

## Dimensionsbetrachtungen

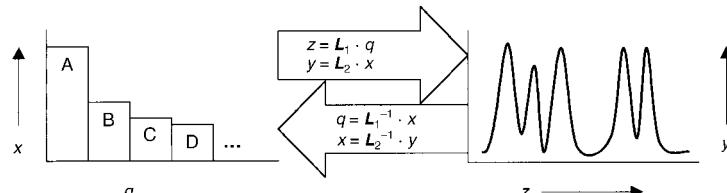
# Der Begriff „Dimensionalität“ in der Analytischen Chemie – Grundlagen und Anwendungen\*\*

Obmann und Übersetzer: Klaus Danzer\*

## 1. Einführung

Der chemische Messprozess, wie er in Lit. [3] definiert ist, kann als eine definierte Transformation (Codierung) von analytischen Informationen in der Probendomäne (chemischen Domäne;  $x = f_1(q)$ , Abbildung 1 links) in Informationen in der Signaldomäne ( $y = f_2(z)$ , Abbildung 1 rechts) verstanden werden.[\*\*\*] Die Auswertung analytischer Messungen entspricht dann der Rücktransformation eines Signals oder einer Signalfunktion in chemische Information (Decodierung).

Für diese allgemeine Transformation  $x = f_1(q) \Leftrightarrow y = f_2(z)$  sind im einzelnen Transformationen auszuführen, die 1) die Informationen über chemische Bestandteile in der Probe (Analyte, Spezies),  $q_i$ , in Signale  $z_i$  überführen sowie 2) die Informationen über Analytmengen (Gehalte),  $x_{q_i}$ , in Signalintensitäten  $y_{z_i}$  umwandeln, wie es durch die Pfeile in Abbildung 1 angedeutet ist



**Abbildung 1.** Beziehung zwischen der Analysenfunktion (Probenzusammensetzung)  $x = f_1(q)$  und der Messfunktion (Signalfunktion)  $y = f_2(z)$  nach Lit. [4].

( $L$  ist im Allgemeinen ein linearer Operator).

Die Analysenfunktion  $x = f_1(q)$  stellt ein zweidimensionales Muster der Probenzusammensetzung dar, und zwar für bestimmte Arten chemischer Bestandteile (Analyte)  $q_i$  und deren Mengen  $x_{q_i}$ . Die Projektion dieses Musters in die Signaldomäne ergibt ein (ebenfalls zweidimensionales) Muster von Signalen unterschiedlicher Intensität, die Signalfunktion (oder Messfunktion, wie in Abbildung 1 rechts dargestellt).

Ausgehend davon kann man die Dimensionalität von chemischen Messungen, Signalfunktionen (Signalfunktionen) und somit analytischen Informationen betrachten. Auf dieser Grundlage wird im Folgenden ein Konzept für die Anwendung des Begriffs Dimensionalität vorgestellt.

denartige Dimensionen, die durch unterschiedliche Arten von Größen (Variablen) charakterisiert sind. Diese können sowohl diskret als auch kontinuierlich sein:

- *physikalische Dimensionen*: Zeit und Raum, charakterisiert durch vier Variable – die Zeit und die drei Raumkoordinaten (Länge, Breite und Höhe oder Tiefe)
- *chemische Dimensionen*: Art, Zahl und Menge von Analyten (relevanten Probenbestandteilen, chemischen Spezies)
- *Messdimensionen (messtechnisch oder signaltheoretisch relevante*

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung („Definitionen von Grundbegriffen mit Bezug zu niedermolekularen und polymeren Flüssigkristallen“) ist für Heft 45/2004 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

## 2. Die Dimensionalität von analytischen Informationen

Das Axiom lautet: Die Dimensionalität eines funktionalen Zusammenhangs ist durch die Zahl der abhängigen und unabhängigen Variablen in der Funktion festgelegt. Somit sind Funktionen des Typs  $a = f(b)$  zweidimensional, des Typs  $a = f(b_1, b_2)$  dreidimensional und des Typs  $a = f(b_1, b_2, \dots, b_n)$   $(n+1)$ -dimensional. Die Darstellung von nur einer Variablen ist eindimensional.

