



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum

(11) CH 708 241 B1

(51) Int. Cl.: G01R 33/30 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 00934/14

(22) Anmeldedatum: 19.06.2014

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.12.2014

(30) Priorität: 26.06.2013
DE 10 2013 212 312.4

(24) Patent erteilt: 29.12.2017

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.12.2017

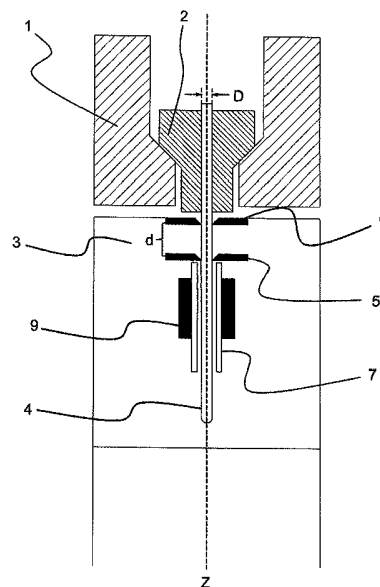
(73) Inhaber:
Bruker BioSpin AG, Industriestrasse 26
8117 Fällanden (CH)

(72) Erfinder:
Daniel Schmidig, 8200 Schaffhausen (CH)
Danijela Al Adwan-Stojilkovic, 8117 Fällanden (CH)
Dirk Wilhelm, 8124 Maur (CH)

(74) Vertreter:
Riederer Hasler & Partner Patentanwälte AG,
Kappelstrasse 15
9492 Eschen (LI)

(54) NMR-Probenkopf mit verbesserter Zentrierung des Probenröhrchens.

(57) Die Erfindung betrifft einen NMR-Probenkopf (3) mit einem relativ zum Probenkopf radial fixierten Spulensystem (9) und einer radialen Zentrierungsvorrichtung eines Probenröhrchens (4) mit zwei axial voneinander beabstandeten Zentrierungseinrichtungen zur ausschliesslich radialen Zentrierung des Probenröhrchens, wobei eine erste Zentrierungseinrichtung (5) oberhalb des Empfangsspulensystems angeordnet ist und sämtliche Zentrierungseinrichtungen radial fixiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere Zentrierungseinrichtung (6) axial oberhalb des Spulensystems mit axialem Abstand (d) oberhalb der ersten Zentrierungseinrichtung angeordnet ist, welcher derart gewählt und die Grösse sowie die geometrische Form der Durchgangsöffnungen in den Zentrierungseinrichtungen derart gestaltet sind, dass die erste im Zusammenwirken mit der weiteren Zentrierungseinrichtung den radialen Bewegungsspielraum des Probenröhrchens soweit einengt, dass das Probenröhrchen einen gefährdeten Raumbereich (7), der sich axial im Bereich des Empfangsspulensystems sowie radial innerhalb desselben erstreckt, während des gesamten Transportvorganges des Probenröhrchens in seine Messposition nicht berühren kann, und dass die weitere Zentrierungseinrichtung mit dem Probenkopf verbunden ist. Damit ist der Transport des Probenröhrchens vom Eintritt in den Probenkopf bis in seine Messposition so kontrollierbar, dass Probenkopfkomponenten im gefährdeten Bereich vom Probenröhrchen nicht beschädigt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen NMR(= Kernspinresonanz)-Probenkopf mit einem um eine vorzugsweise vertikale z-Achse angeordneten NMR-Spulensystem und einer Vorrichtung zur radialen Zentrierung eines mit einer Messsubstanz gefüllten, einseitig geschlossenen länglichen Probenröhrchens relativ zur z-Achse, wobei das NMR-Spulensystem relativ zum NMR-Probenkopf radial bezüglich der z-Achse fixiert ist, wobei mindestens zwei in axialer Richtung der z-Achse voneinander beabstandete Zentrierungseinrichtungen mit Durchgangsöffnungen für das Probenröhrchen zur ausschliesslich radialen Zentrierung des Probenröhrchens vorgesehen sind, von denen mindestens eine erste Zentrierungseinrichtung in z-Richtung oberhalb des NMR-Spulensystems angeordnet ist, und wobei sämtliche Zentrierungseinrichtungen radial bezüglich der z-Achse fixiert sind.

[0002] Eine solche Anordnung ist beispielsweise bekannt aus der US 6 563 317 B2 (Referenz [1]).

Hintergrund der Erfindung

[0003] Die NMR-Spektroskopie stellt ein leistungsfähiges Verfahren der instrumentellen Analytik dar. Dabei werden in eine Messprobe, die sich in einem starken, statischen Magnetfeld befindet, HF(= Hochfrequenz)-Pulse eingestrahlt, und die HF-Reaktion der Messprobe wird vermessen. Dabei werden die Informationen integral über einen gewissen Bereich der Messprobe, das so genannte aktive Volumen, gewonnen.

[0004] Die Messprobe besteht in der Regel aus einem zylindrischen Probenröhrchen, das die feste oder flüssige Messsubstanz enthält. Das Röhrchen kann einen kreisrunden, ovalen oder rechteckigen Querschnitt aufweisen. Es ist mindestens auf der Seite verschlossen, mit der es zuerst in den Probenkopf eindringt. Typischerweise ist die verschlossene Seite verrundet. Das Probenröhrchen befindet sich typischerweise in einem Spinner. Es kann entweder fest mit dem Spinner verbunden sein oder sich lose im Spinner befinden. Probenröhrchen und Spinner werden mit Hilfe eines Transportsystems von ausserhalb des Magneten in den Probenkopf transportiert. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich die Einführungsöffnung oben am Probenkopf befindet und das Probenröhrchen von oben in den Probenkopf eingeführt wird. Es ist jedoch auch denkbar, das Probenröhrchen von unten in eine dafür vorgesehene Öffnung in den Probenkopf einzuführen. Dieser Fall ist analog zum oben genannten und wird aus Übersichtlichkeitsgründen nicht explizit beschrieben. Wenn sich das Probenröhrchen in der Messposition befindet, dann befindet sich der Spinner innerhalb der Turbine. Die Turbine ermöglicht eine Rotation des Probenröhrchens.

[0005] In der Messposition ist das Probenröhrchen von einer oder mehreren NMR-Spulen umgeben. Die innerste NMR-Spule hat einen Innendurchmesser, der möglichst wenig grösser als der Aussendurchmesser der Messprobe ist, da der Füllfaktor und damit die Empfindlichkeit der NMR-Spule vom Innendurchmesser abhängt und mit steigendem Innendurchmesser abfällt.

[0006] Um das Probenröhrchen in der Messposition können verschiedene fragile Probenkopf-Komponenten angeordnet sein. Das kann zum Beispiel die innerste NMR-Spule sein oder auch ein Glasröhrchen, welches die innerste NMR-Spule trägt. Allgemein formuliert, wird von einem gefährdeten Bereich rund um das Probenröhrchen in der Messposition gesprochen. Während des Transportvorgangs des Probenröhrchens in die Messposition zieht eine Kollision mit solchen fragilen Komponenten, die sich im gefährdeten Bereich befinden, in der Regel eine aufwendige Reparatur des Probenkopfes nach sich.

[0007] In Referenz [1] wird das Probenröhrchen in der Messposition durch zwei radial wirkende Zentriereinrichtungen, die sich axial oberhalb und unterhalb der Spule befinden, zentriert. Die Zentriereinrichtungen sind mit der Trägervorrichtung der Empfangsspule starr verbunden. Zusätzlich ist eine ausschliesslich axiale Positionierung vorgesehen. Diese kann entweder unterhalb der Empfangsspule durch einen Anschlag oder oberhalb der Empfangsspule innerhalb eines modifizierten Spinners mit Hilfe einer Befestigungshülse erfolgen.

Nachteile des Standes der Technik

[0008] Die Zentriervorrichtungen gemäss dem Stand der Technik (siehe Referenzen [1] und [2] sowie darin zitierte Quellen) zielen ausschliesslich darauf ab, dass die Position des Probenröhrchens in der Messposition genau und sicher kontrolliert wird. Während des Transportvorgangs in die Messposition wird jedoch eine genaue Führung des Probenröhrchens nicht zu jedem Zeitpunkt erreicht. Befindet sich das Probenröhrchen noch oberhalb der Messposition, so kann sich insbesondere das untere Ende des Probenröhrchens radial relativ weit von der Probenkopfachse weg bewegen. Dabei können Bestandteile des Probenkopfes, die in einem gefährdeten Bereich liegen, während des Transportvorgangs in die Messposition beschädigt werden.

[0009] Auch eine geringe Wahrscheinlichkeit einer solchen Beschädigung während des Einführens des Probenröhrchens in den Probenkopf wirkt sich äusserst nachteilig aus, falls das NMR-Spektrometer als High-Throughput Analytik-System betrieben wird. Durch automatische Probenröhrchenwechsler und Abfüllroboter ist es nämlich möglich, in sehr kurzer Zeit eine grosse Anzahl Messungen an verschiedenen Proben durchzuführen. In diesem Fall kann auch die Kombination von geringer Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung mit der Vielzahl von Probenwechseln zu einer inakzeptablen Ausfallrate führen.

Aufgabe der Erfindung

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, einen NMR-Probenkopf der eingangs definierten Art mit möglichst einfachen technischen Massnahmen so zu modifizieren, dass die oben aufgezählten Nachteile weitestgehend vermieden werden, wobei der Transport des Probenröhrchens vom Eintritt in den Probenkopf bis in die Messposition derart kontrollierbar sein soll, dass Probenkopf-Komponenten in einem gefährdeten Bereich innerhalb des Probenkopfes vom Probenröhrchen nicht beschädigt werden können.

[0011] Um die Ausfallzeiten insbesondere bei Verwendung eines automatischen Probenröhrchenwechslers möglichst gering zu halten, wird eine sehr hohe Sicherheit bei den einzelnen Vorgängen angestrebt. Eine Berührung des Probenkopfes im gefährdeten Bereich durch das Probenröhrchen soll daher mit Sicherheit vollständig ausgeschlossen werden.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein schnelles Wechseln des Probenröhrchens zu ermöglichen, ohne dadurch eine erheblich verkürzte Lebensdauer des Probenkopfes zu riskieren.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0013] Diese komplexe Aufgabe wird auf ebenso überraschend einfache wie wirkungsvolle Weise dadurch gelöst, dass bei einem gattungsgemässen NMR-Probenkopf mit den eingangs definierten Merkmalen mindestens eine weitere Zentrierungseinrichtung axial oberhalb des NMR-Spulensystems und entweder oberhalb oder unterhalb der ersten Zentrierungseinrichtung angeordnet ist, dass der axiale Abstand der beiden Zentrierungseinrichtungen derart gewählt und die Grösse sowie die geometrische Form der Durchgangsöffnungen in den Zentrierungseinrichtungen derart gestaltet sind, dass die erste Zentrierungseinrichtung im Zusammenwirken mit der weiteren Zentrierungseinrichtung den radialen Bewegungsspielraum des Probenröhrchens relativ zur z-Achse so weit einengt, dass das Probenröhrchen einen vorbestimmten hohlzylindrischen Raumbereich, der sich axial bezüglich der z-Achse im Bereich des NMR-Spulensystems und gegebenenfalls auch oberhalb und/oder unterhalb desselben sowie radial zumindest teilweise innerhalb des NMR-Spulensystems erstreckt (und im Folgenden teilweise auch mit «gefährdeter Bereich» bezeichnet wird), während des gesamten Vorganges des Transportes des Probenröhrchens in seine Messposition im NMR-Probenkopf nicht berühren kann, und dass die weitere Zentrierungseinrichtung mit dem NMR-Probenkopf mechanisch verbunden ist.

[0014] Der erfindungsgemässe NMR-Probenkopf weist ein System von Führungen auf, das mindestens zwei radial wirkende Positionierungen besitzt, die sich zwischen der Einführungsöffnung des NMR-Probenkopfes und dem magnetischen Zentrum befinden, wobei die radial wirkenden Führungen in z-Richtung hinreichend weit auseinanderliegen und den radialen Bewegungsspielraum des Probenröhrchens so weit einengen, dass das Probenröhrchen den gefährdeten Bereich während des gesamten Vorganges des Transportes des Probenröhrchens in die Messposition nicht berühren kann. Die beiden radialen Führungen bewirken auch eine Zentrierung des Probenröhrchens in der Messposition. Die Zentrierung in der Messposition kann noch durch eine weitere radiale Positionierung unterhalb der Spule in ihrer Wirkung ergänzt werden. Diese zusätzliche Führung ist jedoch während des Transports des Probenröhrchens in die Messposition erst am Schluss des Vorganges wirksam. Sie dient also nicht zum Schutze des gefährdeten Bereichs, sondern nur zur Zentrierung in der Messposition.

[0015] Um eine optimale Zentrierung des Probenröhrchens zu erreichen, können die beiden radialen Führungen oberhalb der NMR-Spule mit der Trägervorrichtung der NMR-Spule fest verbunden werden. Dadurch können Toleranzen in der relativen Positionierung von Probenröhrchen und NMR-Spule minimiert werden.

[0016] Das Probenröhrchen wird axial entweder durch einen Anschlag unterhalb der NMR-Spule oder durch Anschlag des Spinners an die Turbine positioniert.

Vorteile gegenüber dem Stand der Technik

[0017] Mit Hilfe des erfindungsgemässen Systems von Führungen wird erreicht, dass das Probenröhrchen während des gesamten Transportvorgangs von ausserhalb des Magneten in den Probenkopf und schlussendlich in die Messposition zu keinem Zeitpunkt den gefährdeten Bereich berühren kann. Damit werden kostspielige und aufwändige Reparaturen dieser sensitiven Komponenten der NMR-Probenköpfe vermieden. Gleichzeitig kann der Innendurchmesser der NMR-Spule hinreichend klein gewählt werden, so dass der Füllfaktor und damit die NMR-Sensitivität optimiert werden können.

