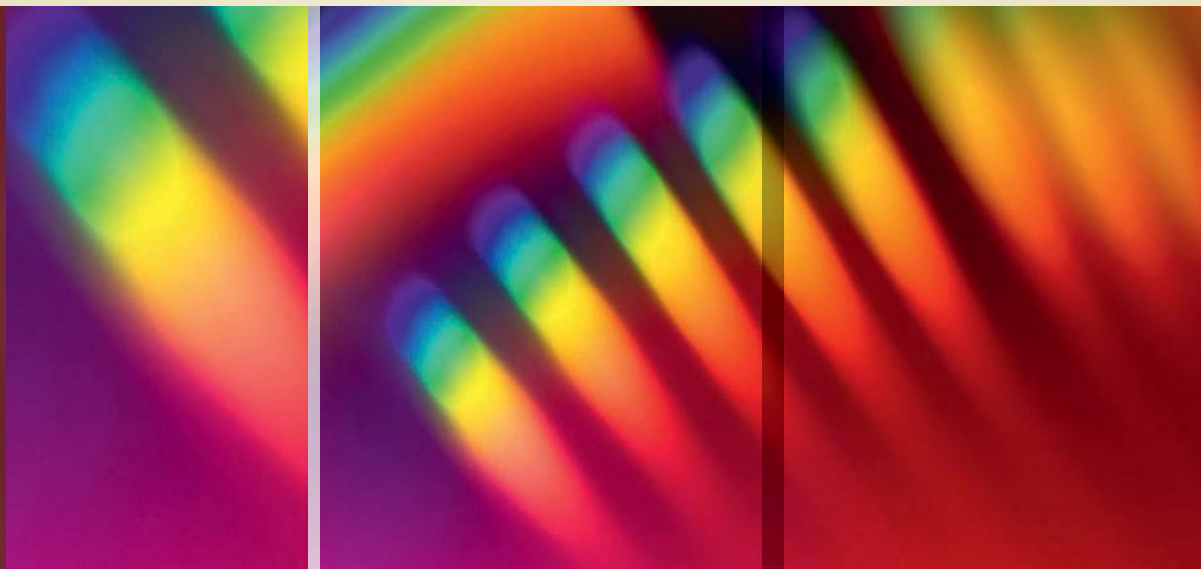


Dominik · Steinhilber
Wurglics

Instrumentelle Analytik kompakt

Mit kommentierten Originalfragen
für Pharmazeuten

3. Auflage



Dominik · Steinhilber · Wurglics

Instrumentelle Analytik

kompakt

Reihe Kompakt-Lehrbuch

Andreas Bechthold

Pharmazeutische Biotechnologie kompakt

1. Aufl., 2013

Andreas Bechthold

Pharmazeutische Mikrobiologie kompakt

1. Aufl., 2012

Derendorf / Gramatté / Schäfer / Staab

Pharmakokinetik kompakt

3. Aufl., 2011

Dominik / Steinhilber / Wurglics

Instrumentelle Analytik kompakt

3. Aufl., 2013

Leistner / Breckle

Pharmazeutische Biologie kompakt

7. Aufl., 2008

Johannes Rybach

Physik kompakt

1. Aufl., 2012

Wätzig / Mehnert / Bühler

Mathematik und Statistik kompakt

1. Aufl., 2009

Weidenauer / Beyer

Arzneiformenlehre kompakt

1. Aufl., 2008

Dominik · Steinhilber · Wurglics

Instrumentelle Analytik kompakt

Mit kommentierten Originalfragen
für Pharmazeuten

Andreas Dominik, Stockach

Dieter Steinhilber, Frankfurt/M.

Mario Wurglics, Frankfurt/M.

3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 447 Abbildungen und 84 Tabellen



Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart

Anschriften der Autoren

Prof. Dr. Andreas Dominik

Zum Weierle 4
78333 Stockach-Wahlwies

Dr. Mario Wurglics

Institut für Pharmazeutische Chemie
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt/Main
Max-von-Laue-Str. 9
60438 Frankfurt/Main

Prof. Dr. Dieter Steinhilber

Institut für Pharmazeutische Chemie
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt/Main
Max-von-Laue-Str. 9
60438 Frankfurt/Main

Hinweise

Die in diesem Buch aufgeführten Angaben wurden sorgfältig geprüft. Dennoch können die Autoren und der Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann warenzeichenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, 2013

ISBN 978-3-8047-3074-8

© 2013 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH
Birkenwaldstr. 44, 70191 Stuttgart
www.wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de

Printed in Germany

Typografie und Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

Satz: primustype, Robert Hurler GmbH, Notzingen

Druck und Bindung: Kösel, Krugzell

Umschlagabbildung: maigi/shutterstock

Vorwort

Die Methoden der instrumentellen Analytik sind mehr denn je wichtige Hilfsmittel zur Charakterisierung, Identifizierung und Prüfung der Reinheit von Substanzen. Sie sind in der Qualitätskontrolle von Arzneimitteln nicht mehr wegzudenken. Der Lehrbuchteil dieses Buches ist auf die Belange der Pharmaziestudenten zugeschnitten und soll ein grundlegendes Verständnis der instrumentellen Methoden in kompakter und gut verständlicher Form vermitteln. Schwerpunkt ist die Darstellung der Funktionsprinzipien und der Vor- und Nachteile der verschiedenen Analyseverfahren.

Obwohl wir den Multiple-Choice-Fragen kritisch gegenüberstehen, möchten wir mit der Zusammenstellung aller seit Frühjahr 1989 zum Thema „Instrumentelle Analytik“ gestellten Fragen den Studenten die Vorbereitung auf den Ersten Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung erleichtern. Wir weisen aber ausdrücklich darauf hin, dass die Bearbeitung der Fragen und Kommentare allein niemals das Studium dieses Lehrbuchs ersetzen kann.

Das Konzept, instrumentelle und analytische Methoden übersichtlich und kompakt darzustellen und wichtige Zusammenhänge zu erklären und zu verdeutlichen wurde auch in der dritten Auflage konsequent fortgesetzt. Das Buch wurde überarbeitet und um die thermoanalytischen Verfahren Thermogravimetrie und Differenzialthermoanalyse erweitert, die in der Praxis und in Examensfragen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die neuen MC-Fragen aus dem Bereich instrumentelle Analytik wurden aufgenommen und die Lösungen kommentiert.

Wir möchten uns beim Deutschen Apothekerverlag, insbesondere Herrn Dr. Rainer Mohr, für die kompetente Betreuung und erfreuliche Zusammenarbeit bedanken.

Mit diesem Buch möchten wir dazu beitragen, unseren Lesern das interessante Fachgebiet der instrumentellen Analytik nahe zu bringen und wünschen allen Studierenden viel Erfolg im Studium.