In der Analytischen Chemie umfasst der Begriff Dimensionalität verschie-

[\*] Prof. Dr. K. Danzer  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Lessingstraße 8  
07743 Jena (Deutschland)  
E-mail: claus.danzer@web.de

[\*\*] Copyright© der englischen Fassung, die unter dem Titel „Concepts and Applications of the Term ‚Dimensionality‘ in Analytical Chemistry“ von Klaus Danzer (Jena, Deutschland), Jacobus F. van Staden (Pretoria, Südafrika) und Duncan Thorburn Burns (Belfast, Großbritannien) für die Veröffentlichung in *Pure Appl. Chem.* 2002, 74, 1479–2002[1] vorbereitet wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Technical Report.

[\*\*\*] Domäne wird hier im Sinn von mathematischer Raum gebraucht.

Dimensionen): Signalposition (d.h. Energie- oder Zeitcharakteristik eines Signals) und Signalintensität

- **statistische Dimensionen:** Zahl an Variablen (realer wie latenter), die für die Auswertung herangezogen werden; sie legen den Typ der Datenbehandlung und -auswertung als univariat, bivariat oder multivariat fest.

Diese verschiedenen Arten von Dimensionen können für die Charakterisierung von analytischen Informationen [einzelnen (nur die zweit- oder drittgenannten) oder] in Kombination genutzt werden.<sup>[\*]</sup>

Als Resultat chemischer Messungen werden Signalgrößen erhalten, im Falle instrumentell-analytischer Messungen Signalfolgen oder Signalfunktionen  $y = f(z)$ . Die Registrierung von Signalintensitäten  $y$  als Funktion der Signalposition  $z$  (Abbildung 2) repräsentiert

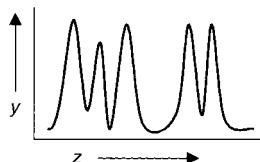


Abbildung 2. Zweidimensionale analytische Information in Form einer Signalfunktion.

eine zweidimensionale Signalfunktion, die rücktransformiert, d.h. durch Auswertung zurückgeführt werden kann in eine zweidimensionale analytische Information  $x = f(q)$ . Auf der Abszisse kann die Energie oder eine mit der Energie zusammenhängende Größe, z.B. Wellenlänge, Frequenz oder Masse/Ladungseinheit, aufgetragen sein (Spektrum) oder die Zeit (Chromatogramm).<sup>[4]</sup> Ausgewertet wird die Signalfunktion in der Regel in beiden Dimensionen.

Eine Auswertung nur einer der zwei Größen, entweder der Intensität  $y_{z_i}$  eines Signals  $z_i$  (das charakteristisch ist für eine bestimmte Spezies in der Probe, siehe Abbildung 3 links) oder des Auftretens bestimmter Signale, welche die Anwesenheit der zugehörigen Spezies in der Probe anzeigen (Abbildung 4), [oder das Fehlen charakteristischer

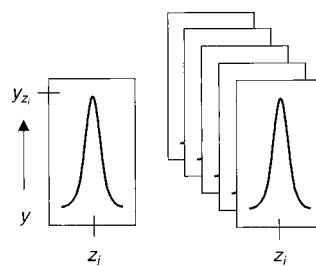


Abbildung 3. Links: eindimensionale Information (in  $y$ -Richtung; quantitative Signalanalyse für einen gegebenen Analyten  $z$ ); rechts: quasimehrdimensionale Information über verschiedene Analyte (Sequenz eindimensionaler Informationen).

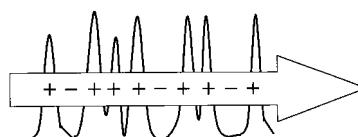


Abbildung 4. Eindimensionale Information (in  $z$ -Richtung; qualitative Signalanalyse, Signalidentifikation).