[0018] An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass zwar in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung sowie in den Patentansprüchen – der sprachlichen Einfachheit halber – stets von einer «vertikalen z-Achse» sowie von axialen Positionen «oberhalb» beziehungsweise «unterhalb» des NMR-Spulensystems die Rede ist, dass sich jedoch die Vorteile der Erfindung ebenso auch bei NMR-Systemen mit horizontaler oder schräg liegender z-Achse erzielen lassen. Die angegebenen axialen Positionen müssen dann nicht mehr notwendig «oberhalb» beziehungsweise «unterhalb» des NMR-Spulensystems liegen, sondern gegebenenfalls auch «rechts» oder «links» neben demselben. Jedenfalls spielt die Schwerkraft bei der Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung eine untergeordnete Rolle.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung

[0019] Vorteilhaft ist eine Klasse von Ausführungsformen des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, bei der im hohlzylindrischen Raumbereich ein zylindrisches Rohr angeordnet ist, welches das Probenröhrchen in dessen Messposition

umschliesst. Das zylindrische Rohr dient als Halterung für die radial innerste NMR-Spule. Es besteht typischerweise aus einem guten elektrischen Isolator, der niedrige Verluste für hochfrequente Ströme erzeugt (z.B. Glaskeramik, Peek, Quarzglas, Saphir). Um einen möglichst hohen Füllfaktor und damit ein hohes Signal-zu-Rauschverhältnis (= SNR) zu erreichen, wird der Innendurchmesser der NMR-Spule möglichst wenig grösser als der Außendurchmesser des Probenröhrchens gewählt. Daher ist es von Vorteil, wenn das zylindrische Rohr eine möglichst kleine Wandstärke hat. Die Wandstärke beeinflusst jedoch die Festigkeit des zylindrischen Rohrs erheblich, so dass dünne Rohre sehr anfällig gegen Kollisionen mit dem Probenröhrchen sind. Die erfindungsgemässe Anordnung sorgt mit ihren beiden radialen Führungen dafür, dass das Probenröhrchen zu keiner Zeit während des Einführungsvorgangs in die Messposition das zylindrische Rohr berühren kann. Damit ist eine Verletzung des zylindrischen Rohrs ausgeschlossen. Aufwändige und teure Reparaturen des Probenkopfes werden somit vermieden.

[0020] Besonders bevorzugt ist eine Klasse von dazu alternativen Ausführungsformen, bei welchen im hohlzylindrischen Raumbereich die bezüglich der z-Achse radial innerste NMR-Spule des NMR-Spulensystems und/oder eine Trägerstruktur für diese innerste NMR-Spule angeordnet ist/sind. In dieser Anordnung ist der Innendurchmesser der NMR-Spule kleiner als in der mit einem zylindrischen Rohr. Damit sind der Füllfaktor und schlussendlich das SNR höher als im oben beschriebenen Fall. Da die NMR-Spule ein sehr aufwendiges, teures und anfälliges Teil des Probenkopfes darstellt, ist der Schutz dieser Spule vor Kollisionen mit dem Spulenröhrchen vordringlich. Dies wird mithilfe der erfindungsgemässen Führungen erreicht. Denn die radialen Zentrierungseinrichtungen sind so angeordnet, dass eine Berührung des Probenröhrchens mit der innersten NMR-Spule ausgeschlossen wird.

[0021] Bei bevorzugten Weiterbildungen dieser Klasse von Ausführungsformen ist im hohlzylindrischen Raumbereich die Trägerstruktur für die innerste NMR-Spule angeordnet, und die erste Zentrierungseinrichtung erstreckt sich zumindest teilweise radial zwischen der Trägerstruktur und dem Probenröhrchen in dessen Messposition. Durch die Anordnung der ersten Zentrierungseinrichtung innerhalb der Trägerstruktur wird ein sehr enger Innendurchmesser der Zentriereinrichtung erreicht. Je enger der Innendurchmesser der Zentriereinrichtung ist, umso genauer kann das Probenröhrchen radial geführt werden. Zusammen mit der zweiten Zentrierungseinrichtung wird eine äusserst genaue Führung des Probenröhrchens während der Einführung in die Messposition erreicht, was wiederum eine Berührung des Probenröhrchens mit der Trägerstruktur der innersten NMR-Spule verhindert.

[0022] Bevorzugt ist auch eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, die sich dadurch auszeichnet, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung in ihrem Querschnitt geometrisch so gestaltet ist, dass Temperiergas zwischen dem Probenröhrchen in dessen Messposition und den Zentrierungseinrichtungen hindurch strömen kann, und dass die gesamte Verblockung des Temperiergasstroms durch die Zentrierungseinrichtungen in einer Querschnittsebene senkrecht zur z-Achse maximal 70% beträgt. Eine optimale Temperierung des Probenröhrchens erfolgt durch einen Temperiergasstrom, der direkt an der Oberfläche des Probenröhrchens entlang strömt. Dem gegenüber sollte die Zentrierungseinrichtung einen möglichst engen Innendurchmesser aufweisen, um eine optimale Führung zu erreichen. Damit erzeugt die Zentrierungseinrichtung, wenn sie sich mit engem Innendurchmesser nahe am Probenröhrchen befindet, eine Verblockung des Temperiergasstroms. Diese Verblockung sollte nicht zu gross werden, damit der Strömungswiderstand und damit der Druckverlust klein gehalten werden kann.

[0023] Eine Weiterbildung dieser und/oder der vorher beschriebenen Ausführungsform sieht vor, dass die erste Zentrierungseinrichtung eine radial innere Führung, ein vorzugsweise als HF(= Hochfrequenz)-Abschirmung wirkendes zylindrisches Rohr sowie eine obere Anschlagkante zur Anlage auf der oberen Stirnseite eines zylinderförmigen Spulenglasses umfasst. Damit wird eine Doppelfunktion aus HF-Abschirmung und Zentriereinrichtung erreicht, mit dem Vorteil einer Reduktion der Anzahl benötigter Teile, womit Kosten eingespart werden können.

[0024] Weitere vorteilhafte Varianten sehen vor, dass die erste Zentrierungseinrichtung mit mehreren in axialer Richtung längs der z-Achse verlaufenden radialen Aussparungen in einer radial inneren Führung und/oder mit längs der z-Richtung angeordneten Schlitzen versehen ist. Die Aussparungen oder Schlitze lassen den Temperiergasstrom entlang des Probenröhrchens durch die innere Führung hindurch strömen. Sie können so gewählt werden, dass die Verblockung und damit der Strömungswiderstand hinreichend klein wird, was schlussendlich zu einer effizienten Temperierung des Probenröhrchens führt.

[0025] Diese Varianten können auch noch dadurch weitergebildet werden, dass auf Lamellen zwischen den Schlitzen in radialer Richtung erhöhte Nocken vorgesehen sind, welche so dimensioniert sind, dass sich die erste Zentrierungseinrichtung beim Einschleiben in die Trägerstruktur für die bezüglich der z-Achse radial innerste NMR-Spule des NMR-Spulensystems in radialer Richtung verspannt. Damit wird eine enge Verbindung der ersten Zentrierungseinrichtung mit der Trägerstruktur erreicht. Da die Trägerstruktur direkt die Empfangsspule trägt, wird somit eine vorteilhafte Zentrierung des Probenröhrchens relativ zur Empfangsspule vorgenommen. Ausserdem kann durch die radiale Verspannung in der Trägerstruktur eine Verschiebung oder Verdrehung der Zentrierungseinrichtung unter Einwirkung des Temperiergasstroms verhindert werden.

[0026] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes ist dadurch gekennzeichnet, dass eine dritte Zentrierungseinrichtung mit axialem Abstand in z-Richtung oberhalb der ersten Zentrierungseinrichtung und unterhalb der weiteren Zentrierungseinrichtung angeordnet ist. Mit einer dritten Zentrierungseinrichtung kann

das Probenröhrchen während des gesamten Einführungs Vorgangs bis in die Messposition mit äusserst hoher Genauigkeit geführt werden.

[0027] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung axial unterhalb des NMR-Spulensystems angeordnet ist. Diese zusätzliche radial wirkende Zentrierungseinrichtung kommt am Ende des Einführungs Vorgangs des Probenröhrchens in die Messposition zum Tragen. Sie bewirkt, dass das Probenröhrchen in der Messposition sehr gut radial geführt wird.

[0028] Bei weiteren vorteilhaften Ausführungsformen ist mindestens eine Positionierungseinrichtung zur axialen Positionierung des Probenröhrchens vorgesehen, die sich in Betriebsposition entweder unterhalb oder oberhalb des NMR-Spulensystems befinden kann.

[0029] Diese Ausführungsformen können dadurch weitergebildet werden, dass die Positionierungseinrichtung axial unterhalb des NMR-Spulensystems angeordnet ist und ein Anschlagteil umfasst, auf welchem das Probenröhrchen in der Messposition aufsitzt. Die radialen Zentrierungseinrichtungen müssen durch eine axiale Zentrierung ergänzt werden, welche entweder über ein Anschlagen des Spinners in der Turbine oder durch eine axiale Zentrierung unterhalb der NMR-Spule erfolgt. Mit Hilfe der axialen Zentrierung kann aufgrund der räumlichen Nähe zur NMR-Spule eine sehr genaue Positionierung des Probenröhrchens gegenüber dem magnetischen Zentrum der NMR-Spule in Z-Richtung erreicht werden. Dies ist wichtig, damit das magnetische Feld der NMR-Spule mit dem relevanten Bereich des Probenröhrchens übereinstimmt, wobei der relevante Bereich derjenige ist, in dem die NMR-Signale aufgenommen werden. Er wird als «aktives Probenvolumen» bezeichnet.

[0030] Vorteilhaft sind auch Ausführungsformen des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, bei denen die erste Zentrierungseinrichtung und die weitere Zentrierungseinrichtung sowie gegebenenfalls eine axial unterhalb des NMR-Spulensystems angeordnete Zentrierungseinrichtung mechanisch starr miteinander verbunden sind, insbesondere über Verbindungsstücke und/oder mittels Befestigung an einer Trägerstruktur für das NMR-Spulensystem. Mit Hilfe der starren Verbindung können die Toleranzen zwischen den einzelnen Teilen, nämlich der Trägerstruktur, der Empfangsspule und der Zentrierungseinrichtungen, gut kontrolliert werden. Damit kann eine sehr gute Zentrierung des Probenröhrchens relativ zur Empfangsspule erreicht werden.

[0031] Eine weitere bevorzugte Klasse von Ausführungsformen der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die erste Zentrierungseinrichtung und/oder die weitere Zentrierungseinrichtung eine trichterförmige Durchgangsöffnung zur Aufnahme des Probenröhrchens aufweist. Die Trichterform ermöglicht eine gute Führung des Probenröhrchens beim anfänglichen Eintritt in die jeweiligen Zentrierungseinrichtungen.

[0032] In der Praxis bewähren sich besonders Ausführungsformen des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, bei denen der axiale Abstand zwischen der ersten Zentrierungseinrichtung und der bezüglich der z-Achse radial innersten NMR-Spule des NMR-Spulensystems kleiner ist als der doppelte radiale Durchmesser des Probenröhrchens. Je kleiner der Abstand zwischen der ersten Zentrierungseinrichtung und der NMR-Spule ist, umso genauer kann das Probenröhrchen in radialer Richtung geführt werden.

[0033] Besonders vorteilhaft ist auch eine Klasse von Ausführungsformen der Erfindung, die sich dadurch auszeichnen, dass sich genau eine erste Zentrierungseinrichtung und genau eine weitere Zentrierungseinrichtung axial oberhalb des NMR-Spulensystems befinden, wobei die Bereiche der Zentrierungseinrichtungen von welchen das Probenröhrchen effektiv geführt wird in z-Richtung jeweils eine axiale Ausdehnung von $0.05D$ bis $0.6D$ aufweisen, wobei D den radialen Durchmesser des Probenröhrchens bezeichnet. Der Bereich, in welchem sich das Ende des Probenröhrchens während des Transportvorganges aus der Sollposition bewegen kann, wird vom axialen Abstand der beiden Zentrierungseinrichtungen und deren Genauigkeit bestimmt, jedoch nicht von der Länge der Führung einer einzelnen Zentrierungseinrichtung. Es ist deshalb von Vorteil, die axiale Ausdehnung dieser Führungen klein zu halten, um beispielsweise den Widerstand für das zwischen Zentrierungseinrichtung und Probenröhrchen fließende Temperiergas zu reduzieren.

[0034] Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems angeordneten Zentrierungseinrichtungen aus einem Material gefertigt, welches eine Härte aufweist, die wesentlich kleiner ist als die Härte der Materialien, aus welchen das Probenröhrchen gefertigt ist, insbesondere kleiner als die Härte von Borosilikatglas oder Quarzglas. Da das Probenröhrchen während der Einführung in die Messposition mit den Führungseinrichtungen in Kontakt kommt, ist ein weiches Material als das Probenröhrchen-Material anzustreben. Dies verhindert, dass das Probenröhrchen beim Anschlag an die Führungseinrichtungen beschädigt wird. Da das Probenröhrchen beim Einführen in die Messposition eine axiale Bewegung entlang der Zentrierungseinrichtung ausführt, besteht zudem die Gefahr der Bildung von Kratzern am Probenröhrchen. Diese Gefahr wird durch die Wahl eines Materials mit einer geringeren Härte als derjenigen des Probenröhrchens vermieden.

