120 und 160 s bewusst hoch angesetzt um quantitative Bedingungen sicherzustellen.

In Zusammenhang mit langen Messzeiten können durch die fehlende Feld-Frequenz-Stabilisierung Felldriffts auftreten, die in der klassischen Spektrenakkumulation zu Störungen führen. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, um die Spektren nach Fouriertransformation in der Frequenzdomäne zu akkumulieren und in einem Programm in der Entwicklungsumgebung LABVIEW (Version 2013, National Instruments, Austin, TX, USA) umgesetzt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit eventuell auftretende Driffts vor der Akkumulation zu korrigieren, bzw. je nach Anwendung ggf. fehlerhafte Spektren komplett aus der Datenauswertung auszuschließen. Der schematische Ablauf der Akkumulationsmethode ist in Abb. 3.1 dargestellt.

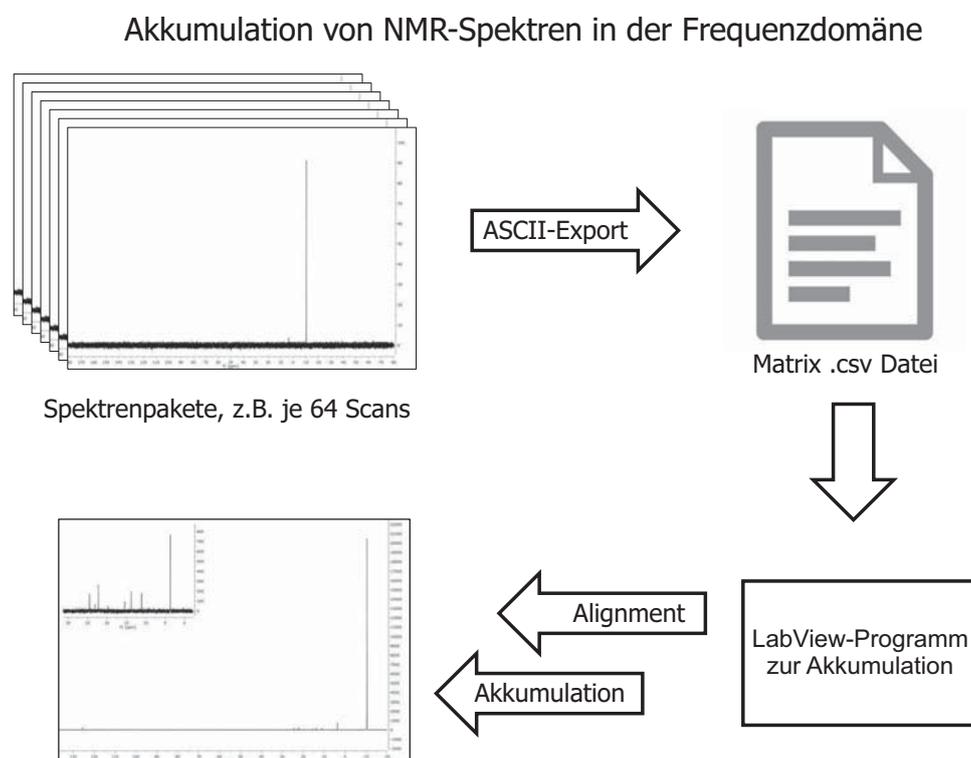


Abbildung 3.1: Ablauf der Spektrenakkumulation in der Frequenzdomäne

Das Grundprinzip beruht auf der Aufzeichnung von Spektrenpaketen, in Abb. 3.1 beispielsweise 64 Scans, in deren Messzeit die Einflüsse von Felldriffts als vernachlässigbar angesehen werden. Die Spektrenvorbehandlung in Form von Phasen- und Basislinienkorrektur erfolgt weiterhin in der spezifischen NMR-Auswertesoftware, beispielsweise MESTRENOVA (Version 10.0.2-15465, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spanien), gefolgt von einem Export im ASCII-Datenformat. Das LABVIEW-Programm lädt diese Daten ein, führt ein Alignment zur

Korrektur von Signaldrifts auf Basis des größten im Spektrum auftretenden Signals aus und akkumuliert die Spektrenpakete zu einem einzelnen Spektrum, welches erneut im ASCII-Format ausgegeben wird. In Einzelfällen, speziell bei sehr kleinen Datensätzen und Driftwerten, kann es notwendig sein die Driftkorrektur bereits vor der Übergabe an das LABVIEW-Programm durchzuführen. Dies ist jedoch durch die Funktion des „Reference Alignment“ in MESTRENOVA ohne Mehraufwand möglich. Für die quantitative Auswertung der akkumulierten Spektren wurde die Methode der Bandenanpassung verwendet. Diese basiert auf der Anpassung der Liniennform durch Lorentz-Gauß-Funktionen (genauer Pseudo-Voigt-Profilen), aus denen die Fläche unter dem Signal ermittelt wird.

