
Inhaltsverzeichnis

1	Gegenstand der Chemometrik	1
1.1	Entwicklung der Chemometrik	1
1.2	Gegenstand und Aufgabenbereiche der Chemometrik	2
1.3	Prinzipien und Teilgebiete der Chemometrik	5
1.4	Chemometrik im Internet	8
	Literatur	9
2	Chemische Messungen	12
2.1	Allgemeine Grundlagen	12
2.2	Dimensionalität chemischer Messungen	16
2.3	Wahrscheinlichkeitstheoretische und statistische Grundlagen	20
2.3.1	Messwerthäufigkeiten und -verteilungen	20
2.3.2	Höherdimensionale Verteilungen von Zufallsgrößen	26
2.3.3	Bedingte Wahrscheinlichkeiten und Verteilungen	27
2.3.4	Statistische Parameter: Mittelwerte und Streuungsmaße	29
2.3.5	Vertrauensbereiche	32
2.4	Abhängigkeitsuntersuchungen: Korrelation und Regression	33
2.4.1	Korrelationsanalyse	35
2.4.2	Regressionsanalyse	37
2.4.3	Fehlergrößen der linearen Regression	40
2.4.4	Robuste Regression	44
2.5	Informationstheoretische Grundlagen	45
2.5.1	Informationsgehalt von Messergebnissen	47
2.5.2	Quantitative Messergebnisse unter dem Aspekt der Präzision	52
2.5.3	Quantitative Messergebnisse unter dem Aspekt der Richtigkeit	56
2.5.4	Signal-Rausch-Verhältnis und Informationsgehalt	59
2.5.5	Die Informationsmenge von Mehrkomponentenanalysen	61
2.5.6	Redundanz von Analyseergebnissen	64
2.5.7	Informationsmenge und Informationsleistung von zeit- und orts aufgelösten chemischen Informationen	68
2.6	Systemtheoretische Aspekte chemischer Messungen	70

2.6.1	Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses	72
2.6.2	Verbesserung der Signalauflösung	74
2.7	Von der univariaten zur multivariaten Statistik	77
	Literatur	78
3	Multivariate Datenanalyse	81
3.1	Daten und Datenräume	83
3.1.1	Variablentypen	83
3.1.2	Datenmatrix	84
3.1.3	Lineare Modelle	89
3.1.4	Varianz-Kovarianz- und Korrelationsmatrix	89
3.1.5	Multivariate Distanzmaße	92
3.1.6	Vorgehensweise bei der Datenanalyse	96
3.2	Datenerkundung und -aufbereitung	98
3.2.1	Explorative Datenanalyse und Datenvisualisierung	98
3.2.2	Datenaufbereitung	103
3.3	Faktoren- und Hauptkomponentenanalyse	105
3.4	Clusteranalyse	111
3.4.1	Hierarchische Clusteranalyse	112
3.4.2	Nichthierarchische Verfahren	116
3.5	Klassifikationsverfahren	117
3.5.1	Lineare Diskriminanzanalyse	121
3.5.2	Methode der k -nächsten Nachbarn	123
3.5.3	Weitere Methoden	124
3.6	Regression und Modellierung	125
3.6.1	Multiple lineare Regression	126
3.6.2	Hauptkomponentenregression	127
3.7	Softwareaspekte	128
3.7.1	Datenformate	128
3.7.2	Datenanalysesoftware	128
	Literatur	131
4	Probennahme	133
4.1	Repräsentanz von Proben	133
4.2	Inhomogene Untersuchungsobjekte	136
4.3	Repräsentative Probenanzahl	138
4.4	Experimentelle Ermittlung des Probennahmefehlers	140
4.5	Zeitabhängige Probennahme	146
4.6	Geostatistische Probennahmemodelle	151
	Literatur	153

5	Planung und Optimierung chemischer Experimente und Messungen	156
5.1	Statistische Versuchsplanung	156
5.1.1	Vollständige Versuchspläne	157
5.1.2	Unvollständige Versuchspläne	159
5.1.3	Auswertung von Faktorplänen	162
5.1.4	Anwendungen der SVP	163
5.2	Optimierungsverfahren	166
5.2.1	Response-Surface-Methode	168
5.2.2	Box-Wilson-Optimierung	168
5.2.3	Sequentielle Simplex-Optimierung	169
5.2.4	Globale Optimierungsverfahren	171
	Literatur	175
6	Signal- und Bildverarbeitung	176
6.1	Charakteristik von Signalen	176
6.1.1	Signalentstehung	176
6.1.2	Signaltypen	177
6.1.3	Prinzipien der Signalverarbeitung	179
6.2	Fourier-Transformation	180
6.2.1	Fourier-Integral	180
6.2.2	Eigenschaften von FT-Paaren	183
6.2.3	Diskrete Fourier-Transformation	185
6.2.4	Zweidimensionale Fourier-Transformation	187
6.2.5	Wichtige Fourier-Korrespondenzen	188
6.2.6	Faltung und Faltungstheorem	191
6.3	Elemente der Systemtheorie	195
6.3.1	Wechselwirkung von Signalen mit Systemen	195
6.3.2	Systemanalyse	198
6.3.3	Signalbegrenzung und Frequenzauflösung	199
6.3.4	Diskretisierung und Frequenzbereich	201
6.4	Digitales Filtern/Konvolution	204
6.4.1	Signalglättung	205
6.4.2	Signalkorrekturen	209
6.4.3	Gradientenverstärkung	210
6.4.4	Dekonvolution	213
6.5	Korrelation und Leistungsspektren	216
6.5.1	Autokorrelation und spektrale Leistungsdichte	216
6.5.2	Kreuzkorrelation und spektrale Kreuzleistungsdichte	218
6.5.3	Systemcharakterisierung durch Rauschen	219
6.6	Wavelets: ein neues Werkzeug für die Signalanalyse	220
6.6.1	Charakterisierung instationärer Signale	220
6.6.2	Was ist Wavelet-Analyse?	224