[0035] Vorteilhaft sind auch Ausführungsformen, bei denen mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems angeordneten Zentrierungseinrichtungen aus einem Material besteht, dessen Oberfläche eine Leitfähigkeit $>10^7$ S/m aufweist. Diese hohe Leitfähigkeit der Zentrierungseinrichtung erlaubt es, dass die Zentrierungseinrichtung auch zur HF-Abschirmung genutzt werden kann. Die HF-Abschirmung ist wichtig, um die magnetischen Felder der NMR-Spule zu führen und in Z-Richtung zu begrenzen. Die Doppelfunktion von der erfindungsgemässen Komponente führt zu signifikanten Einsparungen bei den Produktionskosten der Probenköpfe.

[0036] Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, bei welcher mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems angeordneten Zentrierungseinrichtungen eine axiale Länge von mindestens einem radialen Durchmesser D des Probenröhrchens aufweist und in einem axialen Abstand zu der bezüglich der z-Achse radial innersten NMR-Spule des NMR-Spulensystems positioniert ist, der kleiner ist als der radiale Spulendurchmesser der innersten NMR-Spule. Der axiale Abstand der Positionierungseinrichtung zur radial innersten NMR-Spule wird hierbei möglichst klein gehalten, um ein gute radiale Führung des Probenröhrchens zu erreichen.

[0037] Vorteilhafte Weiterbildungen dieser beiden oben genannten Ausführungsformen zeichnen sich dadurch aus, dass die Zentrierungseinrichtungen mit einem HF-Abschirmrohr des NMR-Probenkopfes HF-mässig elektrisch kontaktiert sind. Die Kontaktierung mit der elektrisch leitenden Zentrierungseinrichtung mit der Probenkopfmass, die durch das Abschirmrohr gebildet wird, erlaubt eine verbesserte Schirmung des Probenkopfes gegen von aussen eindringende HF-Störsignale.

[0038] Alternativ oder ergänzend können bei anderen Weiterbildungen die Zentrierungseinrichtungen derart geformt sein, dass innerhalb der Zentrierungseinrichtungen kein Pfad existiert, welcher das Probenröhrchen in dessen Messposition umschliesst. Diese Weiterbildung kann beispielsweise durch eine hohlzylindrische Struktur mit einem Schlitz in axialer Richtung entlang der Mantellinie gebildet werden. Häufig werden bei NMR-Experimenten Gradientenfelder über dem aktiven Volumen angelegt. Es handelt sich dabei um variable, häufig in z-Richtung inhomogene Magnetfelder, welche dem statischen B_0 -Feld überlagert werden. In leitenden Strukturen werden durch diese Gradientenfelder unerwünschte Ströme induziert. Indem nun senkrecht zu diesen Gradientenfeldern stehende Leiterschleifen verhindert werden, wird auch ein Grossteil dieser Ströme unterdrückt.

[0039] Bevorzugt sind auch Ausführungsformen des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes, bei welchen mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems angeordneten Zentrierungseinrichtungen aus einem Material besteht, welches eine elektrische Leitfähigkeit $< 10^{-8}$ S/m aufweist. Es ist von Vorteil, wenn die erste Zentrierungseinrichtung aus demselben Isolationsmaterial wie die Trägerstruktur für die NMR-Spulen ist. Dann können die Zentrierungseinrichtung und die Trägerstruktur in einem Arbeitsschritt gefertigt werden, was zu einer signifikanten Kosteneinsparung führt. Diese Art der Konstruktion ist vor allem dann von Vorteil, wenn keine HF-Abschirmung in der Nähe der radial innersten NMR-Spule vorgesehen ist.

[0040] Ebenso sind Ausführungsformen der Erfindung vorteilhaft, bei welchen mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems angeordneten Zentrierungseinrichtungen aus einem Material besteht, welches eine magnetische Suszeptibilität mit Betrag < 1.0 ppm aufweist. Für die NMR-Spektroskopie sind lokale Verzerrungen des Magnetfeldes in der Grössenordnung des millionsten Teils (1 ppm) der Magnetfeldstärke bereits störend und können möglicherweise nicht mehr durch Shimmen auf ein akzeptables Mass verringert werden. Für die Verzerrung des Magnetfeldes sind die Suszeptibilität der verwendeten Materialien, der Abstand zum aktiven Volumen sowie die Geometrie der Bauteile massgebend. Da sich die Zentrierungseinrichtungen in der Nähe der NMR-Empfangsspule befinden, beeinflussen die Suszeptibilitätswerte direkt die Qualität der NMR-Signale. Je grösser die Beträge der Suszeptibilitätswerte sind, umso stärker werden die NMR-Signale gestört. Daher werden kleine Suszeptibilitätswerte der Zentrierungseinrichtungen bevorzugt. Eine weitere spezielle Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfes schliesslich ist dadurch gekennzeichnet, dass das Probenröhrchen umströmende Temperiergas bei mindestens einer der Zentrierungseinrichtungen nicht zwischen der Zentrierungseinrichtung und dem Probenröhrchen strömt, sondern durch radial von der z-Achse weg versetzte Ablufflöcher geleitet wird. Es ist z.B. von Vorteil, den Temperiergasstrom durch die erste axial zur innersten NMR-Spule nächste Zentrierungseinrichtung zu führen, da diese Zentrierungseinrichtung in der Regel im Bereich liegt, in dem das Probenröhrchen mit einer Probenflüssigkeit gefüllt ist. Die zweite weiter von der innersten NMR-Spule entfernte Zentrierungseinrichtung liegt i.d.R. in dem Bereich, in dem das Probenröhrchen mit einem Gas gefüllt ist. In diesem Bereich findet ein kleinerer Wärmetransport vom Temperiergasstrom zur Probe statt. Daher ist in diesem Bereich kein an dem Probenröhrchen anliegender Temperiergasstrom nötig.

[0041] In den Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt auch eine NMR-Messanordnung mit einem erfindungsgemässen NMR-Probenkopf der oben beschriebenen Art, die auch ein NMR-Magnetsystem, ein Shimsystem, eine Turbine sowie eine Vorrichtung zum Transport eines Probenröhrchens von ausserhalb des NMR-Magnetsystems bis in die Messposition des Probenröhrchens im NMR-Probenkopf umfasst. Die erfindungsgemässen Zentrierungseinrichtungen kommen insbesondere im Gesamtsystem von Probenkopf, NMR-Magnet und Transportvorrichtung zum Tragen, da diese Kombination automatische Wechsel der Probenröhrchen erlaubt, die z.B. bei Hochdurchsatz-NMR-Anwendungen sehr wichtig sind. Die erfindungsgemässe Anordnung leistet für diese Anwendungen einen wichtigen Beitrag, da sie eine Beschädigung des Probenkopfes beim Einführen des Probenröhrchens verhindert.

[0042] Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und der Zeichnung. Ebenso können die vorstehend genannten und die noch weiter ausgeführten Merkmale erfindungsgemäss jeweils einzeln für sich oder zu mehreren in beliebigen Kombinationen Verwendung finden. Die gezeigten und beschriebenen Ausführungsformen sind nicht als abschliessende Aufzählung zu verstehen, sondern haben vielmehr beispielhaften Charakter für die Schilderung der Erfindung.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung und Zeichnung

[0043] Die Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1a eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Zentrierungseinrichtung zur Führung des NMR-Probenröhrchens im NMR-Probenkopf in schematischem Vertikalschnitt;
- Fig. 1b die Einführung des NMR-Probenröhrchens in den NMR-Probenkopf mit erfindungsgemässer Zentrierungseinrichtung nach Fig. 1a;
- Fig. 2a eine schematische Vertikalschnittdarstellung einer Positionierung des NMR-Probenröhrchens in einem NMR-Probenkopf nach dem Stand der Technik;
- Fig. 2b die Einführung des MMR-Probenröhrchens in den NMR-Probenkopf nach dem Stand der Technik gemäss Fig. 2a in schematischem Vertikalschnitt;
- Fig. 3 eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfs, bei der das Probenröhrchen axial durch einen Anschlag und radial durch eine weitere sich axial unterhalb des NMR-Spulensystem befindende Zentrierungseinrichtung geführt wird;
- Fig. 4 eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfs, bei der das Probenröhrchen radial durch drei Zentrierungseinrichtungen oberhalb des NMR-Spulensystems geführt wird;
- Fig. 5 eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfs, bei der die oberen Zentrierungseinrichtungen über Verbindungsstücke starr miteinander verbunden sind;
- Fig.6 eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfs, bei der die oberen Zentrierungseinrichtungen und die untere Zentrierungseinrichtung über Verbindungsstücke starr miteinander verbunden sind;
- Fig. 7 eine Ausführungsform des erfindungsgemässen NMR-Probenkopfs, bei der die Zentrierungseinrichtungen so gestaltet sind, dass Temperiergas zwischen dem Probenröhrchen und den Zentrierungseinrichtungen hindurch strömen kann;
- Fig. 8 eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Zentrierungseinrichtung, bei der die der NMR-Spule am nächsten liegende Zentrierungseinrichtung oberhalb der NMR-Spule in eine HF-Abschirmung integriert ist;
- Fig. 9 einen schematischen Querschnitt durch eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Führung in einer Ebene senkrecht zur z-Achse mit einem für den Durchstrom vom Temperiergas geeigneter geometrischer Formgebung mit mehreren in axialer Richtung längs der z-Achse verlaufenden radialen Aussparungen in einer radial inneren Zentrierungseinrichtung;
- Fig. 10a eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Zentrierungseinrichtung mit längs der z-Richtung angeordneten Schlitzten und auf Lamellen zwischen den Schlitzten in radialer Richtung angeordneten erhöhten Nocken zur Klemmung auf der Spulenträgerstruktur;
- Fig. 10b einen schematischen Vertikalschnitt durch eine Hälfte der Ausführungsform nach Fig. 10a bei der Einführung der Zentrierungseinrichtung auf die Spulenträgerstruktur;
- Fig. 10c wie Fig. 10b, aber mit der Führung in ihrer Endposition auf der Spulenträgerstruktur; und
- Fig. 11 den Bereich einer Zentrierungseinrichtung, welcher das Probenröhrchen in der Messposition berühren kann.

[0044] Die Erfindung befasst sich mit dem beschädigungsfreien Einführen von NMR-Probenröhrchen in ihre Messposition in einem NMR-Probenkopf.

[0045] Die am meisten verwendeten Probenröhrchen in der NMR sind aus Borosilikat (Glas) gefertigt, rund zylindrisch ausgebildet und haben einen Aussendurchmesser von 5 mm sowie eine gesamte Länge von rund 7 Inch (ca. 18 cm). Das aktive Volumen, aus dem die NMR-Messinformationen gewonnen werden, befindet sich im unteren Drittel des Röhrchens und erstreckt sich üblicherweise über rund 25 mm Länge des Probenröhrchens. Das aktive Volumen ist von NMR-Spulen (genauer: HF-Spulen) umgeben, welche die Atome in dieser Region über ein zum Hauptfeld (B0-Feld) orthogonal stehendes Anregungsfeld (B1-Feld) anregen. Im aktiven Volumen geben die angeregten Atome ein schwaches magnetisches Wechselfeld ab, das wieder von entsprechenden NMR-Spulen empfangen wird.

[0046] Die innerste NMR-Spule hat einen Innendurchmesser, der möglichst wenig grösser als der Aussendurchmesser der Messprobe ist, da der Füllfaktor und damit die Empfindlichkeit der NMR-Spule vom Innendurchmesser abhängt. Die

Empfindlichkeit fällt mit steigendem Innendurchmesser ab. In der Messposition ist das Probenröhrchen von einem gefährdeten Bereich umgeben, dieser kann durch die Spule selber oder durch ein Trägerrohr, das die Spule trägt, gebildet werden.

[0047] Es sind auch NMR-Röhrchen mit weiteren Aussendurchmessern wie 1 mm, 1.7 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm und 20 mm in Gebrauch. Diese haben zu den Röhrchen mit 5 mm Aussendurchmesser unterschiedliche aktive Volumina. Neben der rund zylindrischen Form sind auch andere Querschnitte (z.B. elliptische, rechteckig, einseitig abgeflacht) gebräuchlich. Das Ende des Probenröhrchens, das zuerst in den Probenkopf eingeführt wird, weist üblicherweise eine Verwindung auf.

[0048] Das Probenröhrchen befindet sich typischerweise in einem Spinner. Es kann entweder fest mit dem Spinner verbunden sein oder sich lose im Spinner befinden. Das Probenröhrchen wird mit Hilfe eines Transportsystems von ausserhalb des Magneten in die Messposition im Probenkopf transportiert. Wenn sich das Probenröhrchen in der Messposition befindet, dann befindet sich der Spinner innerhalb der Turbine. Die Turbine ermöglicht eine Rotation des Probenröhrchens.

[0049] Im Stand der Technik ist der Transport des Probenröhrchens in die Messposition nicht zu jedem Zeitpunkt vollständig kontrolliert. Dies kann dazu führen, dass Komponenten im gefährdeten Bereich, der das Probenröhrchen in der Messposition umgibt, beim Einfügen des Probenröhrchens in den Probenkopf beschädigt werden. Dies zieht aufwendige und kostspielige Reparaturen nach sich.

[0050] Die Erfindung löst dieses Problem, indem das Probenröhrchen während des gesamten Transportvorgangs von ausserhalb des Probenkopfes bis in die Messposition so kontrolliert wird, dass der gefährdete Bereich nie vom Probenröhrchen berührt werden kann.