Signale, das deren Abwesenheit beweist,] repräsentieren typische eindimensionale analytische Informationen. Solche eindimensionalen Informationen entsprechen quantitativen Analysen eines gegebenen Analyten mit typischen Einzelementmethoden wie der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

Quasimehrdimensionale Informationen, wie sie schematisch in Abbildung 3 rechts dargestellt sind, können auf mehrere Arten erhalten werden, z.B.

- durch sequentielle Änderung des Detektionskanals, z.B. der Wellenlänge in der Spektralphotometrie, wodurch verschiedene Analyte nacheinander bestimmt werden können
- durch sequentielle Änderung von Anregungsquellen, z.B. der Hohlkathodenlampen in der AAS
- durch sequentielle Messung ein und desselben Elements in verschiedenen Spezies, die zeitlich getrennt vorliegen, z.B. bei der GC-gekoppelten AAS

Eindimensionale Informationen nach dem in Abbildung 4 dargestellten Schema entsprechen in der analytischen Praxis qualitativen Analysen (Anwesenheitsprüfungen z.B. mittels optischer Emissionsspektroskopie). Die Basis

dafür ist allein die Überschreitung eines kritischen Wertes  $x_C$  durch den Messwert  $x_{z_i}$ .<sup>[3]</sup>

Der häufigste Fall in der Analytischen Chemie ist die Auswertung zweidimensionaler analytischer Informationen, die in Form von Spektren, Chromatogrammen, Thermogrammen, Strom-Spannungs-Kurven usw. vorliegen. Zusätzliche Dimensionen können sich aus folgenden Gründen ergeben:

- Mehrere Trennschritte folgen aufeinander, z.B. in der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie, woraus dreidimensionale analytische Informationen  $y = f(z_1, z_2)$ , wie sie in Abbildung 5 schematisch dargestellt sind, resultieren.

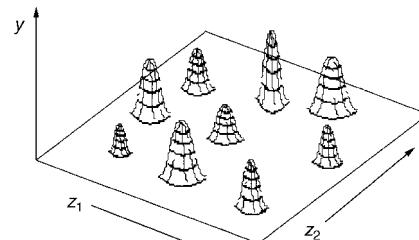


Abbildung 5. Dreidimensionale analytische Informationen mithilfe einer zweidimensionalen Analysentechnik.

- Es handelt sich um zweidimensionale Anregungsexperimente (Anregung mit zwei Wellenlängen in der Fluoreszenzspektroskopie oder Doppelresonanz-NMR-Experimente), die ebenfalls dreidimensionale Informationen  $y = f(z_1, z_2)$  erzeugen.
- Es wird eine Kupplungstechnik verwendet, d.h. eine instrumentelle Verknüpfung zweier Analysenmethoden, meist einer Trennmethode mit einer Bestimmungsmethode, z.B. GC-MS (Abbildung 6).

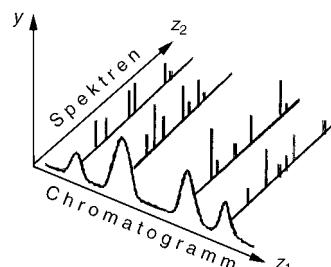
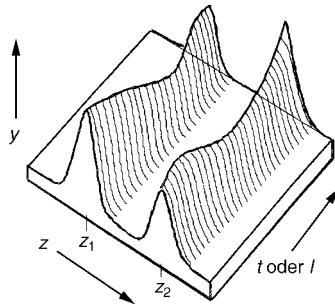


Abbildung 6. Dreidimensionale analytische Informationen mithilfe einer Kupplungstechnik am Beispiel GC-MS.