Die Probe des *neo*-Pentan wurde zusätzlich mit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) untersucht. Dies wurde auf einem Instrument der Fa. Thermo-Fischer durchgeführt, bestehend aus einem TRACE GC 2000 Gaschromatograph und einem TRACE DSQ1 Quadrupol-Massenspektrometer. Das System ist mit einer Gasprobenaufgabe mit einer 100- μ L-Probenschleife ausgestattet, die auf eine Säulenkombination aus einer TG-Wax MS (15 m \times 0,53 mm I.D.) und einer TG-Bond Alumina (50 m \times 0,53 mm I.D.) injiziert. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Injektion von Flüssig- und Gasproben mittels temperaturprogrammierter Verdampfereinheit (PTV) auf eine Rtx-1 Dickfilmsäule (60 m \times 0,25 mm I.D., 1 μ m Schichtdicke).

3.3 Ergebnisse der Untersuchungen an Flüssigkomponenten

Die chemische Verschiebung in technischen Mischungen ist durch die Abwesenheit von Standardsubstanzen in den meisten Fällen nicht referenziert. Aus diesem Grund kann es bei den nachfolgend diskutierten Spektren zu Abweichungen im Vergleich mit bekannten Literatur- oder Datenbankwerten kommen. Diese werden auch durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen, die von der individuellen Zusammensetzung der jeweiligen Mischung abhängen.

3.3.1 Untersuchungen an *n*-Pentan

Auf Basis der Erfahrungen vorangegangener Untersuchungen derartiger Proben wurde auf die Aufzeichnung von Protonenspektren verzichtet. Stattdessen wurden insgesamt 19 ^{13}C -NMR Experimente zu je 64 Scans durchgeführt. Nach der Spektrenvorbehandlung durch manuelle Phasen- und automatische Basislinienkorrektur (polynomial, $n=3$) erfolgte die Akkumulation über alle Spektren gem. der im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methode. Dies bietet die Möglichkeit ein maximales Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus den zur Verfügung stehenden Daten zu erhalten und vereinfacht so die Detektion und Quantifizierung von Kontaminationen durch andere NMR-aktive Substanzen.

Abb. 3.2 zeigt die Hauptsignale des *n*-Pentan bei 34,41, 22,48 und 13,55 ppm im erwarteten Flächenverhältnis von 1:2:2. Zusätzlich tritt eine Reihe weiterer Signale mit geringerer Intensität auf. Bereits in vorherigen Untersuchungen konnte das Auftreten von Artefakten symmetrisch zu einem oder mehreren Hauptsignalen im Spektrum beobachtet werden.^[1] Diese zeigen eine Abhängigkeit von der Protonenentkopplung, die während der Spektrenaufnahme in der ¹³C-NMR Spektroskopie angewandt wird. In diesem konkreten Fall konnten diese Artefakte mit Bezug auf der Signal des *n*-Pentan bei 13,55 ppm in symmetrischen Abständen identifiziert werden (vergl. Tab. 3.2).