[0051] Die Erfindung ist dadurch charakterisiert, dass sich mindestens zwei radial wirkende Führungen oberhalb der NMR-Spulen befinden. Die radialen Führungen sind hinreichend weit in z-Richtung voneinander entfernt, so dass das Probenröhrchen den gefährdeten Bereich nicht berühren kann.

[0052] Fig. 1a veranschaulicht schematisch eine Ausführungsform des NMR-Probenkopfes gemäss der vorliegenden Erfindung, wie er unten im Detail beschrieben ist, mit einer Vorrichtung zur Führung des Probenröhrchens.

[0053] Das Probenröhrchen 4 wird von einem Spinner 2 aufgenommen, der mit schräger Aussenkante in einer Turbine 1 aufliegt. Das Probenröhrchen 4 befindet sich in seiner Messposition in einem NMR-Probenkopf 3. Es wird radial von einem vorbestimmten hohlzylindrischen Raumbereich 7 (im Folgenden auch «gefährdeter Bereich» genannt) umgeben, welcher mit Hilfe der Erfindung vor einer Kollision mit dem Probenröhrchen 4 und dadurch hervorgerufene Beschädigungen geschützt werden soll. Wenn sich, wie in Fig. 1a dargestellt, das Probenröhrchen 4 in seiner Messposition befindet, dann zentriert das System aus radialen Führungen mit Zentrierungseinrichtungen 5 und 6, die in z-Richtung oberhalb eines NMR-Spulensystems 9 angeordnet sind, das Probenröhrchen 4.

[0054] Fig. 1b zeigt, wie das Probenröhrchen 4 in der erfindungsgemässen Anordnung in den Probenkopf eingeführt wird. Das System aus radialen Führungen 5, 6 bewirkt, dass das Probenröhrchen 4 beim Einführen den gefährdeten Bereich 7 nicht berühren kann.

[0055] Fig. 2a zeigt den Stand der Technik, wobei das Probenröhrchen 4 durch die obere Zentrierung 5 und die untere Zentrierung 8 in der Messposition radial zentriert wird. Die Zentrierung 8 wirkt allerdings erst, wenn sich das Probenröhrchen 4 bereits in der Messposition befindet. Die axiale Positionierung erfolgt durch Anschlagen des Spinners 2 an die Turbine 1, wobei ein axial unterhalb des Probenröhrchens 4 angeordnetes Anschlagteil 11 eine zusätzliche Sicherheit für dessen axialen Anschlag in seiner Messposition gewährt, falls kein Spinner 2 vorhanden ist.

[0056] Fig. 2b zeigt, wie beim Stand der Technik das Probenröhrchen 4 in den Probenkopf eingeführt wird. Hierbei kann das Probenröhrchen 4 durch Verkantung gegenüber der z-Achse Probenkopf-Komponenten im gefährdeten Bereich 7 beschädigen.

[0057] Fig. 3 zeigt, wie ein Probenröhrchen 4 ohne Spinner in der erfindungsgemässen Anordnung radial durch die Führungen 5, 6 sowie zusätzlich durch die Zentrierung 8 geführt wird. Die axiale Führung erfolgt hierbei nicht durch die Turbine, sondern nur durch die axialen Anschlag 11.

[0058] Fig. 4 zeigt ein erfindungsgemässes System von drei radial wirkenden Führungen 5, 5a, 6, die sich sämtlich oberhalb des gefährdeten Bereichs 7 befinden. Diese Anordnung ist von Vorteil, wenn die Entfernung zwischen der oberen Öffnung des Probenkopfes 4 und der NMR-Spule relativ gross ist.

[0059] In Fig. 5 sind die oberen radialen Führungen 5 und 6 fest miteinander verbunden. Dies erfolgt durch ein Verbindungsstück 12. Zusätzlich ist der gefährdete Bereich 7, der z.B. aus einem NMR-Spulenträgerglas bestehen kann, über ein weiteres Verbindungsstück 13 fest mit dem Verbindungsstück 12 verbunden. Die Verbindungsstücke 12 und 13 können aus einem Teil gefertigt sein. Durch das Verbinden dieser Teile wird der Einfluss von Bauteiltoleranzen minimiert. Es ist auch möglich, dass eine Führung fix mit einem NMR-Spulenträgerglas verbunden ist, wodurch das weitere Verbindungsstück 13 entfallen kann.

[0060] In Fig. 6 ist auch die untere Zentrierung 8 über ein längeres Verbindungsstück 14 axial mit den oberen Führungen 5, 6 fest verbunden. Auch hier ist eine feste radiale Verbindung 15 mit dem Spulenträgerglas oder der NMR-Spule möglich.

[0061] Fig. 7 zeigt, wie ein Probenemperiergasstrom am Probenröhrchen 4 vorbei durch die erste Zentrierungseinrichtung 5´ sowie durch die weitere Zentriereinrichtung 6´ strömt. Die obere Zentrierungseinrichtung 6´ muss in diesem Fall so beschaffen sein, dass sie den Strömungswiderstand für den Temperiergasstrom nicht ungewollt erhöht. Die Temperierung von Probenröhrchen 4 wird z.B. in Referenz [4] und in darin zitierten Druckschriften allgemein beschrieben.

[0062] In Fig. 8 wird eine erste Zentrierungseinrichtung 5´´ mit radial innerer Führung 16 direkt am unteren Ende einer HF-Abschirmung 18 gebildet. Diese befindet sich auf der Innenseite eines Spulenglases 17, das die NMR-Spule 9´ trägt. Eine obere Kante 19 verhindert ein Verrutschen der HF-Abschirmung 18. In dieser Anordnung ist eine radiale Führung fest mit dem Spulenglas 17 verbunden.

[0063] Fig. 9 zeigt einen Querschnitt durch das Probenröhrchen 4 senkrecht zur z-Achse. Das Probenröhrchen 4 wird durch die Führung 16´ in radialer Richtung geführt. Die Führung 16´ hat periodische Aussparungen in Umfangsrichtung, durch die der Temperiergasstrom fließen kann. Das Probenröhrchen 4 wird nur an den auf dem innersten Radius liegenden Punkten radial geführt. Die Aussparungen der Zentrierungseinrichtung 16´ sind so gewählt, dass die Verblockung der Strömung möglichst klein ist.

[0064] Die HF-Abschirmung mit erster Zentrierungseinrichtung 5´´´ gemäss Fig. 10a ist mit Nocken 20 und Schlitzen 21 versehen. Die Nocken 20 sind etwas erhaben, d.h. sie stehen von der HF-Abschirmung 18 nach aussen ab.

[0065] Wenn diese HF-Abschirmung 18 der ersten Zentrierungseinrichtung 5´´´ in das Spulenglas 17 gebracht wird, wie in den Fig. 10b und 10c dargestellt, dann werden die Nocken 20 radial nach innen gedrückt. Dies ist aufgrund der Schlitze 21 problemlos möglich. Die Dicke der Nocken 20 und die Länge und Breite der Schlitze 21 kann so gewählt werden, dass die HF-Abschirmung 18 gut in das Spulenglas 17 eingeführt werden kann und gleichzeitig hinreichend fest sitzt. Bei den Schlitzen 21 ist zu beachten, dass sie nicht zu gross gewählt werden, da sonst die Abschirmwirkung der HF-Abschirmung 18 beeinträchtigt wird.

[0066] Fig. 10c zeigt die HF-Abschirmung 18 der ersten Zentrierungseinrichtung 5´´´ mit Nocken 20 in der Endposition auf dem Spulenträgerglas 17.

[0067] Fig. 11 schliesslich zeigt den Bereich 22 einer Zentrierungseinrichtung 5´´´´, welcher das Probenröhrchen 4 in der Messposition berühren kann. Dieser Bereich 22 hat die axiale Länge b.

Bezugszeichenliste

[0068]

- | | |
|---------------------------|--|
| (1) | Turbine |
| (2) | Spinner |
| (3) | NMR-Probenkopf mit Aussendurchmesser D |
| (4) | Probenröhrchen |
| (5; 5´; 5´´; 5´´´; 5´´´´) | erste Zentrierungseinrichtung, axial oberhalb des NMR- Spulensystems |
| (6; 6´) | weitere Zentrierungseinrichtung, axial oberhalb des NMR-Spulensystems sowie mit axialem Abstand d zur ersten Zentrierungseinrichtung |
| (5a) | dritte Zentrierungseinrichtung, mit axialen Abständen zwischen der ersten und der weiteren Zentrierungseinrichtung |
| (7) | vorbestimmter hohlzylindrischer («gefährdeter») Raumbereich |
| (8) | zusätzliche Zentrierungseinrichtung, axial unterhalb des NMR-Spulensystems |
| (9; 9´) | NMR-Spulensystem |
| (11) | Anschlagteil für das Probenröhrchen in dessen Betriebsposition |
| (12, 13; 14, 15) | Verbindungsstücke |
| (16; 16´) | radial innere Führung |
| (17) | zylinderförmiges Spulenträgerglas |
| (18) | zylindrisches Rohr, vorzugsweise als HF-Abschirmung wirkend |
| (19) | obere Anschlagkante |

CH 708 241 B1

- (20) Nocken, in radialer Richtung erhöht
- (21) Schlitze, längs der der z-Richtung angeordnet
- (22) Bereich einer Führungseinrichtung, der Probenröhrchen in der Messposition berühren kann
- (d) axialer Abstand zwischen erster und weiterer Zentrierungseinrichtung
- (b) axiale Länge des Bereichs 22

Referenzliste

[0069]

- [1] M. Warden, R. Seydoux, D. Marek:
US 6 563 317 B2; EP 1 239 296 B1; DE 10 111 672 C2
- [2] D. Marek:
US 6 466 019 B2; EP 1 124 137 B1; DE 10 006 324 C1
- [3] K. Nagao; K. Nakagawa: US-A 3525928
- [4] B. Grossniklaus, F. Raffa, M. Mayer, D. Wilhelm:
US 2011/0 284 192 A1; EP 2 388 609 A1; DE 10 2010 029 080 B4

Patentansprüche

1. NMR-Probenkopf (3) mit einem um eine vertikale z-Achse angeordneten NMR-Spulensystem (9; 9') und einer Vorrichtung zur radialen Zentrierung eines mit einer Messsubstanz gefüllten, einseitig geschlossenen länglichen Probenröhrchens (4) relativ zur z-Achse, wobei das NMR-Spulensystem (9; 9') relativ zum NMR-Probenkopf (3) radial bezüglich der z-Achse fixiert ist, wobei mindestens zwei in axialer Richtung der z-Achse voneinander beabstandete Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5a; 6; 6'; 8) mit Durchgangsöffnungen für das Probenröhrchen (4) zur ausschliesslich radialen Zentrierung des Probenröhrchens (4) vorgesehen sind, von denen mindestens eine erste Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') in z-Richtung oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordnet ist, und wobei sämtliche Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) radial bezüglich der z-Achse fixiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine weitere Zentrierungseinrichtung (6; 6') axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') sowie mit axialem Abstand (d) bezüglich der z-Achse zur ersten Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') angeordnet ist, dass der axiale Abstand (d) derart gewählt und die Grösse sowie die geometrische Form der Durchgangsöffnungen in den Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') derart gestaltet sind, dass die erste Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') im Zusammenwirken mit der weiteren Zentrierungseinrichtung (6; 6') den radialen Bewegungsspielraum des Probenröhrchens (4) relativ zur z-Achse so weit einengt, dass das Probenröhrchen (4) einen vorbestimmten hohlzylindrischen Raumbereich (7), der sich axial bezüglich der z-Achse im Bereich des NMR-Spulensystems (9; 9') und auch oberhalb und/oder unterhalb desselben sowie radial zumindest teilweise innerhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') erstreckt, während des gesamten Vorganges des Transportes des Probenröhrchens (4) in seine Messposition im NMR-Probenkopf (3) nicht berühren kann, und dass die weitere Zentrierungseinrichtung (6; 6') im NMR-Probenkopf mit dem NMR-Probenkopf (3) mechanisch verbunden ist.
2. NMR-Probenkopf nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im hohlzylindrischen Raumbereich (7) ein zylindrisches Rohr angeordnet ist, welches das Probenröhrchen (4) in dessen Messposition umschliesst.
3. NMR-Probenkopf nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im hohlzylindrischen Raumbereich (7) die bezüglich der z-Achse radial innerste NMR-Spule des NMR-Spulensystems (9; 9') und/oder eine Trägerstruktur für diese innerste NMR-Spule angeordnet ist/sind.
4. NMR-Probenkopf nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass im hohlzylindrischen Raumbereich (7) die Trägerstruktur für die innerste NMR-Spule angeordnet ist, und dass sich die erste Zentrierungseinrichtung (5''; 5''') zumindest teilweise radial zwischen der Trägerstruktur und dem Probenröhrchen (4) in dessen Messposition erstreckt.
5. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) in ihrem Querschnitt geometrisch so gestaltet ist, dass Temperiergas zwischen dem Probenröhrchen (4) in dessen Messposition und den Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) hindurch strömen kann, und dass die gesamte Verblockung des Temperiergasstroms durch die Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) in einer Querschnittsebene senkrecht zur z-Achse maximal 70% beträgt.