Gießen und Frankfurt/M, im Frühjahr 2013

Andreas Dominik
Dieter Steinhilber
Mario Wurglics

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Abkürzungsverzeichnis	XXI

Teil 1 Optische und spektroskopische Methoden

1	Einführung.....	2
1.1	Übersicht	2
1.2	Die elektromagnetische Welle	4
1.2.1	Wellenlänge, Frequenz und Energie	4
1.2.2	Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen	5
1.3	Quantenmechanische Voraussetzungen der Spektroskopie	6
1.3.1	Anregung von Atomen und Molekülen	7
1.3.2	Jablonski-Term-Schema	8
1.4	Grundlagen der Absorptionsspektroskopie.....	11
1.4.1	Gesetzmäßigkeiten der Lichtabsorption	11
1.4.2	Aufbau eines Absorptionsspektrometers	14
1.5	Quantitative Auswertung von Absorptionsspektren	15
1.5.1	Auswertung nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz	15
1.5.2	Grafische Auswertung	16
1.5.3	Lineare Regressionsrechnung	17
1.5.4	Auswertemethoden gemäß Arzneibuch	17
1.6	Übungen	19
2	Refraktometrie.....	20
2.1	Physikalische Grundlagen.....	20
2.2	Messung des Brechungsindexes	23
2.3	Refraktometrie in der pharmazeutischen Analytik	24
2.3.1	Refraktometrie in der Ph. Eur.	25
2.4	Übungen	25
3	Polarimetrie.....	26
3.1	Grundlagen der Polarimetrie	26
3.1.1	Polarisiertes Licht	26
3.1.2	Chiralität	27
3.1.3	Optische Drehung	29
3.2	Messung der optischen Drehung.....	30
3.2.1	Polarimeter	31
3.2.2	Messprinzip	31
3.2.3	Halbschattenpolarimeter	32

3.3	Polarimetrie in der pharmazeutischen Analytik	33
3.3.1	Gehaltsbestimmung	33
3.3.2	Reinheitsprüfung	34
3.3.3	Bestimmung von Kohlenhydraten	34
3.3.4	Kontrolle optisch aktiver Substanzen	34
3.3.5	Polarimetrie in der Ph. Eur.	35
3.4	Übungen	36
4	Spektralpolarimetrie	37
4.1	Grundlagen der Spektralpolarimetrie	37
4.1.1	Optische Rotationsdispersion (ORD)	37
4.1.2	Circulardichroismus (CD)	38
4.1.3	Cotton-Effekt	38
4.2	Messung von ORD und CD	39
4.3	ORD und CD in der pharmazeutischen Analytik	39
4.3.1	Strukturaufklärung	40
4.4	Übungen	41
5	Kolorimetrie	42
5.1	Grundlagen	42
5.1.1	Absorption von sichtbarem Licht	42
5.2	Durchführung der Messung	43
5.2.1	Farbvergleichslösungen	43
5.2.2	Kolorimeter	43
5.3	Kolorimetrie in der pharmazeutischen Analytik	45
5.3.1	Kolorimetrie in der Ph. Eur.	45
5.4	Übungen	46
6	Atomabsorptionsspektroskopie	47
6.1	Physikalische Grundlagen	47
6.1.1	Linienpektrum von Atomen	47
6.1.2	Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie	49
6.2	Geräteaufbau	50
6.3	AAS in der pharmazeutischen Analytik	51
6.3.1	AAS in der Ph. Eur.	52
6.4	Übungen	53

7	Flammenphotometrie	54
7.1	Physikalische Grundlagen	54
7.1.1	Emissionsspektrum von Atomen	54
7.1.2	Prinzip der Flammenphotometrie	55
7.2	Geräteaufbau	56
7.3	Messung	56
7.4	Flammenphotometrie in der pharmazeutischen Analytik	57
7.5	Spektralanalyse	58
7.6	Übungen	59
8	UV/VIS-Spektroskopie	60
8.1	Physikalische Grundlagen	60
8.1.1	Elektronen in Molekülen	60
8.1.2	Bezeichnung der elektronischen Zustände und Übergänge	62
8.1.3	Auswahlregeln	62
8.1.4	Form der Absorptionsbanden	63
8.2	Chromophore und auxochrome Gruppen	64
8.2.1	Konjugierte C=C-Doppelbindungen	65
8.2.2	Carbonylverbindungen	68
8.2.3	Lösungsmiteleinflüsse	69
8.2.4	Aromaten	71
8.2.5	Weitere Beispiele	73
8.3	Geräteaufbau und Messung	75
8.3.1	Bauteile des UV/VIS-Spektrometers	75
8.3.2	Lösungsmittel	77
8.3.3	UV/VIS-Spektrum	77
8.4	Photometrie	78
8.4.1	Absorptionsmessung	79
8.4.2	Stoffgemische	79
8.5	Strukturaufklärung mit der UV/VIS-Spektroskopie	81
8.5.1	Auswertung des Spektrums	81
8.6	UV/VIS-Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik	81
8.6.1	Anforderungen an das Spektrometer/Photometer nach Ph. Eur.	82
8.7	Übungen	83

9	Fluorimetrie	84
9.1	Physikalische Grundlagen der Fluorimetrie	84
9.1.1	Absorption und Fluoreszenz	84
9.1.2	Fluoreszenzspektrum	85
9.1.3	Voraussetzungen für die Fluoreszenz	86
9.1.4	Intensität der Fluoreszenz	86
9.2	Geräteaufbau und Messung	88
9.2.1	Fluorimeter	88
9.2.2	Durchführung der Messung	89
9.3	Fluorimetrie in der pharmazeutischen Analytik	89
9.3.1	Fluorimetrische Gehaltsbestimmungen	89
9.3.2	Fluorimetrische Strukturaufklärung	90
9.3.3	Fluoreszenzmarkierung	91
9.3.4	Fluorimetrie in der Ph. Eur.	91
9.4	Übungen	92
10	IR-Spektroskopie	93
10.1	Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie	93
10.1.1	Infrarot-Strahlung	93
10.1.2	Normalschwingungen	94
10.1.3	IR-Aktivität	97
10.1.4	Das IR-Spektrum	97
10.2	Apparativer Aufbau	98
10.2.1	IR-Spektrometer	98
10.2.2	Probenvorbereitung und Küvetten	99
10.2.3	Fourier-Transform-IR (FT-IR)	100
10.2.4	ATR-Infrarotspektroskopie	101
10.3	IR-aktive Schwingungen organischer Moleküle	101
10.3.1	Schwingungen des Kohlenstoff-Gerüsts	102
10.3.2	Schwingungsbanden spezieller Substanzklassen	103
10.3.3	Schwingungsbanden funktioneller Gruppen	105
10.3.4	Vorgehensweise bei der Interpretation	108
10.3.5	Beispiel-Interpretationen	112
10.4	Quantitative IR-Spektroskopie	116
10.5	IR-Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik	118
10.5.1	Identifizierung von Substanzen	119
10.5.2	Reinheitsprüfung, Gehaltsbestimmung	120
10.5.3	Strukturermittlung	120
10.5.4	IR-Spektroskopie in der Ph. Eur.	120
10.6	Übungen	121