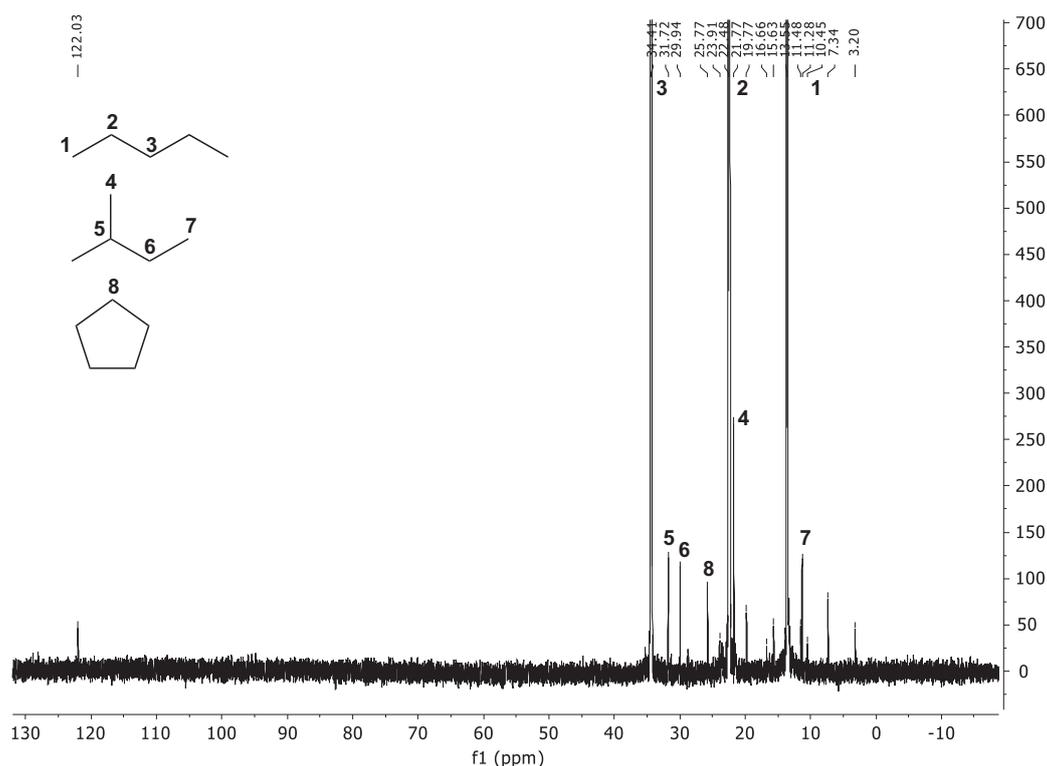


Abbildung 3.2: akkumuliertes ¹³C-NMR Spektrum von *n*-Pentan mit Signalzuordnung, aus 19 Spektren je nt=64

Neben der Betrachtung der Artefakte treten weitere Signale im Spektrum auf, die durch Verunreinigungen mit anderen Substanzen hervorgerufen werden. So konnte bei den chemischen Verschiebungen 31,72, 29,94, 21,77 und 11,28 ppm das Konstitutionsisomer 2-Methylbutan (*iso*-Pentan) nachgewiesen werden. Zwei weitere Signale bei 122,03 und 25,77 ppm konnten zunächst auf Basis der NMR-Daten nicht exakt zugeordnet werden. Durch parallel am Probenmaterial durchgeführte GC-MS-Untersuchungen konnte das Signal bei 25,77 ppm eindeutig der zyklischen Komponente Cyclopentan zugewiesen werden. Die hohe chemische Verschiebung des verbleibenden nicht-identifizierten Signals bei 122,03 ppm lässt auf eine Verunreinigung mit einer aromatischen Verbindung schließen. Durch die Abwesenheit weiterer Signale nicht-äquivalenter Kohlenstoffkerne ist von einer hohen Symmetrie auszugehen.



Für die untersuchte Charge ist ein Analysenzertifikat des Herstellers Fluka abrufbar, welches jedoch ausschließlich Informationen über die Verunreinigung mit 0,097 % 2-Methylbutan, sowie 0,052 % *n*-Hexan enthält. Auch aus den Ergebnissen der GC-MS-Untersuchungen ergeben sich keine Hinweise, die zu einer definitiven Zuordnung des Signals führen. Hier besteht jedoch der Verdacht der Anwesenheit von *p*-Xylen als aromatische Komponente, welches hinsichtlich der Verschiebung des Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum sinnvoll in Verbindung gebracht werden kann.

Tabelle 3.2: Signalzuordnung und Identifikation von Artefakten aus der Entkopplungssequenz im ^{13}C -NMR Spektrum des *n*-Pentan

δ/ppm	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
122,03	unbekannt	108,11
34,41	<i>n</i> -Pentan	20,62
31,72	<i>iso</i> -Pentan	17,80
29,94	<i>iso</i> -Pentan	16,01
25,77	Cyclopentan	11,85
23,91	Artefakt	10,36
22,48	<i>n</i> -Pentan	8,69
21,77	<i>iso</i> -Pentan	7,85
19,77	Artefakt	6,22
16,66	Artefakt	3,11
15,63	Artefakt	2,08
13,55	<i>n</i> -Pentan	0,00
11,48	Artefakt	2,07
11,28	<i>iso</i> -Pentan	2,64
10,45	Artefakt	3,10
7,34	Artefakt	6,21
3,20	Artefakt	10,35

Zur Quantifizierung wurde die Gesamtmenge aller aufgezeichneten Spektren dreigeteilt und somit jeweils sechs Spektren zu je 64 Scans akkumuliert. Auf diese Weise konnte ein für die Auswertung hinreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden bei gleichzeitiger Möglichkeit einer Aussage über die Wiederholpräzision. Die Ergebnisse der Bestimmung sind in Tab. 3.3 gegeben. Zum Vergleich herangezogene Ergebnisse der GC-MS-Kopplung stellen eine Abschätzung aus Peakflächenanteilen dar und sind keine kalibrierten Referenzdaten.

Tabelle 3.3: Vergleich der Ergebnisse aus den ^{13}C -NMR Daten und den quantitativen Abschätzungen der GC-MS anhand der Komponente *n*-Pentan

Komponente	$x_{\text{NMR}}/\%$	$u(x_{\text{NMR}}, k=2)/\%$	$x_{\text{GC-MS}}/\%$	$u(x_{\text{GC-MS}}, k=2)/\%$
<i>n</i> -Pentan	99,901	0,0025	99,865	0,0007
<i>iso</i> -Pentan	0,085	0,0045	0,103	0,0002
Cyclopentan	0,014	0,0026	0,017	0,0002