6. NMR-Probenkopf nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zentrierungseinrichtung (5''; 5''') eine radial innere Führung (16; 16'), ein vorzugsweise als Hochfrequenz-Abschirmung wirkendes zylindrisches Rohr (18) sowie eine obere Anschlagkante (19) zur Anlage auf der oberen Stirnseite eines zylinderförmigen Spulenglases (17) umfasst.
7. NMR-Probenkopf nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zentrierungseinrichtung (5''; 5''') mit mehreren in axialer Richtung längs der z-Achse verlaufenden radialen Aussparungen in einer radial inneren Führung (16') und/oder mit längs der z-Richtung angeordneten Schlitzen (21) versehen ist.
8. NMR-Probenkopf nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf Lamellen zwischen den Schlitzen (21) in radialer Richtung erhöhte Nocken (20) vorgesehen sind, welche so dimensioniert sind, dass sich die erste Zentrierungseinrichtung (5''') beim Einschieben in die Trägerstruktur für die bezüglich der z-Achse radial innerste NMR-Spule des NMR-Spulensystems (9; 9') in radialer Richtung verspannt.
9. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine dritte Zentrierungseinrichtung (5a) mit axialem Abstand in z-Richtung oberhalb der ersten Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') und unterhalb der weiteren Zentrierungseinrichtung (6; 6') angeordnet ist.
10. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung (8) axial unterhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordnet ist.
11. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Positionierungseinrichtung zur axialen Positionierung des Probenröhrchens (4) vorgesehen ist, die sich in der Messposition entweder unterhalb oder oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') befinden kann.
12. NMR-Probenkopf nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Positionierungseinrichtung axial unterhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordnet ist und ein Anschlagteil (11) umfasst, auf welchem das Probenröhrchen (4) in dessen Betriebsposition aufsitzt.
13. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') und die weitere Zentrierungseinrichtung (6; 6') sowie gegebenenfalls eine dritte Zentrierungseinrichtung (5a) und/oder eine axial unterhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordnete Zentrierungseinrichtung (8) mechanisch starr miteinander verbunden sind, insbesondere über Verbindungsstücke (12, 13; 14, 15) und/oder mittels Befestigung an einer Trägerstruktur für das NMR-Spulensystem (9; 9').
14. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') und/oder die weitere Zentrierungseinrichtung (6; 6') sowie gegebenenfalls eine dritte Zentrierungseinrichtung (5a) eine trichterförmige Durchgangsöffnung zur Aufnahme des Probenröhrchens (4) aufweisen.
15. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der axiale Abstand zwischen der ersten Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5''') und der bezüglich der z-Achse radial innersten NMR-Spule des NMR-Spulensystems (9; 9') kleiner ist als der doppelte radiale Durchmesser des Probenröhrchens (4).
16. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') so ausgestaltet ist, dass derjenige Bereich (22) der Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'), welcher das Probenröhrchen (4) in Messposition berühren kann, eine axiale Ausdehnung (b) von 0.05 bis 0.6 Durchmesser D des Probenröhrchens (4) aufweist.
17. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') aus einem Material besteht, welches eine Härte aufweist, die kleiner ist als die Härte der Materialien, aus welchen das Probenröhrchen (4) gefertigt ist, insbesondere kleiner als die Härte von Borosilikatglas oder Quarzglas.
18. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') aus einem Material besteht, dessen Oberfläche eine Leitfähigkeit $> 10^7$ S/m aufweist.
19. NMR-Probenkopf nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') eine axiale Länge von mindestens einem radialen Durchmesser D des Probenröhrchens (4) aufweist und in einem axialen Abstand zu der bezüglich der z-Achse radial innersten NMR-Spule des NMR-Spulensystems (9; 9') positioniert ist, der kleiner ist als der radiale Spulendurchmesser der innersten NMR-Spule.
20. NMR-Probenkopf nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) mit einem HF-Abschirmrohr des NMR-Probenkopfes (3) HF-mässig elektrisch kontaktiert ist.
21. NMR-Probenkopf nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) derart geformt ist, dass innerhalb der Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) kein Pfad existiert, welcher das Probenröhrchen (4) in dessen Messposition umschliesst.

CH 708 241 B1

22. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5a; 6; 6') aus einem Material besteht, welches eine elektrische Leitfähigkeit $< 10^{-8}$ S/m aufweist.
23. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der axial oberhalb des NMR-Spulensystems (9; 9') angeordneten Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6') aus einem Material besteht, welches betragsmässig eine magnetische Suszeptibilität < 1.0 ppm aufweist.
24. NMR-Probenkopf nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Probenröhrchen (4) umströmende Temperiergas bei mindestens einer der Zentrierungseinrichtungen (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) nicht zwischen der Zentrierungseinrichtung (5; 5'; 5''; 5'''; 5''''; 5a; 6; 6'; 8) und dem Probenröhrchen (4) strömt, sondern durch radial von der z-Achse weg versetzte Abluftlöcher geleitet wird.
25. NMR-Messanordnung mit einem NMR-Probenkopf (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem NMR-Magnetsystem, einem Shimsystem, einer Turbine sowie einer Vorrichtung zum Transport eines Probenröhrchens (4) von ausserhalb des NMR-Magnetsystems bis in die Messposition des Probenröhrchens (4) im NMR-Probenkopf (3).