11	Raman-Spektroskopie	122
11.1	Physikalische Grundlagen	122
11.1.1	Raman-Effekt	122
11.1.2	Raman-Spektrum	122
11.1.3	Raman-aktive Schwingungen	124
11.1.4	Vergleich IR- und Raman-Spektroskopie	125
11.2	Geräteaufbau	126
11.3	Raman-Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik	127
11.3.1	Anwendungen	127
11.4	Übungen	127
12	Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)	128
12.1	Physikalische Grundlagen der Kernspinresonanz-Spektroskopie	128
12.1.1	Atome im Magnetfeld	129
12.1.2	Kernspinresonanz	132
12.1.3	Lage der Signale im NMR-Spektrum	134
12.1.4	Signalaufspaltung	136
12.1.5	Relaxation	141
12.2	Aufbau und Funktion des NMR-Spektrometers	142
12.2.1	Anforderungen an das Spektrometer	142
12.2.2	Continuous-Wave-Spektrometer	143
12.2.3	Puls-Spektrometer	144
12.3	¹H-NMR-Spektroskopie	144
12.3.1	Probenvorbereitung	145
12.3.2	Chemische Verschiebung	145
12.3.3	Spin-Spin-Kopplung	149
12.3.4	Kopplung mit anderen Kernen	153
12.3.5	Intensität der Signale	154
12.3.6	Interpretation des ¹ H-NMR-Spektrums	155
12.3.7	Beispielspektren	157
12.4	¹³C-NMR-Spektroskopie	160
12.4.1	¹³ C-chemische Verschiebungen	160
12.4.2	Spin-Spin-Kopplung	162
12.4.3	Entkopplung	163
12.4.4	Signalintensität	164
12.4.5	Interpretation des ¹³ C-NMR-Spektrums	164
12.5	NMR-Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik	165
12.5.1	Anwendungen	165
12.6	Übungen	166

13	Massenspektrometrie	167
13.1	Physikalische Grundlagen	167
13.1.1	Geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern	167
13.1.2	Funktion des Massenspektrometers	169
13.1.3	Das Massenspektrum	170
13.2	Aufbau des Massenspektrometers	170
13.2.1	Probeneinlass	170
13.2.2	Ionisator	171
13.2.3	Massentrennung	172
13.2.4	MS/MS	173
13.2.5	Detektor	174
13.3	Fragmentierungsreaktionen	174
13.3.1	Formulierung der Fragmentierungsreaktionen	174
13.3.2	Mechanismen der Fragmentierungsreaktionen	175
13.3.3	Fragmentierungen einzelner Verbindungsklassen	180
13.4	Auswertung von Massenspektren	183
13.4.1	Spektrum einer bekannten Substanz	183
13.4.2	Spektrum einer unbekanntem Struktur	184
13.5	Beispiele	188
13.6	Massenspektrometrie in der pharmazeutischen Analytik	190
13.6.1	Strukturaufklärung	190
13.6.2	GC-MS-Kombination	190
13.6.3	Quantitative Massenspektrometrie	191
13.7	Übungen	192
14	Thermoanalytische Methoden	193
14.1	Thermogravimetrie	193
14.1.1	Physikalische Grundlagen	193
14.1.2	Geräteaufbau	194
14.1.3	Beispiel	195
14.2	Differenzialthermoanalyse	195
14.2.1	Physikalische Grundlagen	195
14.2.2	Geräteaufbau	196
14.2.3	Beispiel	197
14.2.4	Thermoanalytische Methoden in der pharmazeutischen Analytik	197
14.3	Übungen	198

Teil 2 Chromatographische Methoden

15	Grundlagen der Chromatographie	200
15.1	Einführung	200
15.1.1	Mobile Phase – stationäre Phase	200
15.1.2	Chromatographische Verfahren	201
15.1.3	Trennmechanismen	201
15.1.4	Praktische Durchführung	203
15.2	Das chromatographische System	205
15.2.1	Die chromatographische Trennung	205
15.2.2	Das chromatographische Resultat	208
15.2.3	Chromatographische Kenngrößen	210
15.3	Methoden zur Quantifizierung in der Chromatographie	214
15.3.1	Externe Standardmethode	215
15.3.2	Interne Standardmethode	215
15.3.3	Präzision der Quantifizierung	216
15.4	Übungen	217
16	Stationäre Phasen und deren Elutionsverhalten	218
16.1	Stationäre Phasen der Adsorptions- und Verteilungs- chromatographie	218
16.1.1	Kieselgel	218
16.1.2	Aluminiumoxid	218
16.1.3	Cellulose	219
16.1.4	Chemisch modifizierte Kieselgele	219
16.1.5	Das Elutionsmittel, eluotrope Reihe	221
16.1.6	Ionenpaarchromatographie	221
16.2	Ionenaustauschchromatographie	223
16.2.1	Prinzip	223
16.2.2	Anwendung	223
16.3	Ausschlusschromatographie	224
16.3.1	Prinzip	224
16.3.2	Scheinbarer Verteilungskoeffizient	224
16.3.3	Stationäre und mobile Phasen	226
16.4	Affinitätschromatographie	226
16.5	Chromatographische Trennung von Enantiomeren	227
16.6	Methoden zur Probenvorbereitung	229
16.6.1	Flüssig-flüssig-Extraktion	229
16.6.2	Festphasenextraktion	230
16.7	Übungen	231