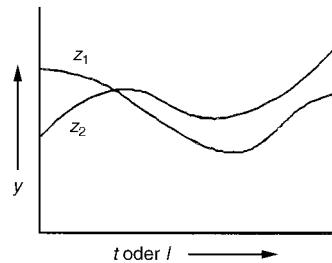
- Es handelt sich um zeitabhängige Messungen, die dreidimensionale Informationen der Art  $y=f(z,t)$  liefern (Abbildung 7). Die gleiche Charakteristik ergibt sich bei Verteilungsanalysen in einer Raumrichtung  $l$ , d.h. Linienscans,  $y=f(z,l)$ .
- Bei analytischen Untersuchungen zur Verteilung einzelner Komponenten



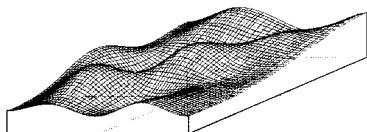
**Abbildung 7.** Zeit- oder raumrichtungsabhängige Messungen, z.B. Linienscan für zwei Analyte  $z_1$  und  $z_2$  mittels Elektronenstrahlmikrosonde, als dreidimensionale analytische Information in unterschiedlicher Darstellungsweise.

### 3. Alternative Charakterisierung der Dimensionalität von Analysenfunktionen und analytischen Informationen

Das Beispiel der „3D“-SIMS-Bilder zeigt, dass die Dimensionalität von analytischen Informationen oder von Messfunktionen gelegentlich nach anderen



ten repräsentieren die Raumrichtungen der Probe zusätzliche Variable. Dies gilt beispielsweise für Linienscans mit Mikrosonden für mehrere Analyte,  $y=f(z,l_x)$ , wobei im Falle zweier Spezies Informationen ähnlich den in Abbildung 7 dargestellten erhalten werden, für Flächen-scans (Oberflächenprofile) mit Mikrosonden für einen bestimmten Bestandteil,  $y=f(z,l_x,l_y)$  (Abbildung 8), für Komponentenbilder für



**Abbildung 8.** Oberflächenprofil eines Analyten (Mn-Verteilung in Eisen in einem Oberflächenbereich, gemessen mittels Laser-Mikro-Emissionsspektroskopie).

einen oder zwei Bestandteile in Form von Schwarzweißdarstellungen,  $z=f(l_x,l_y)$  (Abbildung 9) – für mehrere Komponenten als farbige Verteilungsbilder – sowie für die „3D“-Bilder der SIMS (Sekundärionenmassenspektrometrie), welche in Wirklichkeit vier- oder fünfdimensionale analytische Informationen repräsentieren, je nach der tatsächlichen Funktion –  $y=f(z,l_x,l_y)$ ,  $y=f(l_x,l_y,l_z)$  bzw.  $y=f(z,l_x,l_y,l_z)$ .

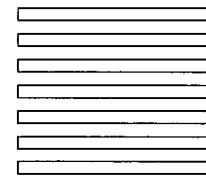
Prinzipien festgelegt wird als in Abschnitt 2 angegeben, wo sie als Zahl der abhängigen und unabhängigen Variablen in einer Analysenfunktion definiert wurde. Im Gegensatz dazu wird in der Signaltheorie die Dimensionalität von Signalfunktionen häufig allein aus der Zahl der unabhängigen Variablen abgeleitet und die der abhängigen Größen außer Acht gelassen. Demzufolge wird eine Signalkurve, d.h. die Aufzeichnung der Signalintensität in Abhängigkeit von einer gegebenen unabhängigen Variablen, meist der Zeit, als eindimensional angesehen. Auch in der analytischen Praxis ist eine solche Betrachtung von Analysenfunktionen gelegentlich üblich, speziell im Zusammenhang mit analytischen Bildern. So werden Spektren hin und wieder als eindimensionale Bilder bezeichnet und Elementverteilungen, wie sie in Abbildung 8 und 9 dargestellt wurden, als zweidimensionale Elementbilder.