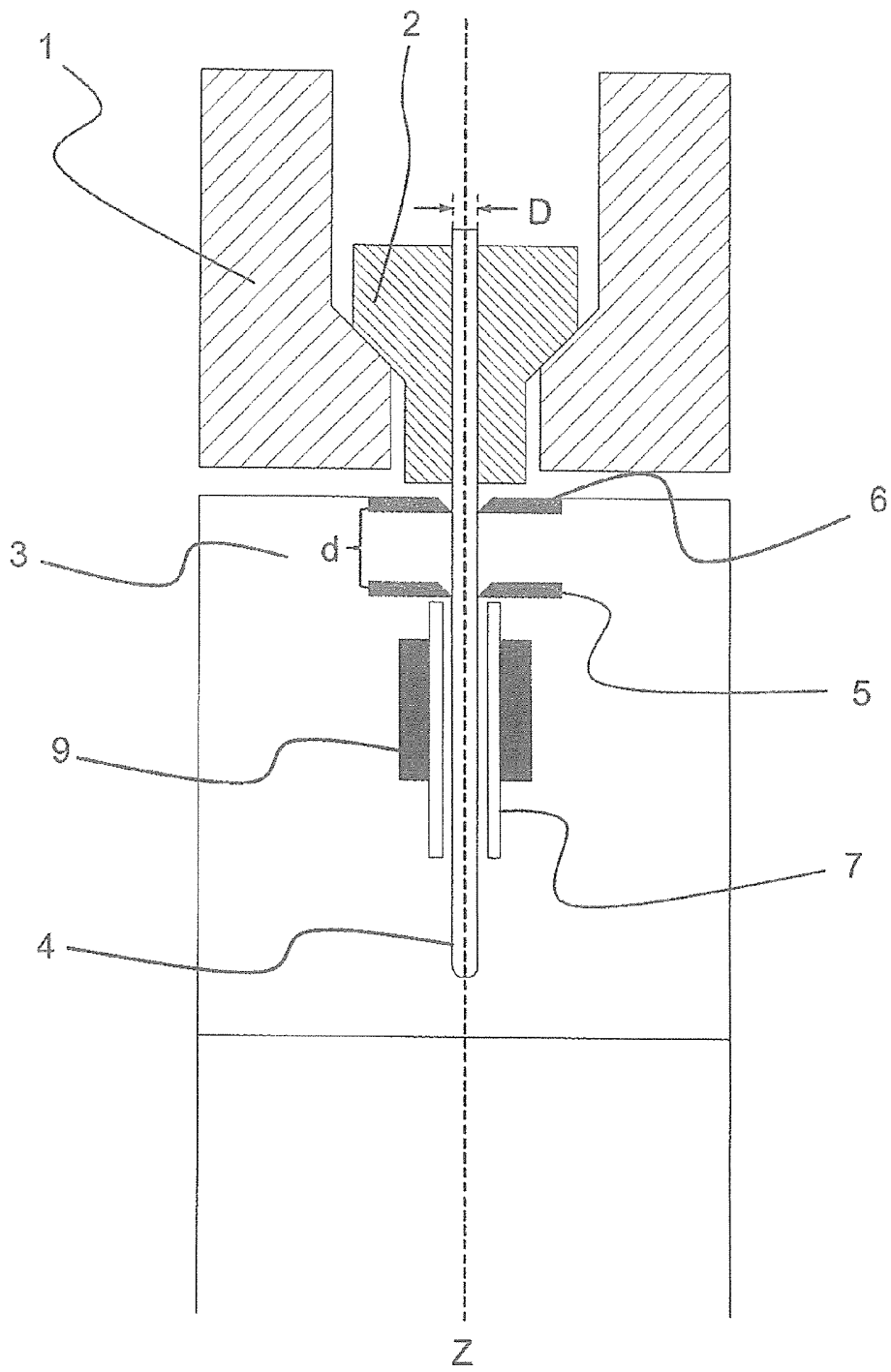


Fig. 1a

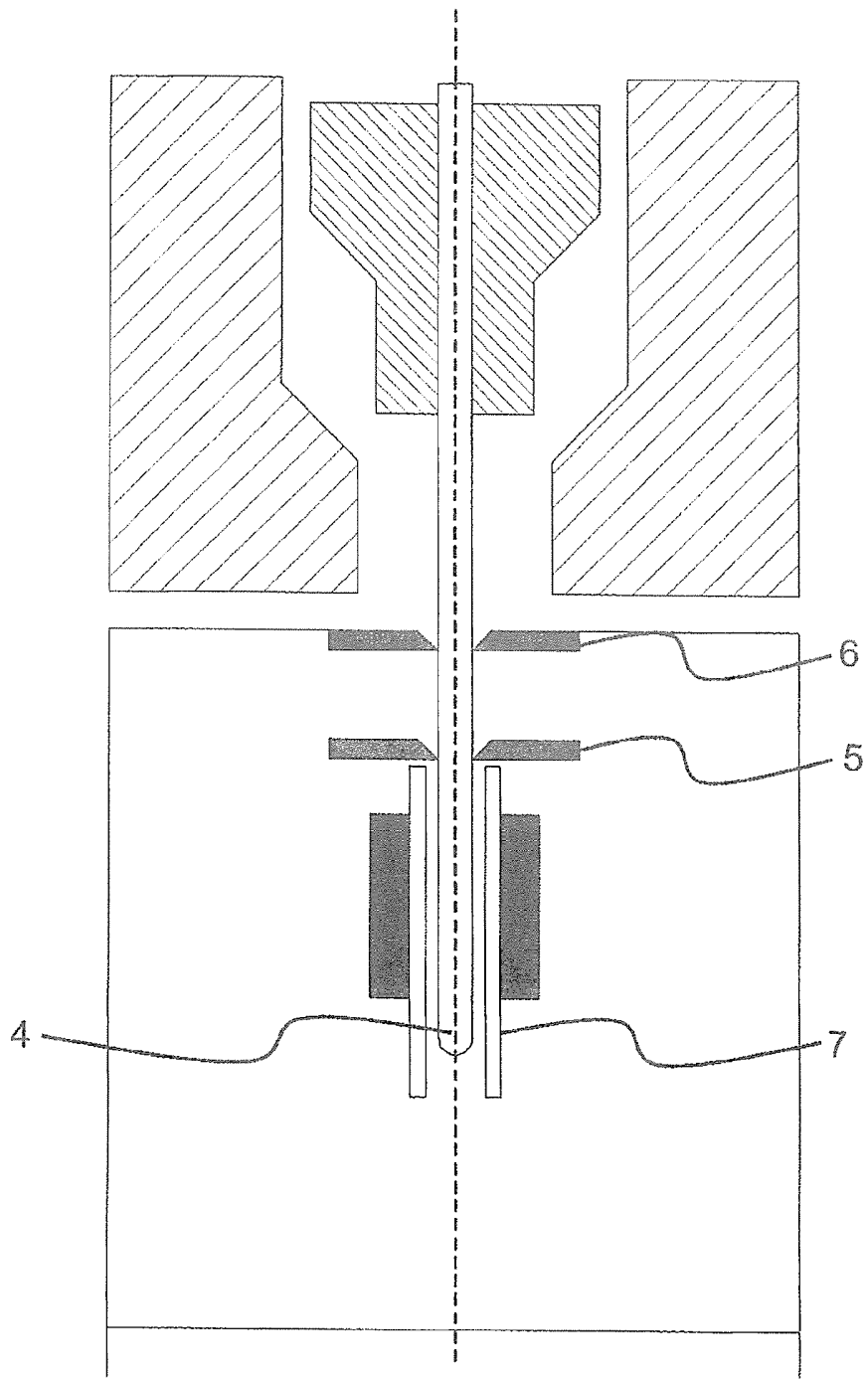


Fig. 1b

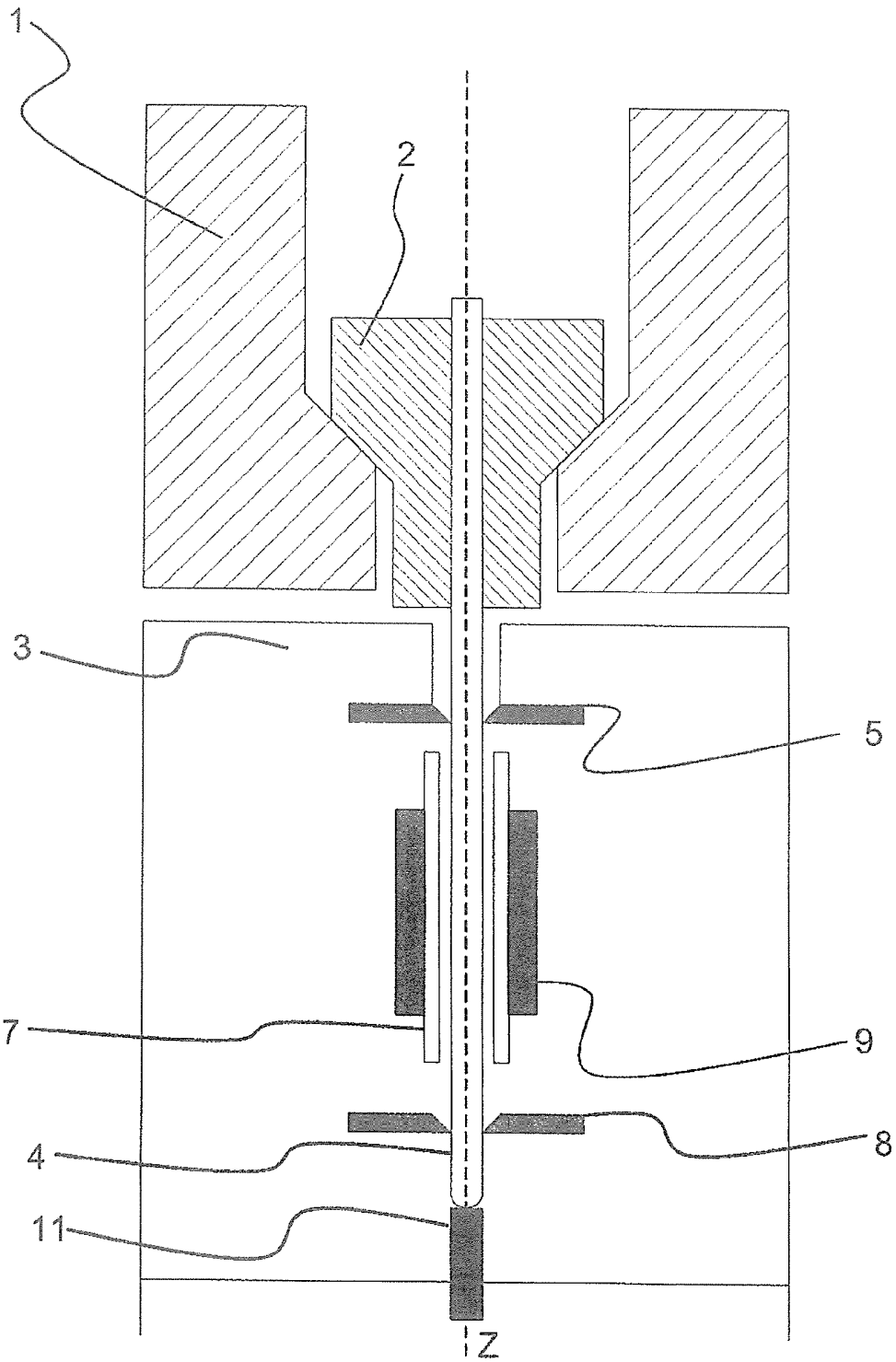


Fig. 2a

PRIOR ART

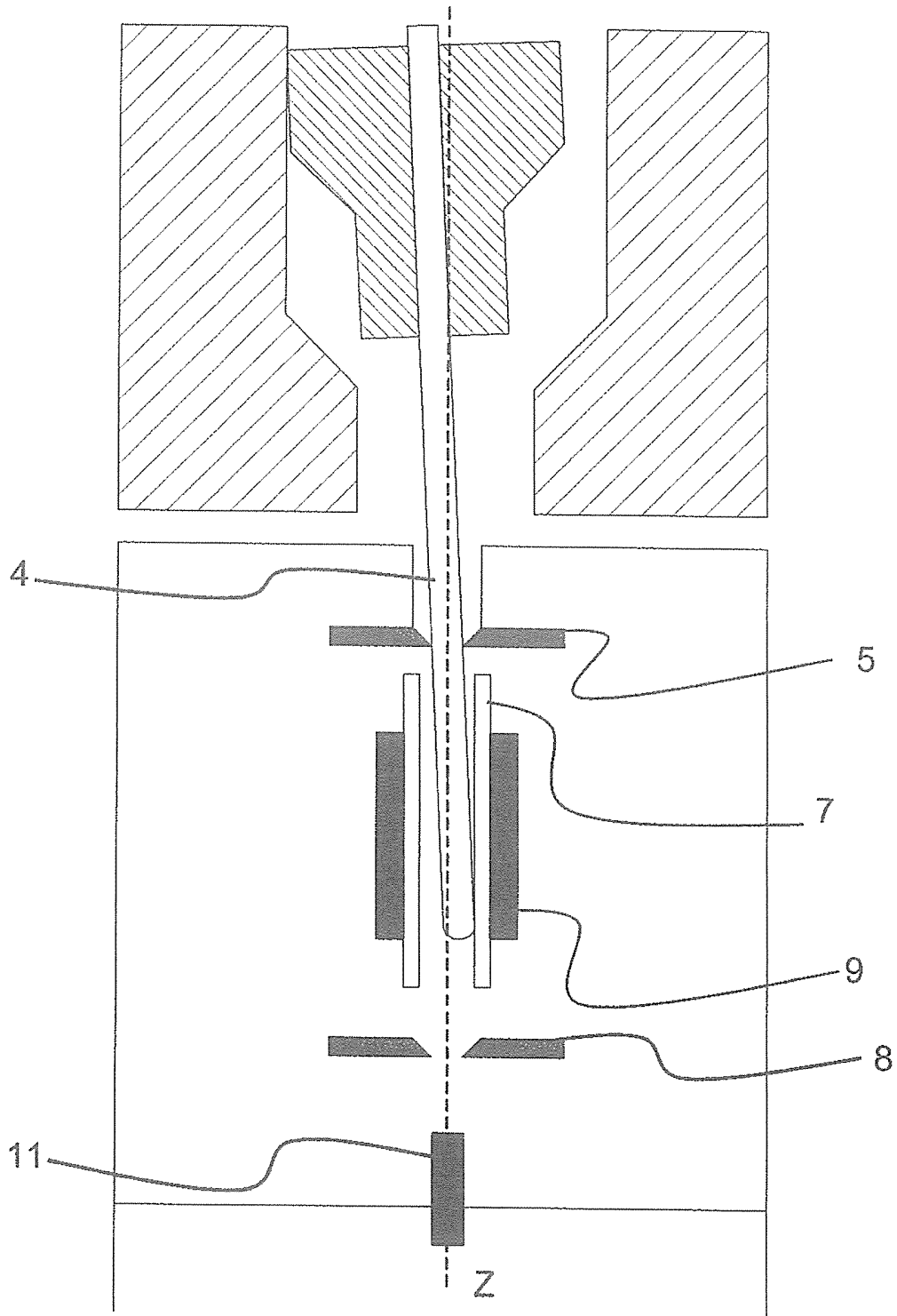


Fig. 2b

PRIOR ART (Problem)