17	Dünnschichtchromatographie	232
17.1	Stationäre Phasen	232
17.1.1	Spezifikationen bei DC-Platten	233
17.1.2	Die Aktivität des Sorbens	233
17.2	Mobile Phase	234
17.2.1	Beta-Fronten	235
17.2.2	Kammersättigung	235
17.3	Praktische Durchführung	235
17.4	Detektionsmethoden	236
17.5	Das chromatographische Resultat, R_f-Wert	238
17.6	Hochleistungs-Dünnschichtchromatographie	238
17.7	Quantitative Dünnschichtchromatographie	239
17.7.1	DC-Scanner	239
17.7.2	Dünnschichtchromatogramm	240
17.7.3	Auswahl der Messparameter zur Quantifizierung	241
17.8	Übungen	241
18	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)	243
18.1	HPLC-Pumpen	243
18.2	Stationäre und mobile Phasen in der HPLC	243
18.2.1	Isokratische Elution, Gradientenelution	245
18.2.2	Niederdruck- und Hochdruckgradientensysteme	245
18.2.3	Anforderungen an das Fließmittel	247
18.3	Fließmittelgeschwindigkeit	248
18.4	Injektor	248
18.5	Detektoren	249
18.5.1	UV/VIS Detektor	249
18.5.2	Fluoreszenzdetektor	250
18.5.3	Elektrochemischer Detektor	250
18.5.4	Brechungsindexdetektor	250
18.5.5	Leitfähigkeitsdetektor	251
18.5.6	Massenselektiver Detektor (HPLC-MS-Kopplung)	251
18.5.7	Derivatisierung	251
18.6	Übungen	252
19	Gaschromatographie	253
19.1	Aufbau eines Gaschromatographen	253
19.2	Injektor	254

19.3	Trennsäulen	254
19.3.1	Gepackte Säulen	255
19.3.2	Kapillarsäulen	256
19.4	Detektoren	257
19.4.1	Flammenionisationsdetektor (FID)	257
19.4.2	Elektroneneinfangdetektor (ECD)	258
19.4.3	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, TCD)	259
19.4.4	GC-MS-Kopplung	259
19.5	Trennbedingungen	259
19.5.1	Wahl der Trägergasgeschwindigkeit	259
19.5.2	Temperatureinflüsse	261
19.5.3	Probenvorbereitung	261
19.6	Retentionsindex	262
19.7	Übungen	264

Teil 3 Elektrochemische Methoden

20	Grundlagen der Elektrochemie	266
20.1	Übersicht	266
20.2	Elektroden	267
20.2.1	Elektrodenpotential	268
20.2.2	Nernst'sche Gleichung	270
20.2.3	Arten elektrochemischer Halbzellen (Elektroden)	272
20.2.4	Beispiele gebräuchlicher Elektroden	274
20.3	Elektrochemische Zellen	278
20.3.1	Galvani-Element	278
20.3.2	Elektrolyse	280
20.4	Theorie der Leitfähigkeit	282
20.4.1	Ionenleitung in Elektrolyten	282
20.4.2	Leitfähigkeit des Elektrolyten	283
20.4.3	Leitfähigkeit spezieller Lösungen	286
20.5	Elektrochemische Methoden in der pharmazeutischen Analytik	288
20.6	Übungen	289
21	Potentiometrie	290
21.1	Grundlagen der Potentiometrie	290
21.1.1	Referenzelektroden	290
21.1.2	Messung des Potentials	291
21.1.3	Auswertung	292

21.2	Direkt-potentiometrische Bestimmungen	292
21.2.1	Indikatorelektroden zur pH-Wert-Messung	293
21.2.2	Spezielle ionenselektive Elektroden	297
21.3	Potentiometrische Titrationskurven	299
21.3.1	Auswertung der potentiometrischen Titrationskurven	300
21.4	Potentiometrie in der pharmazeutischen Analytik	301
21.4.1	Neutralisation von Säuren und Basen	301
21.4.2	Fällungstitration	302
21.4.3	Komplexometrische Titrationskurven	302
21.4.4	Redox-Titrationskurven	304
21.4.5	Potentiometrie in der Ph. Eur.	304
21.5	Übungen	304
22	Konduktometrie	305
22.1	Durchführung der Messung	305
22.1.1	Niederfrequenz-Messung (Konduktometrie)	305
22.1.2	Hochfrequenz-Messung (Oszillometrie)	305
22.2	Konduktometrische Direktbestimmungen	307
22.3	Konduktometrische Titrationskurven	307
22.3.1	Neutralisation einer starken Säure	307
22.3.2	Neutralisation einer schwachen Säure	308
22.3.3	Simultantitration	309
22.3.4	Fällungstitration	310
22.4	Konduktometrie in der pharmazeutischen Analytik	311
22.5	Übungen	311
23	Voltammetrische Verfahren; Polarographie	312
23.1	Grundlagen der Polarographie	312
23.1.1	Prinzip der Gleichstrompolarographie	312
23.1.2	Verlauf und Auswertung des Polarogrammes	312
23.2	Durchführung der Messung	315
23.2.1	Apparativer Aufbau	315
23.2.2	Apparative Methoden der Polarographie	318
23.3	Polarographische Bestimmungen in der pharmazeutischen Analytik	320
23.3.1	Anorganische Analysen	320
23.3.2	Organische Analysen	321
23.3.3	Polarographie in der Ph. Eur.	322
23.4	Übungen	322

24	Voltammetrische Verfahren; Voltammetrische Titration	323
24.1	Grundlagen voltammetrischer Titrationsen	323
24.1.1	Amperometrie	323
24.1.2	Voltammetrie	324
24.1.3	Dead-Stop-Titrationsen	325
24.2	Apparativer Aufbau	325
24.2.1	Elektroden	325
24.2.2	Schaltbilder	326
24.3	Typen voltammetrischer Titrationskurven	326
24.4	Anwendungen voltammetrischer Titrationsen in der pharmazeutischen Analytik	329
24.4.1	Beispiele	330
24.4.2	Voltammetrische Titration in der Ph. Eur.	331
24.5	Übungen	331
25	Elektrolytische Methoden	332
25.1	Grundlagen der Elektrolyse	332
25.1.1	Zersetzung des Elektrolyten	332
25.1.2	Praktische Durchführung	334
25.2	Elektrogravimetrie	337
25.2.1	Grundlagen	337
25.2.2	Elektrogravimetrische Bestimmungen	338
25.3	Coulometrie	338
25.3.1	Grundlagen	338
25.3.2	Coulometrische Bestimmungen	340
25.4	Coulometrische Titrationsen	340
25.4.1	Grundlagen	340
25.4.2	Coulometrische Titrationsen in der pharmazeutischen Analytik	341
25.5	Übungen	342
26	Elektrophorese	343
26.1	Grundlagen	343
26.2	Prinzipieller Aufbau von Elektrophoreseapparaturen	344
26.3	Elektrophoretische Verfahren	345
26.3.1	Agarose-Gelelektrophorese	345
26.3.2	Polyacrylamid-Gelelektrophorese – PAGE	345
26.3.3	Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese – SDS-PAGE	346
26.3.4	Isoelektrische Fokussierung	348

26.3.5	Isotachophorese	349
26.3.6	Diskontinuierliche Elektrophorese	350
26.3.7	Zweidimensionale Elektrophorese	350
26.4	Praktische Durchführung elektrophoretischer Verfahren	352
26.5	Kapillarelektrophorese	352
26.5.1	Wanderung der Ionen, elektroosmotischer Fluss (EOF)	354
26.5.2	Kapillarzonenelektrophorese	354
26.5.3	Kapillar-Gelelektrophorese	355
26.5.4	Micellare elektrokinetische Chromatographie	355