*Anmerkung:* Nach der Theorie der fraktalen Dimensionen sind ein-, zwei-, drei- und  $n$ -dimensionale Figuren nur Grenzfälle.<sup>[6]</sup> Nur eine gerade Linie ist streng eindimensional, nur eine ebene Fläche streng zweidimensional usw. Für Kurven wie die in Abbildung 7 rechts ergibt sich eine fraktale Dimension von 1.1 bis 1.3, für eine gekrümmte Fläche



**Abbildung 9.** Flächenscan für ein Element (Si-Verteilung in einem binären Al-Si-Eutektikum, gemessen mittels Elektronenstrahlmikrosonde).

wie in Abbildung 8 eine von rund 2.25 und für die aus einer durchgehenden Linie bestehende Figur in Abbildung 10 eine von etwa 1.9.<sup>[6]</sup> Fraktale Dimensionen spielen in der Analytischen Chemie eine Rolle bei der Materialcha-



**Abbildung 10.** Linienzug mit einer fraktalen Dimension nahe 2.

rakterisierung und bei Problemen der Probenhomogenität.<sup>[7]</sup>

Analysenfunktionen unterschiedlicher Dimensionalität sind im Detail von Danzer et al. in Lit. [5] angegeben worden. Die wichtigsten darunter mit praktischer Relevanz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 4. Dimensionalität von Analysendaten

Die Dimensionalität von Analysendaten muss von der Dimensionalität von analytischen Informationen und Messfunktionen grundsätzlich unterschieden werden. Mess- und Analysendaten werden meist in Form von Datensätzen oder Datenmatrizen dargestellt [Gl. (1)], wobei  $m$  die Zahl der Komponenten (unterschiedliche chemische

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \quad (1)$$

**Tabelle 1:** Auswahl an Analysenfunktionen<sup>[5]</sup> und ihre Dimensionalität.

| Analysenfunktion              | Information   | Dimension |
|-------------------------------|---|-----------|
| $z_{\rho, l_x, l_y, l_z, t}$  | qualitative Durchschnittsanalyse ( $l_x, l_y, l_z, t = \text{const}$ ) für mehrere Komponenten, z. B. eine Reihe von Tüpfelanalysen   | 1         |
| $y_{z, l_x, l_y, l_z, t}$     | quantitative Durchschnittsanalyse ( $l_x, l_y, l_z, t = \text{const}$ ) für eine gegebene Komponente, z. B. Gravimetrie oder AAS  | 1         |
| $y = f(z)_{l_x, l_y, l_z, t}$ | quantitative Durchschnittsanalyse ( $l_x, l_y, l_z, t = \text{const}$ ) für mehrere Komponenten, z. B. ICP-OES <sup>[a]</sup>   | 2         |
| $y = f(l_x)_{z, l_y, l_z, t}$ | Linienanalyse: Ermittlung der Änderung (Verteilung) der Menge (des Gehalts) einer Komponente (festgelegtes $z$ ) entlang einer Linie $l_x$ quer über eine Probe hinweg, z. B. ESMA <sup>[b]</sup>   | 2         |
| $z = f(l_x, l_y)_{y, l_z, t}$ | Oberflächenanalyse: qualitative Darstellung der Anwesenheit (der Verteilung) mehrerer Komponenten über ein Oberflächengebiet (in Abbildung 9 für zwei Komponenten und ESMA <sup>[b]</sup> als Technik gezeigt)  | 3         |
| $y = f(l_x, y)_{z, l_z, t}$   | Oberflächenanalyse: quantitative Darstellung der Änderung (Verteilung) der Menge (des Gehalts) einer bestimmten Komponente über ein Oberflächengebiet (in Abbildung 8 für Mikrofunk-OES <sup>[c]</sup> als Technik gezeigt)   | 3         |
| $y = f(l_x, l_y, l_z)_{z, t}$ | Volumenverteilung einer gegebenen Komponente: SIMS <sup>[d]</sup> -Daten; Darstellung meist mittels kategorialer, d. h. farbcodierter $y$ -Werte  | 4         |
| $y = f(z, l_x)_{l_y, l_z, t}$ | Linienanalyse mehrerer Komponenten: Ermittlung der Änderung (Verteilung) der Menge (des Gehalts) entlang einem Probenquerschnitt $l_x$ (in Abbildung 7 für ESMA <sup>[b]</sup> als Technik gezeigt)   | 3         |
| $y = f(t)_{z, l_x, l_y, l_z}$ | quantitative Prozessanalyse: Messung der Menge (des Gehalts) einer gegebenen Komponente $z$ in Abhängigkeit von der Zeit, z. B. mit Fließtechniken  | 2         |
| :                             | :   | :         |
| $y = f(z, l_x, l_y, l_z, t)$  | quantitative Bestimmung mehrerer Komponenten in Abhängigkeit von Raum und Zeit (räumlich aufgelöste dynamische quantitative Mehrkomponentenanalyse), z. B. mithilfe einer Serie von 3D-SIMS <sup>[d]</sup> -Bildern für unterschiedliche Elemente und zu verschiedenen Zeiten | 6         |