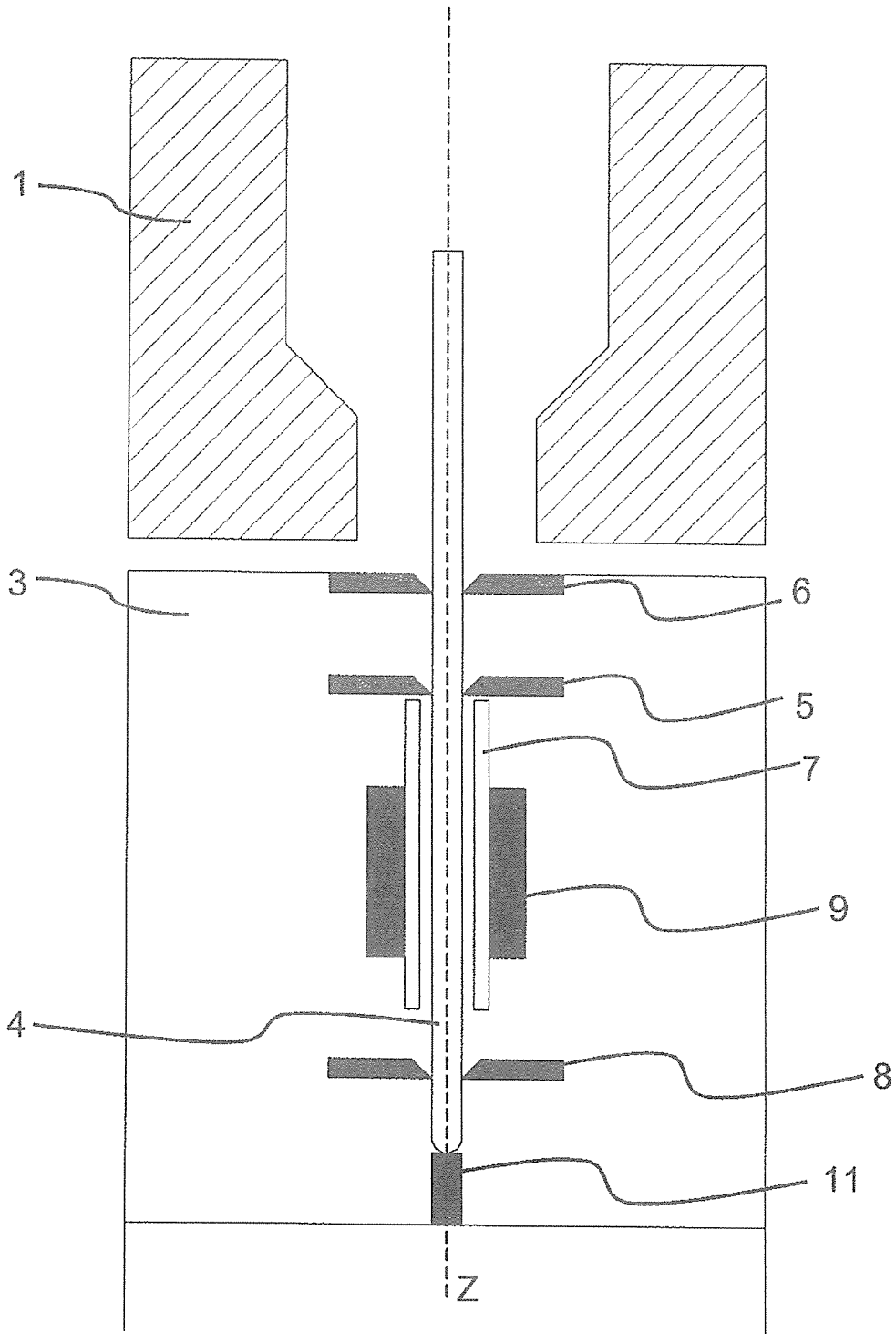


Fig. 3

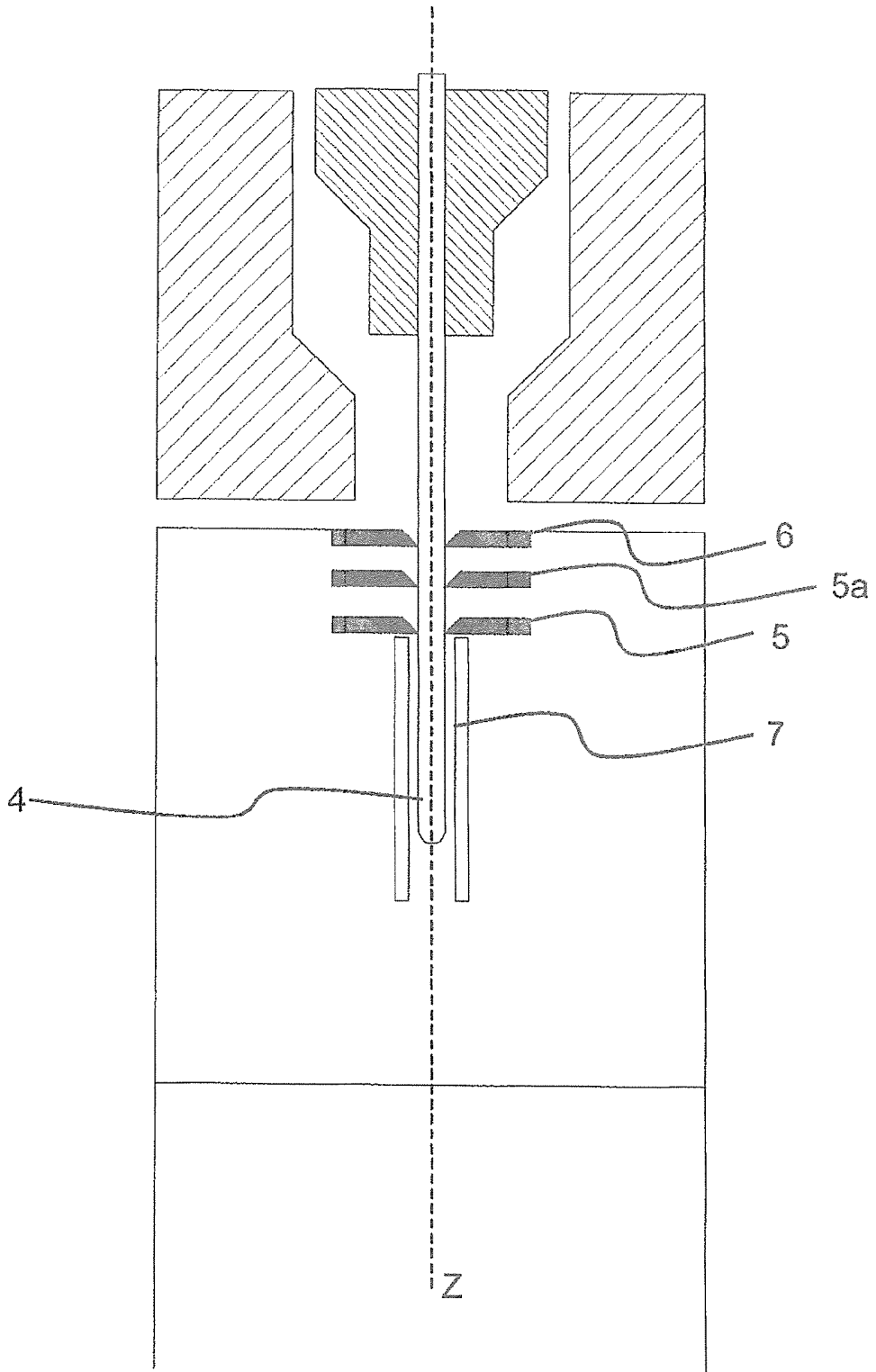


Fig. 4

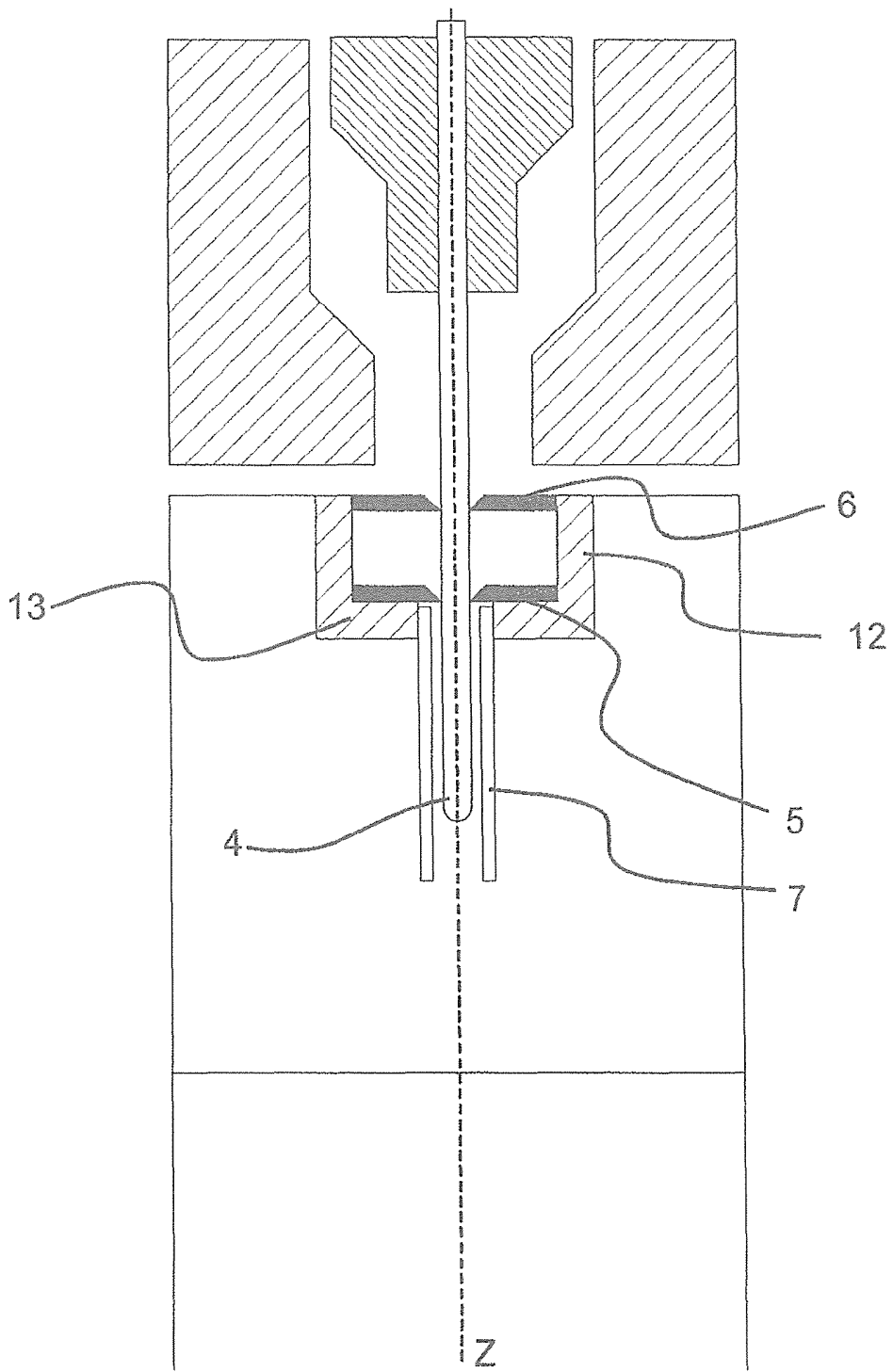


Fig. 5

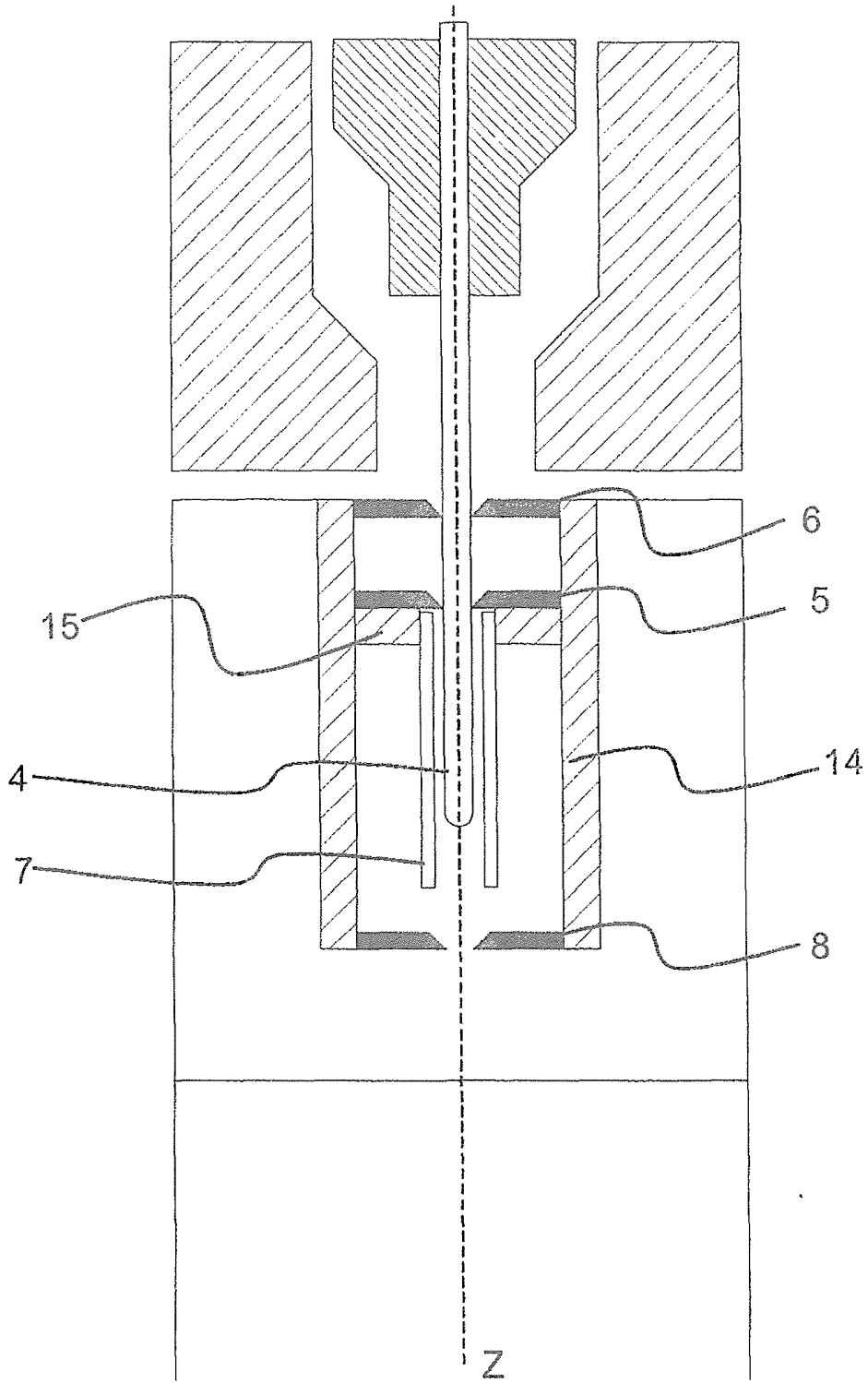


Fig. 6

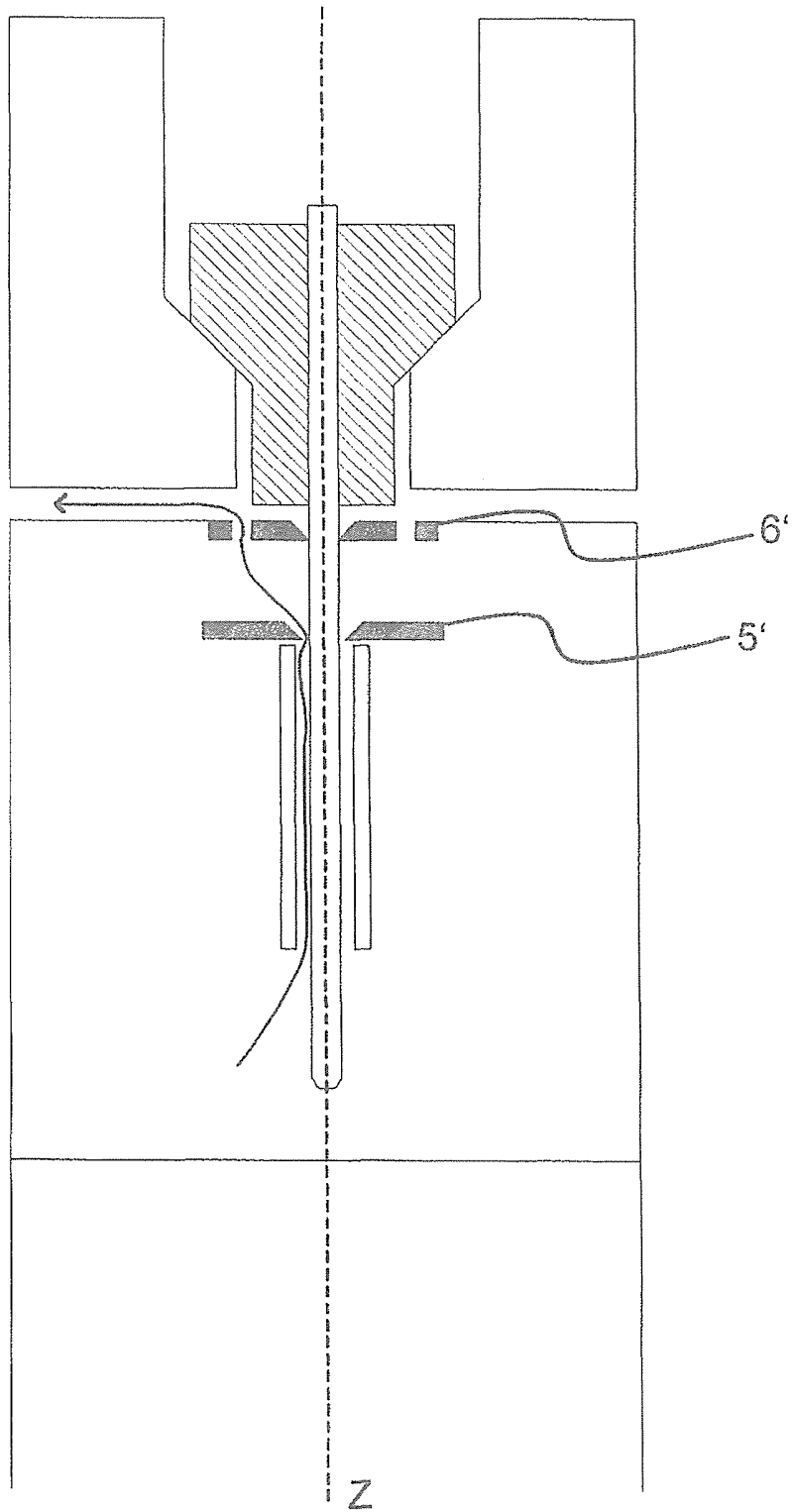


Fig. 7

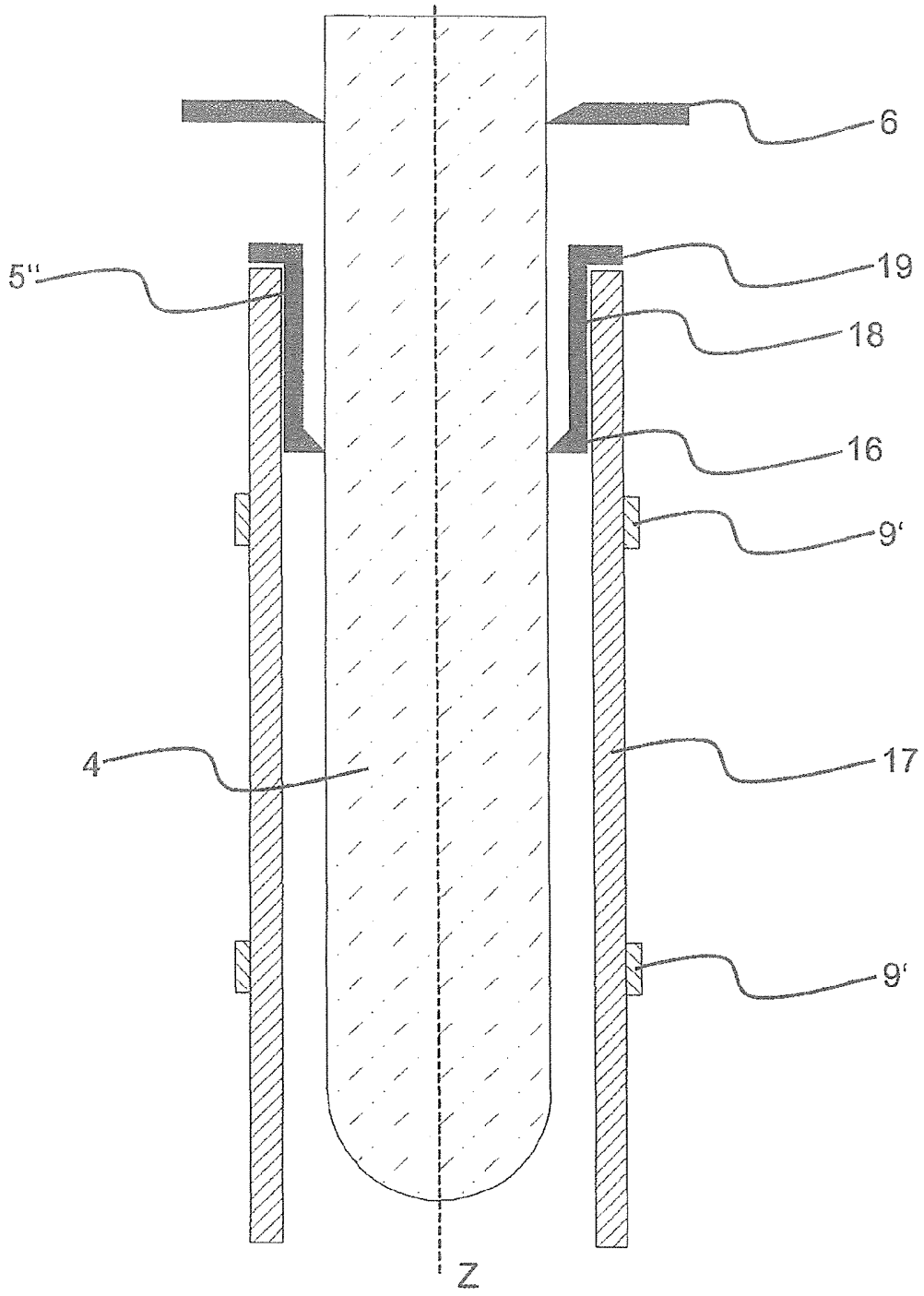