Teil 4 Lernhilfen

27	Lösungen der Übungsaufgaben	358
28	Original-IMPP-Fragen	374
1	Einführung	374
2	Refraktometrie	382
3	Polarimetrie	384
4	Spektralpolarimetrie	390
5	Kolorimetrie	392
6	Atomabsorptionsspektroskopie	393
7	Flammenphotometrie	398
8	UV/VIS-Spektroskopie	402
9	Fluorimetrie	419
10	IR-Spektroskopie	430
11	Raman-Spektroskopie	446
12	Kernspinresonanz-Spektroskopie	446
13	Massenspektrometrie	457
14	Thermoanalytische Methoden	460
15	Grundlagen der Chromatographie	461
16	Stationäre Phasen und deren Elutionsverhalten	469
17	Dünnschichtchromatographie	481
18	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie	485
19	Gaschromatographie	488
20	Grundlagen der Elektrochemie	500
21	Potentiometrie	517
22	Konduktometrie	524

23	Voltammetrische Verfahren; Polarographie	527
24	Voltammetrische Verfahren; Voltammetrische Titration	535
25	Elektrolytische Methoden	541
26	Elektrophorese	544
29	Kommentare zu IMPP-Fragen	551
1	Einführung	551
2	Refraktometrie	556
3	Polarimetrie	558
4	Spektralpolarimetrie	561
5	Kolorimetrie	561
6	Atomabsorptionsspektroskopie	562
7	Flammenphotometrie	564
8	UV/VIS-Spektroskopie	566
9	Fluorimetrie	576
10	IR-Spektroskopie	580
11	Raman-Spektroskopie	590
12	Kernspinresonanz-Spektroskopie	590
13	Massenspektrometrie	596
14	Thermoanalytische Methoden	598
15	Grundlagen der Chromatographie	599
16	Stationäre Phasen und deren Elutionsverhalten	603
17	Dünnschichtchromatographie	609
18	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie	612
19	Gaschromatographie	614
20	Grundlagen der Elektrochemie	621
21	Potentiometrie	633
22	Konduktometrie	638
23	Voltammetrische Verfahren; Polarographie	640
24	Voltammetrische Verfahren; Voltammetrische Titration	645
25	Elektrolytische Methoden	649
26	Elektrophorese	651

Anhang

Wichtige Naturkonstanten	658
Physikalische Einheiten	659
SI-System	659
Andere Einheiten	661
Präfixe im metrischen System	661
Besondere Einheiten in der Spektroskopie	662
Spektroskopische Energieskalen	662
Spektroskopische Längeneinheiten	662
Griechisches Alphabet	663
Sachverzeichnis	665
Die Autoren	675

Abkürzungsverzeichnis

α	Dissoziationsgrad
α	Selektivität (Chromatographie)
κ	elektrische Leitfähigkeit
Λ_0	Grenzleitfähigkeit
Λ_{eg}	Äquivalentleitfähigkeit
Λ_{m}	molare Leitfähigkeit
ω	Frequenz des Wechselstroms
Ω	Ohm
η	Überspannung (= Polarisation) oder Viskosität
ΔG	Gibbs-Enthalpie
ΔH	Reaktionswärme
ΔS	Reaktionsentropie
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ÄP	Äquivalenzpunkt
APPI	Atmosphärendruck-Photoionisation
A_s	Symmetriefaktor (Chromatographie)
BSA	<i>N,O</i> -bis-(Trimethylsilyl)-acetamid
BSTFA	<i>N,O</i> -bis-(Trimethylsilyl)-trifluoracetamid
C	Celsius
CD	Circulardichroismus
CI	chemische Ionisation
CMC	kritische micellare Konzentration
CW	continuous wave dauerhafte, konstante Welle
D	Diffusionskoeffizient
DC	Dünnschichtchromatographie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenzialthermoanalyse
E	elektrische Feldstärke
E^0	Normalpotential
ECD	electron capture detector Elektroneneinfangdetektor
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EI	electron impact ionisation Elektronenstoß-Ionisation
EMK	elektromotorische Kraft
EOF	elektroosmotischer Fluss
ESI	Elektron-Spray-Ionisierung
F	Faraday-Konstante
FAB	fast atom bombardment schneller Atombeschuss
FID	Flammenionisationsdetektor (in der Gaschromatographie)
FID	free induction decay freier Induktionszerfall (in der NMR-Spektroskopie)

FT	Fourier-Transformation
G	Leitwert (= Konduktanz)
GC	Gaschromatographie
GKE	gesättigte Kalomel-Elektrode
GS	Gleichstrom
HETP	high equivalent to a theoretical plate Trennstufenhöhe
HPLC	high performance liquid chromatography Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPTLC	high performance thin layer chromatography Hochleistungsdünnschichtchromatographie
I	Stromstärke
IC	internal conversion strahlungslose Deaktivierung
I_D	Diffusionsgrenzstrom
IEF	isoelektrische Fokussierung
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing Übergang von Singulett- zu Triplett-Zuständen
K	Kelvin
k'	Kapazitätsfaktor (Chromatographie)
K_a	Dissoziationskonstante
K_D	Verteilungskoeffizient (Chromatographie)
LD	Laserdesorption
LE	Zeitelektrolyt
MALDI	matrixunterstützte Laserdesorption und -ionisation
MEKC	micellare elektrokinetische Chromatographie
MS	Massenspektrometrie
MSTFA	<i>N</i> -Methyltrimethylsilyltrifluoracetamid
n	Zahl der theoretischen Trennstufen (Chromatographie)
NMR	nuclear magnetic resonance Kernspinresonanz-Spektroskopie
NWE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
ORD	optische Rotationsdispersion
PAGE	Polyacrylamid-Gelelektrophorese
PC	Papierchromatographie
Ph. Eur.	Pharmacopoea Europaea Europäisches Arzneibuch
pI	isoelektrischer Punkt
ppb	parts per billion Teile von einer Billion
ppm	parts per million Teile von einer Million
Q	Ladungsmenge
QTE	Quecksilbertropfelektrode
RP	reversed phase Umkehrphase
R_s	chromatographische Auflösung