[a] Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma. [b] Elektronenstrahlmikroskopie. [c] Optische Emissionsspektroskopie. [d] Sekundärionenmassenspektrometrie.

Spezies, Probenbestandteile) ist, die in  $n$  Objekten (Proben) bestimmt wurden; die Größen  $x$  sind meist Gehalte (Konzentrationen).<sup>[\*]</sup> Die Matrix (1) hat die Dimension  $n \times m$  und der entsprechende Datensatz wird als  $m$ -dimensional bezeichnet. Das Ziel der multivariaten Datenanalyse ist es, die Dimension von Datensätzen (-matrizen) zu reduzieren, indem redundante Variable in Form von korrelierten Komponentengrößen ermittelt werden. Ergibt sich, dass  $k$  von  $m$  Komponenten mit den übrigen Komponenten korrelieren, verringert sich die Dimension des Datensatzes auf  $m-k$ , was der Zahl unabhängiger Größen entspricht. Das Ziel von Methoden der Datenanalyse wie Faktorenanalyse oder Hauptkomponentenanalyse (PCA)<sup>[\*\*], [8]</sup> ist es, die Dimension des Datensatzes so weit zu reduzieren, dass die Beziehungen zwischen den  $n$  Objekten (Proben) durch minimaldimensionale Displays, möglichst in Form zweidimensionaler oder dreidimensionaler Grafiken, dargestellt werden können. Einzelheiten

über die Dimensionsreduzierung in Datensätzen sind in der chemometrischen Literatur, z. B. Lit. [2,8–10], zu finden.

- [1] K. Eckschlager, K. Danzer, *Information Theory in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] I. E. Frank, R. Todeschini, *The Data Analysis Handbook, Data Handling in Science and Technology*, Vol. 14 (Hrsg.: B. G. M. Vandeginste, S. Rutan), Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [3] L. A. Currie, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1699.
- [4] K. Danzer, L. A. Currie, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 993.
- [5] K. Danzer, K. Eckschlager, D. Wienke, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 312.
- [6] B. B. Mandelbrot, *Fractals. Form, Chance, and Dimension*, Freeman, San Francisco, **1977**.
- [7] K. Danzer, L. Kuechler, *Talanta* **1977**, 24, 561.
- [8] M. A. Sharaf, D. L. Illman, B. R. Kowalski, *Chemometrics*, Wiley, New York, **1986**.
- [9] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, *Chemometrics, A Textbook*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [10] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik. Grundlagen und Anwendungen*, Springer, Berlin, **2001**.
- [11] Der Originaltext wurde von der Commission on General Aspects of Analytical Chemistry der Analytical Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut. – Dieser Kommission gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1998–2001) folgende Personen an: Titularmitglieder: J. F. van Staden (Vorsitzender), R. I. Stefan (Sekretär), K. Danzer, Y. Gohshi, H. Müller; assoziierte Mitglieder: L. H. Keith (1998–1999), L. K. Shpigin, J. Tyson (1998–1999), E. A. G. Zagatto, J. Vessman (2001), D. Thorburn Burns (2001); Ländervertreter: K. Vytrás (Tschechische Republik), J. Inczédy (Ungarn, 1998–1999), D. Thorburn Burns (Irland, 1998–1999), W. Horwitz (USA, 1998–1999), A. Hulanicki (Polen, 2001), S. S. Saavedra (USA, 2001), M. Smyth (Irland, 2001).