Fig. 8

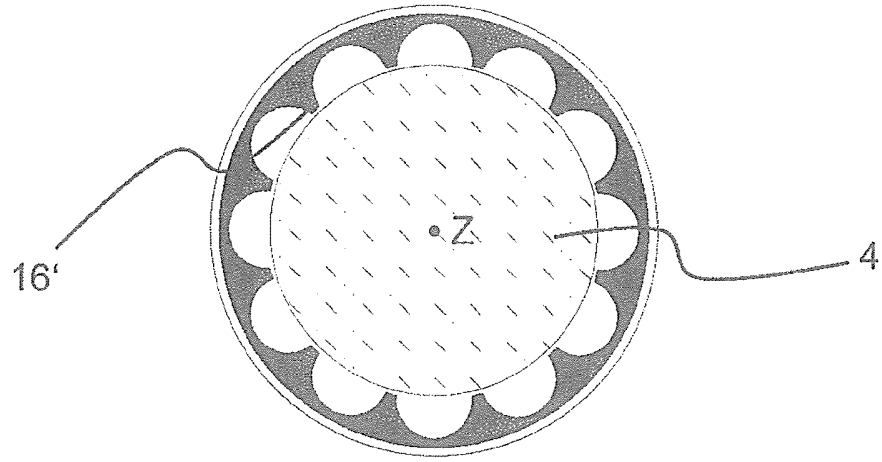


Fig. 9

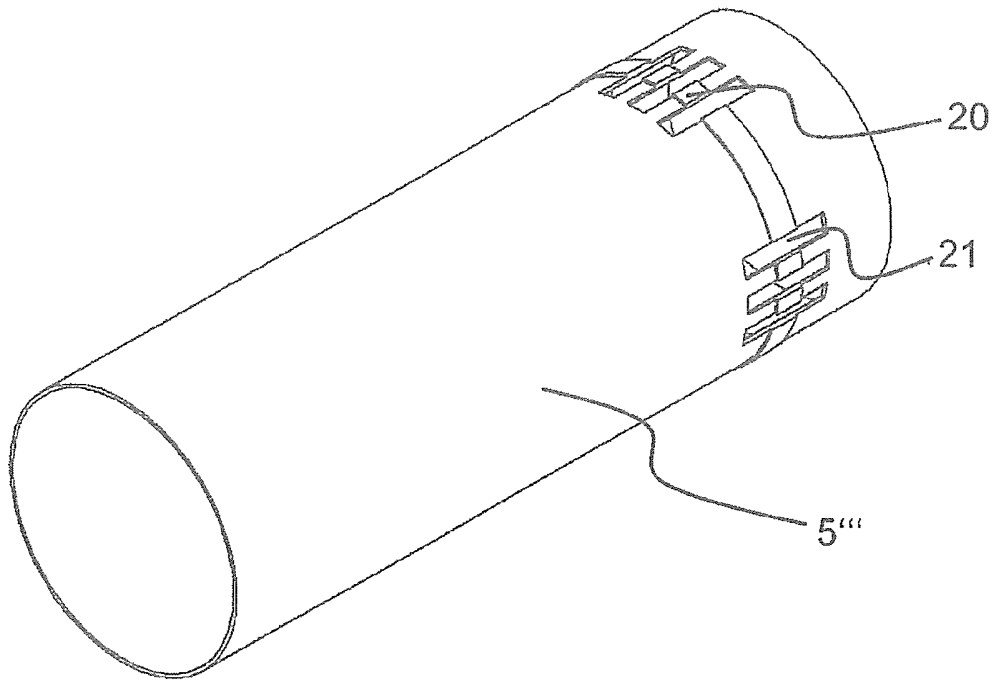


Fig. 10a

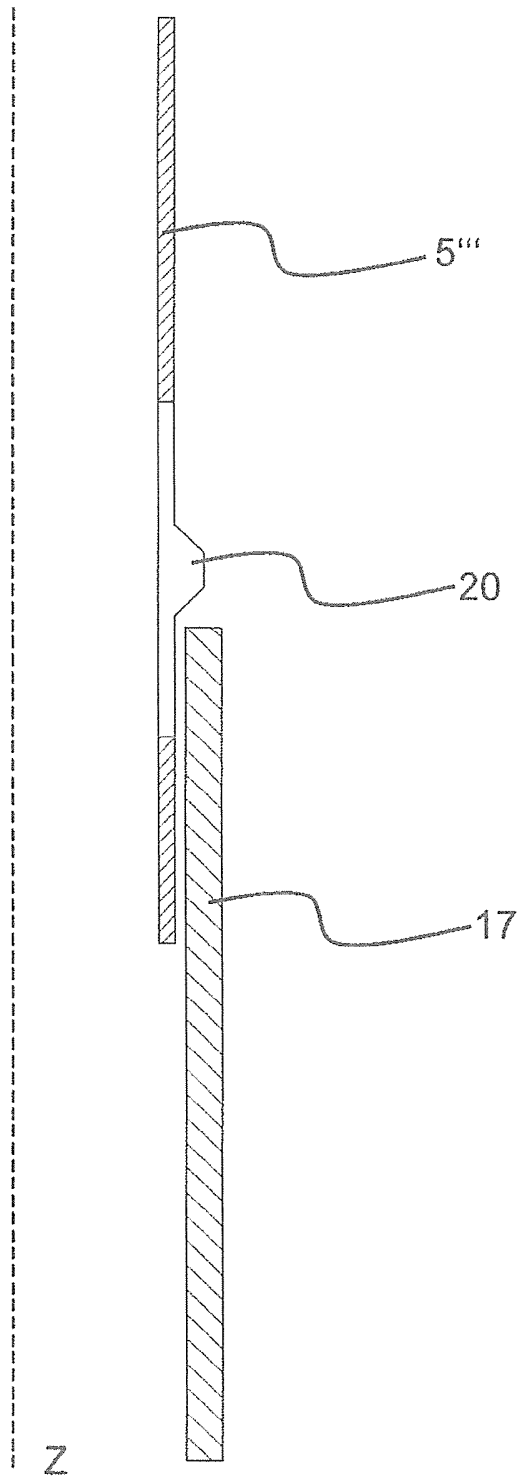


Fig. 10b

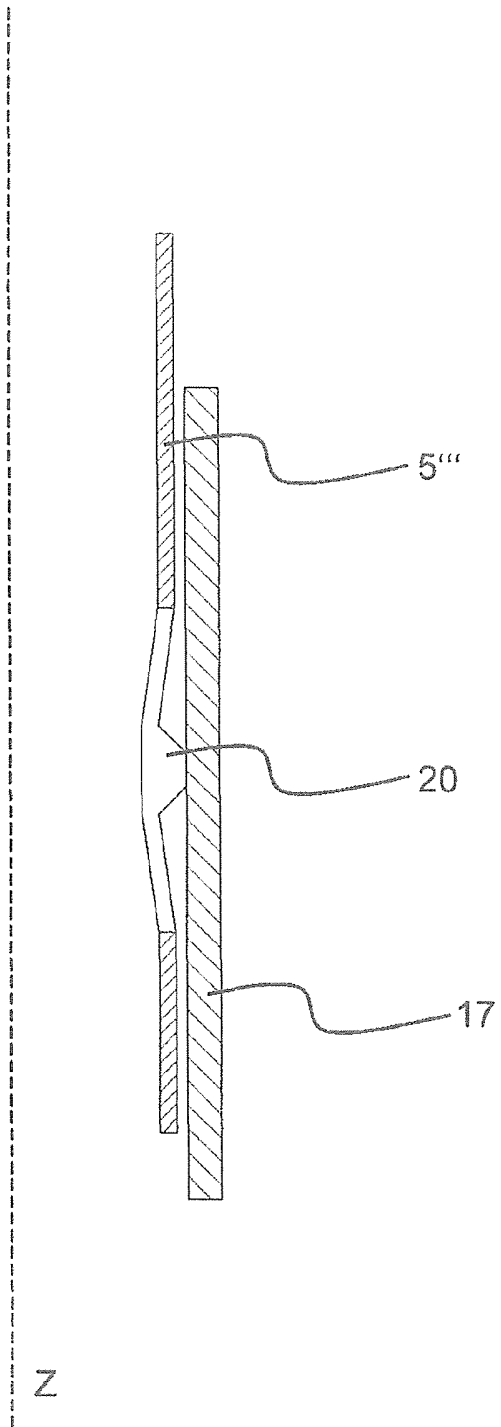


Fig. 10c

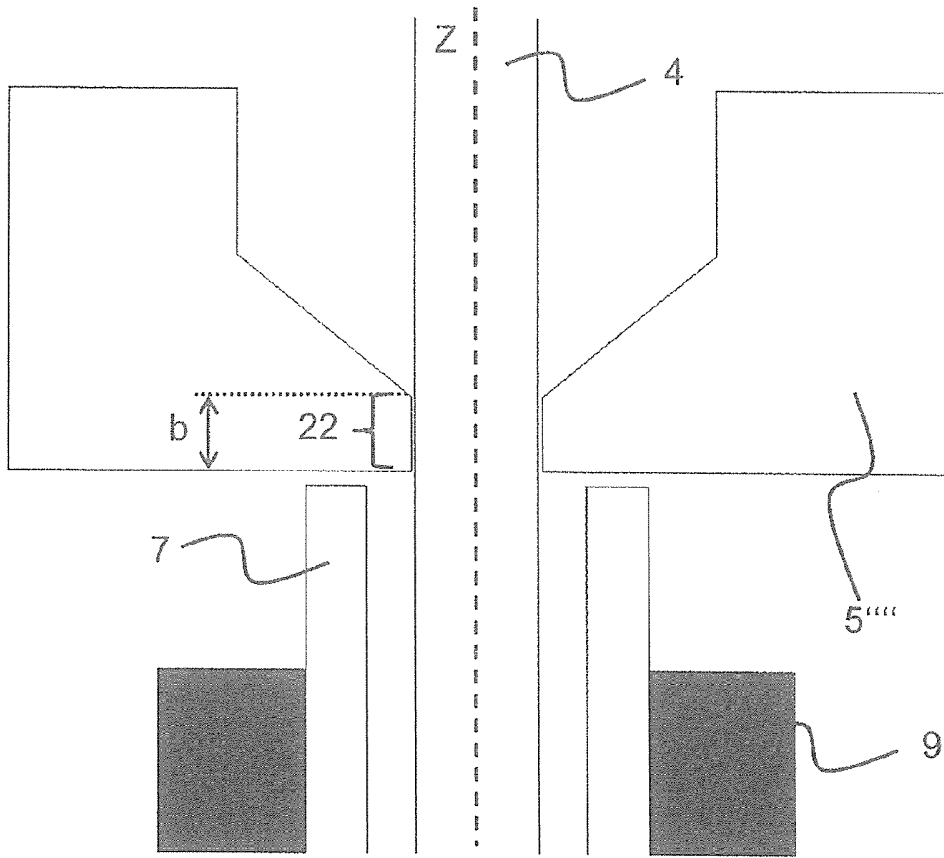


Fig. 11