SC	Säulenchromatographie
SDS	Sodium-Dodecylsulfate Natriumdodecylsulfat
SWE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
TCD	thermal conductivity detector Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TE	terminating electrolyte Folgeelektrolyt
TGA	thermogravimetrische Analyse
t_m	Totzeit
t_{m+s}	Bruttoretentionszeit
TMS	Tetramethylsilan
TMCS	Trimethylchlorsilan
TOF	Time-of-Flight-Massenfilter Flugzeitmassenanalysator
t_s	Nettoretentionszeit
U	Spannung
UPS	Ultraviolettphotoelektronenemissionsspektroskopie
UV-Licht	ultraviolettes Licht
U_z	Zersetzungsspannung
VIS-Licht	Licht im sichtbaren Wellenbereich (400–800 nm)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WS	Wechselstrom
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy Röntgenphotoelektronenemissionsspektroskopie
Z_c	Wechselstromwiderstand



Teil 1: Optische und spektroskopische Methoden

1 Einführung

Instrumentelle Analytik: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften einer Probe

Die Methoden der instrumentellen Analytik gewinnen innerhalb der pharmazeutischen Analytik immer mehr an Bedeutung. Die Funktion dieser Verfahren unterscheidet sich grundlegend von der chemischen Analysen. Mit einer chemischen Analyse werden die **chemischen** Eigenschaften einer Probensubstanz bestimmt. Aus der Fähigkeit der Substanz, mit Nachweisreagenzien zu reagieren, kann auf ihre Struktur geschlossen werden.

Im Gegensatz dazu werden mit den instrumentellen Methoden die **physikalischen** Eigenschaften einer Verbindung untersucht. Die Bestimmung einfacher physikalischer Eigenschaften (wie z. B. Schmelzpunkt, Siedepunkt oder Farbe) erfordert kaum apparativen Aufwand und liefert exakte Informationen zur Identifizierung einer Substanz. Mit den aufwendigeren optischen und spektroskopischen Methoden wird eine andere physikalische Eigenschaft einer Probe gemessen, nämlich die Art und Weise, wie die Moleküle mit elektromagnetischen Wellen in Wechselwirkung treten.

Um die Funktionsweise dieser Messung verstehen zu können, ist ein kurzer Ausflug in die Physik notwendig. Deshalb soll in diesem ersten Kapitel erklärt werden, was eine elektromagnetische Welle überhaupt ist, wie sie mit der Probensubstanz wechselwirken kann, und warum daraus Informationen über die Zusammensetzung der Substanz abgeleitet werden können.

1.1 Übersicht

Alle optischen und spektroskopischen Analysenmethoden zeigen neben Unterschieden auch viele Gemeinsamkeiten auf. Einige Begriffe werden bei allen Methoden verwendet und zunächst geklärt:

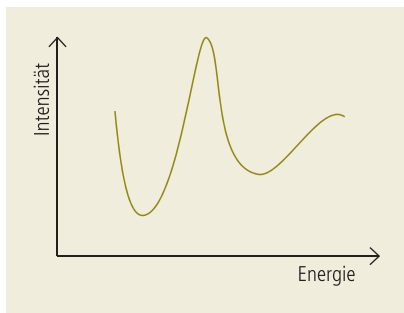
Spektrum

Jedes Spektrum ist eine Auftragung der Energie (x-Achse) gegen eine Intensität (y-Achse) (Einheiten für beide Achsen je nach Verfahren unterschiedlich)

Allen spektroskopischen Methoden ist gemeinsam, dass das Ergebnis einer Messung in Form eines Spektrums dargestellt wird (◉ Abb. 1.1). In einem Spektrum ist auf der x-Achse immer die Energie der Strahlung aufgetragen, die mit der Probe wechselwirkt. In Abhängigkeit dieser Energie wird dann die Strahlungsintensität dargestellt. Aus historischen Gründen sind die Einheit der Energie auf der x-Achse und die Größe, mit der die Strahlungsintensität angegeben wird, bei den einzelnen spektroskopischen Methoden unterschiedlich. ▣ Tab. 1.1 gibt für die wichtigsten Methoden an, welche Größen jeweils auf x- und y-Achse aufgetragen sind.

Molekülspektroskopie

Unter dem Begriff Molekülspektroskopie werden allgemein alle spektroskopischen Methoden zusammengefasst, mit denen Eigenschaften von **Molekülen** bestimmt werden. Die wichtigsten Verfahren sind die UV/VIS-Spektroskopie, Fluorimetrie, IR- und Raman-Spektroskopie.



○ **Abb. 1.1** Allgemeine Form eines Spektrums

▣ **Tab. 1.1** Die wichtigsten Arten der Spektroskopie

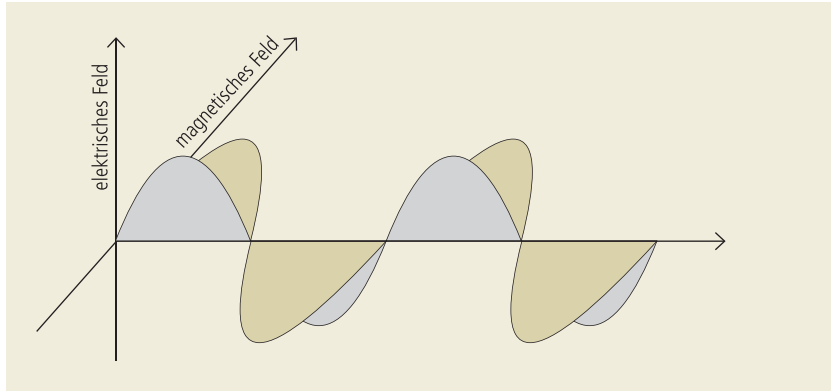
Methoden	Messung von	Energie-Skala	Intensität-Skala
Spektralanalyse, Atomemissions-spektroskopie	Farbe des Lichts, das von Atomen oder Molekülen ausgesendet wird	Wellenlänge in nm	Intensität
Atomabsorptions-spektroskopie	Absorption von Strahlung durch Atome	Wellenlänge in nm	Absorption
UV/Vis-Spektroskopie	Absorption von UV/VIS-Strahlung durch Moleküle	Wellenlänge in nm	Absorption
Fluorimetrie	Intensität der als Fluoreszenzlicht ausgesendeten Strahlung von angeregten Molekülen	Wellenlänge in nm	Intensität
IR-Spektroskopie	Absorption von Infrarot-Licht durch Moleküle	Wellenzahl in cm^{-1}	Transmission
Kernspinresonanz-Spektroskopie	Umklappen von Kernspins im Magnetfeld	Resonanzfrequenz als ppm der Messfrequenz	Intensität

Atomspektroskopie

Alle spektroskopischen Methoden, die Eigenschaften von *Atomen* bestimmen, werden als atomspektroskopische Verfahren bezeichnet.