6.6.3	Diskrete Wavelet-Transformation (DWT)	227
6.6.4	Anwendungen	229
6.7	Datenreduktion und Interpolation	230
6.7.1	Datenreduktion	230
6.7.2	Bildsegmentierung	233
6.7.3	Interpolation	234
6.7.4	Interpolation mit Splinefunktionen	236
6.8	Bilddarstellung	238
6.8.1	Bilder als Datensätze	238
6.8.2	Histogramme	239
6.8.3	Profile und Konturen	241
	Literatur	241
7	Kalibration	243
7.1	Analytische Informationen und Messergebnisse	243
7.2	Kalibration quantitativer Analysenverfahren	247
7.3	Experimentelle Kalibration	249
7.3.1	Verfahren der linearen Kalibration	251
7.3.2	Fehlergrößen der linearen Kalibration und der Auswertung	253
7.3.3	Validierung empirischer Kalibrationen	255
7.4	Kalibration durch Standardaddition	259
7.5	Dreidimensionale Kalibration	260
7.6	Nichtlineare Kalibration	263
7.7	Mehrkomponenten-Kalibration	266
7.8	Multivariate Kalibration	268
7.8.1	Klassische Kalibration	270
7.8.2	Inverse Kalibration	273
7.9	Kalibration mit Künstlichen Neuronalen Netzen	279
7.9.1	Künstliche Neuronale Netze	280
7.9.2	Mehrschichtige Perceptrons (MLP)	281
7.9.3	Radial Basis Function (RBF)-Netze	284
	Literatur	286
8	Auswertung analytischer Messungen	289
8.1	Auswertung qualitativer Analysen und Identifikationen	289
8.2	Auswertung quantitativer Zusammenhänge mit absoluten und definitiven Analysenverfahren	292
8.3	Auswertung relativer Analysenverfahren nach experimenteller Kalibration	294
8.4	Statistische Bewertung von Analyseergebnissen	295

8.4.1	Signifikanzprüfungen	295
8.4.2	Tests für Messreihen	297
8.4.3	Vergleich von Messreihen	298
8.4.4	Vergleich mehrerer Mittelwerte: Einfache Varianzanalyse . . .	300
8.4.5	Mehrfache Varianzanalyse	304
8.4.6	Vertrauensbereiche	307
8.4.7	Mess- und Ergebnisunsicherheit	311
8.5	Selektivität und Spezifität	313
8.6	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze	318
	Literatur	323
9	Klassifikation und Interpretation von Mess- und Analysendaten	324
9.1	Anwendungsgebiete	324
9.1.1	Anwendungen nichtüberwachter Methoden	326
9.1.2	Anwendung überwachter Methoden	326
9.2	Anwendungsbeispiele der multivariaten Datenanalyse	327
9.2.1	Lebensmittelanalytik	327
9.2.2	Weinanalytik	329
9.2.3	Chemische Industrie	332
9.2.4	Klinische und forensische Analytik	334
	Literatur	335
10	Spektrenauswertung	337
10.1	Bibliothekssuche und Spektrenbibliotheken	338
10.1.1	Prinzipien	338
10.1.2	Realisierung der Bibliothekssuche	339
10.1.3	Methodische Aspekte der Bibliothekssuche	341
10.2	Spektreninterpretation und Strukturermittlung	344
10.2.1	Spektren-Struktur-Relationen	344
10.2.2	Expertensysteme zur Strukturermittlung	346
10.2.3	Lineare Lernmaschine (Entwicklung von Diskriminanzfiltern) .	348
10.2.4	Spektreninterpretation mit Neuronalen Netzen	350
10.3	Spektrenresolution	352
10.3.1	Spektrale Resolution einfacher Gemische	353
10.3.2	Bandentrennung und Spektrensimulation	356
10.4	Spektren-Eigenschafts-Korrelationen	360
	Literatur	362

11 Qualitätssicherung 365

 11.1 Grundlagen und Prinzipien 365

 11.2 Validierung von Analysenverfahren 368

 11.3 Statistische Qualitätskontrolle 369

 11.3.1 Statistische Qualitätskriterien 370

 11.3.2 Attributprüfung 372

 11.3.3 Sequenzanalyse 372

 11.3.4 Qualitätsregelkarten 374

 11.3.5 Ringversuche 379

 11.4 Labor-Informationsmanagement-Systeme (LIMS) 383

 11.5 Qualitätssicherung von Software 385

 11.5.1 Definition und Aufgabenstellung von Software 385

 11.5.2 Qualitätsmerkmale von Software 386

 11.5.3 Qualitätssicherung bei der Softwareentwicklung 387

 11.5.4 Softwarevalidierung 388

 Literatur 389

Sachverzeichnis 393