Optische Analyseverfahren

Alle optischen Methoden arbeiten mit sichtbarem Licht. Neben den genannten spektroskopischen Methoden bleiben noch die sog. chir-optischen Methoden Polarimetrie, optische Rotationsdispersions-Spektroskopie (ORD), Circulardichroismus-Messungen (CD) sowie die Refraktometrie. Die chir-optischen Methoden bestimmen die Auswirkung von Substanzen auf polarisiertes Licht. Bei der Refraktometrie wird der Brechungsindex der Probe gemessen.



● **Abb. 1.2** Die elektromagnetische Welle

1.2 Die elektromagnetische Welle

Eine elektromagnetische Welle (auch elektromagnetische Strahlung genannt) besteht aus einem elektrischen und einem magnetischen Feld, die beide periodisch stärker und schwächer werden (● Abb. 1.2). Nach den Gesetzen der Physik umgibt sich ein Magnetfeld, das schwächer wird, mit einem elektrischen Feld, und umgekehrt. Dadurch ist es möglich, dass sich die beiden Felder gegenseitig am Leben erhalten. Bei der freien elektromagnetischen Welle sind der elektrische Feldvektor E und der Vektor des magnetischen Flusses H in Phase.

Die Spektroskopie nutzt Wechselwirkungen elektromagnetischer Wellen mit Molekülen oder Atomen

Elektromagnetische Wellen können mit jeder Art von Materie wechselwirken. Dabei kann entweder das magnetische Feld oder das elektrische Feld einen Einfluss auf die Atome oder Moleküle der Materie haben. Das sichtbare Licht stellt einen Teil dieser Strahlung dar.

1.2.1 Wellenlänge, Frequenz und Energie

Verschiedene Arten elektromagnetischer Strahlung unterscheiden sich in ihrer Wellenlänge bzw. Frequenz. Die Wellenlänge gibt die Länge einer kompletten Schwingung im Raum an. Die Frequenz ist die Zahl der Schwingungen die pro Sekunde durchlaufen werden. Dementsprechend wird die Frequenz in der Einheit $1/s$ (eins durch Sekunde, die Schreibweise s^{-1} ist gleichbedeutend) angegeben. Für diese Einheit wurde auch die Bezeichnung Hz (Hertz) eingeführt ($1 \text{ Hz} = 1 \cdot s^{-1} = 1 \cdot 1/s$).

Die elektromagnetische Strahlung breitet sich im Vakuum mit einer konstanten Geschwindigkeit von ca. 300 000 km/s aus (Lichtgeschwindigkeit). Deshalb sind ihre Wellenlänge und ihre Frequenz nicht unabhängig voneinander, sondern stehen miteinander in enger Beziehung:

$$c = \nu \cdot \lambda$$

c ist das Symbol für die Lichtgeschwindigkeit, die Frequenz wird mit dem griech. Buchstaben ν (nü) und die Wellenlänge der Strahlung mit dem griech. Buchstaben λ (lambda) bezeichnet. Mit dieser Beziehung lassen sich Frequenz und Wellenlänge

ineinander umrechnen. Die Energie E einer elektromagnetischen Welle hängt von ihrer Wellenlänge bzw. ihrer Frequenz ab. Es gilt:

$$E = h \cdot \nu$$

wobei h eine Naturkonstante ist (Planck'sches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js). Setzt man die Formeln ineinander ein, so ergibt sich der Ausdruck für die Energie der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge:

$$E = h \cdot c \cdot l / \lambda$$

Das bedeutet, dass die Frequenz der Strahlung proportional ist zu ihrer Energie (je größer die Frequenz, desto größer ist die Energie), während die Wellenlänge umgekehrt proportional zur Energie ist (je größer die Wellenlänge, desto kleiner ist die Energie).


Die Energie einer elektromagnetischen Welle kann als Frequenz, Wellenlänge oder Wellenzahl angegeben werden

Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen

1.2.2

Die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung kann über einen sehr großen Bereich variieren und tritt je nach Wellenlänge auf sehr unterschiedliche Art in Erscheinung. Sichtbares Licht ist elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen ca. 400 und 800 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Die unterschiedliche Wellenlänge der Strahlung im sichtbaren Bereich nehmen wir als Farbe wahr (rotes Licht hat eine Wellenlänge von ca. 800 nm, blaues von ca. 500 nm).

Elektromagnetische Strahlung mit größeren Wellenlängen wird z. B. in Radargeräten oder zur Rundfunkübertragung eingesetzt (eine Radiosendung im 45-Meter-Band wird z. B. durch eine elektromagnetische Welle mit 45 m Wellenlänge übertragen.).

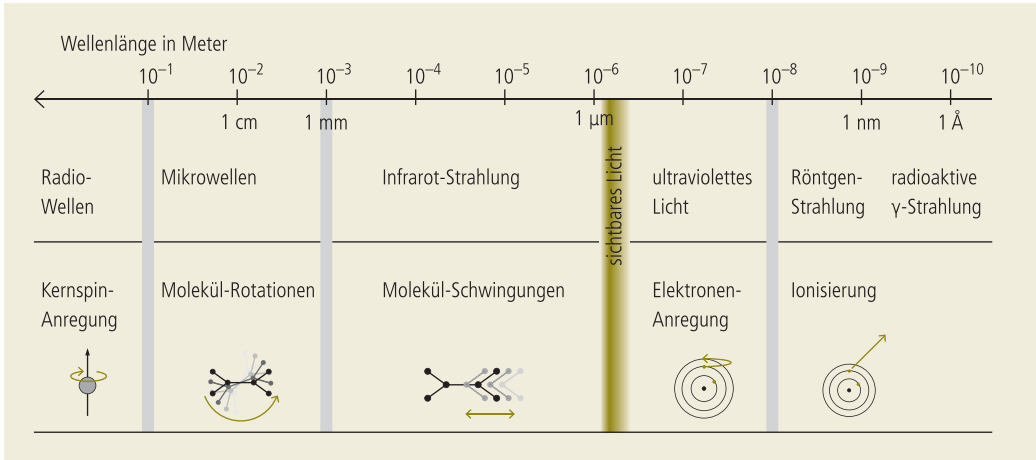
Das andere Extrem ist elektromagnetische Strahlung mit sehr kleinen Wellenlängen, die als Röntgenstrahlung (1 bis 0,1 nm) oder als radioaktive Gamma-Strahlung (Wellenlänge $< 0,1 \text{ nm}$) in Erscheinung tritt. Eine Übersicht über die verschiedenen Arten der elektromagnetischen Strahlung ist in  Abb. 1.3 dargestellt. Diese Darstellung wird das **Spektrum der elektromagnetischen Wellen** genannt. In der Abbildung wird zusätzlich die Wirkung der Strahlung auf Atome und Moleküle gezeigt, was letztlich zu den verschiedenen Arten der spektroskopischen Messmethoden führt.

Spektrum der elektromagnetischen Wellen: von energiearmen Radiowellen bis zur energiereichen radioaktiven Strahlung. Das sichtbare Licht ist ein kleiner Ausschnitt davon

Merke

- Bei allen spektroskopischen Methoden wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Atomen oder Molekülen gemessen.
- Das Ergebnis der Messung ist ein Spektrum (Diagramm: Intensität in Abhängigkeit der Energie der Strahlung).
- Sichtbares Licht ist ein kleiner Teil der elektromagnetischen Strahlung (zwischen 400 und 800 nm Wellenlänge).
- Monochromatische Strahlung enthält nur eine einzige Wellenlänge.





◉ **Abb. 1.3** Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

1.3 Quantenmechanische Voraussetzungen der Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, wird mit den spektroskopischen Analysemethoden die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Atomen oder Molekülen untersucht. Wichtig ist dabei v. a. die Art und Weise, wie Energie von der Strahlung auf ein Molekül oder Atom übertragen werden kann. Die Wissenschaft, die diese Energieübertragung beschreibt, ist die Quantenmechanik.

Aus den Erkenntnissen der Quantenmechanik ergibt sich, dass Energie zwischen zwei Körpern nicht in beliebiger Menge ausgetauscht werden kann, sondern immer nur in Energiepaketen bestimmter Größe. Ein solches Energiepaket wird ein **Quant** genannt.

Im täglichen Leben ist diese Quantelung der Energie normalerweise nicht bemerkbar, da die Energiepakete außerordentlich klein sind. So ist z. B. nach der Quantenmechanik zu erwarten, dass im Auto die Energie vom Motor portionsweise (in Quanten) in Bewegung umgewandelt wird, und sich deshalb jeder Wagen ruckweise vorwärts bewegt. Das ist auch tatsächlich der Fall, nur sind die Energieportionen so klein, dass wir die winzigen Rucke nicht bemerken können.

Moleküle und Atome sind aber selbst sehr kleine Teilchen, und im Verlauf dieses Kapitels wird gezeigt, dass schon die Übertragung eines einzigen, winzig kleinen Energiepakets zu dramatischen Effekten im Molekül führen kann.

Lichtquant: Die Größe eines Quants elektromagnetischer Strahlung ist nicht immer gleich groß, sondern hängt von der Frequenz bzw. Wellenlänge der Strahlung ab. Sie lässt sich nach der im vorigen Abschnitt angegebenen Formel $E = h \cdot \nu$ berechnen. Wenn eine elektromagnetische Welle auf ein Atom oder Molekül trifft, kann sie nur Energiepakete der Größe $E = h \cdot \nu$ an das Atom oder Molekül abgeben, aber niemals Teile davon.

Nun gilt aber die Quantenmechanik nicht nur für Licht (bzw. Strahlung) sondern auch für Atome bzw. Moleküle. Das bedeutet, dass ein Molekül nicht Energie in

Der Energiegehalt eines Lichtquants hängt von der Wellenlänge der Strahlung ab. Es gilt $E = h \cdot \nu$

beliebiger Menge aufnehmen kann, sondern wieder nur Quanten bestimmter Größe. Eine Übertragung von Energie von der Strahlung auf das Molekül ist deshalb nur möglich, wenn die Energiepakete, welche die Strahlung abgeben kann, zufällig genau gleich groß sind wie diejenigen, die das Molekül aufnehmen kann. Dann wird das Molekül in einen **energetisch angeregten Zustand** gehoben. In jedem anderen Fall tritt keine Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekül ein.

Die Größe der Energiepakete, die ein Molekül oder Atom aufnehmen kann, hängt davon ab, wie die zusätzliche Energie im Molekül oder Atom gespeichert wird. Das kann durch verschiedene Mechanismen geschehen. So können Elektronen in energetisch höherliegende Bahnen (Orbitale) gehoben oder ganz aus dem Atom herausgeschlagen werden. Ein Molekül kann durch Zufuhr von Energie zum Schwingen oder Rotieren gebracht werden. Auf welche Art und Weise Energie in den Atomkernen gespeichert wird, ist ausführlich in ► Kap. 12 (Kernspinresonanz-Spektroskopie) beschrieben.

Die Energie kann nur portionsweise, in sog. Quanten, von der Strahlung auf ein Molekül übertragen werden

Anregung von Atomen und Molekülen

1.3.1

Elektronenanregung in Atomen

Ein Atom besteht aus dem Atomkern und den Elektronen. Im Atomkern, der aus den positiv geladenen Protonen und den ungeladenen Neutronen besteht, ist fast die gesamte Masse des Atoms konzentriert. Die negativ geladenen Elektronen bewegen sich um den Atomkern und nehmen so den größten Teil des Platzbedarfs eines Atoms ein. Zusammengehalten wird ein Atom durch die Anziehung zwischen (negativen) Elektronen und (positivem) Atomkern. Um ein Elektron auf eine Bahn zu bringen, die weiter vom Atomkern entfernt ist, muss diese Anziehung überwunden werden, d. h. es muss dem Atom Energie zugeführt werden.

Die Elektronen können sich nicht beliebig um den Atomkern bewegen, sondern nur auf ganz bestimmten Bahnen (*engl.* orbital). Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung lassen sich Elektronen in ein weiter vom Atomkern entferntes Orbital (ein energetisch höher liegendes Orbital) heben. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, setzt dieser Vorgang voraus, dass die Energie des Strahlungsquants ($E = h \cdot \nu$) gerade so groß ist wie die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand des Atoms.

Ist die Energie der Strahlung größer als die sog. Ionisierungsenergie, dann kann das Elektron auch ganz aus dem Atom herausgeschlagen werden (Ionisierung). Die zur Anregung von Elektronen in Atomen nötige Energie kann sehr unterschiedlich sein. Zur Anregung von Elektronen der Valenzschale eines Atoms genügt oft schon die Energie sichtbaren Lichts. Die spektroskopische Methode, die diesen Effekt ausnutzt, heißt UV/VIS-Spektroskopie.

Elektronenübergänge in Molekülen

Ebenso wie in Atomen können sich die Elektronen auch in Molekülen nur in bestimmten Orbitalen (den sog. Molekülorbitalen) aufhalten. Auch hier sind Anregungen von Elektronen in energetisch höher liegende Orbitale möglich.

Die Ionisierung von Molekülen ist ebenfalls möglich, spielt aber in der pharmazeutischen Analytik praktisch keine Rolle. Von Interesse sind vor allem Anregungen von Elektronen, die an Doppelbindungen beteiligt sind, oder Anregungen von freien Elektronenpaaren. Diese Anregungsenergien liegen im sichtbaren oder im