

Fortschrittsbericht • Progress Report

Expertensysteme zur Unterstützung der analytischen Chemie: Intelligente Anwenderberatung für die ICP-Massenspektrometrie

F. Klages und G. Wunsch

Hannover, Fachbereich Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie

Eingegangen am 10. Mai 1995

Expert Systems to Assist Analytical Chemistry: Intelligent User Counseling in ICP-Mass Spectrometry

Abstract. Because ICP-mass spectrometry is a sensitive and rather new technique, some operators may lack the required thorough expertise. An intelligent system is presented which at first helps to identify any problems originating from the components of the actual sample. By demand of the user an experimental strategy to acquire any lacking information is provided. Based on this knowledge possible interferences are prognosticated. An appropriate operating procedure is then

proposed, including suitable details of sample preparation. After the analytical measurement a scanned mass spectrum may be automatically checked for plausibility and for evidence of unexpected sources of error. The system is strictly organized in separated modules. It is open for easy introduction of additional knowledge and for the cooperation with the software of the spectrometer. The expert system shell Nextpert has been used as a building tool.

Die Situation des Anwenders in der ICP-MS

Unter allen in der Routine eingeführten Methoden zur Element-Analytik gilt die ICP-Massenspektrometrie als die empfindlichste und dies im doppelten Sinne des Wortes: Eine niedrige Nachweisgrenze für die Analyten bedeutet umgekehrt in der Praxis eine hohe Matrix-Konzentration. Diese wiederum gibt Anlaß zu vielen möglichen Störungen. Natürlich muß etwas gegen diese getan werden, aber die ICP-MS ist eine noch sehr junge Technik: Viele Störungs-Möglichkeiten sind bislang erst den wenigen Spezialisten bekannt. Der Umgang mit dem eher physikalisch bedingten Teil der Probleme wird auch dadurch erschwert, daß deren Ursachen bislang nur unvollkommen verstanden werden, die Geräte noch keinesfalls ausgereift sind und die üblichen Quadrupol-Massenfilter eine eigentlich unzureichende Auflösung haben [1]. Chemisch bedingte Fehlerquellen verlangen angepaßte Probenvorbereitungen

und gegebenenfalls eine Spuren-Matrix-Trennung (SMT). Diese aber sind für die ICP-MS vielfach erst in Entwicklung oder jedenfalls noch längst nicht Allgemeingut.

Vielerorts werden ICP-MS-Geräte aufgestellt, aber schlechterdings fehlen dann während einer längeren und sehr fehlerträchtigen Zeit die Fachkenntnisse. Abhilfe kann ein computergestütztes, intelligentes Beratungssystem schaffen. Dieses enthält nicht nur das erforderliche Wissen (denn solches findet man auch im vorhandenen „manual“ und in weitverstreuter Literatur). Die als „Expertensystem“ bekannt gewordenen Techniken der Wissensdarstellung ermöglichen es vielmehr, Schwierigkeiten vorab zu erkennen, in ihrem fachlichen Kern offenzulegen und Lösungsvorschläge zu erzeugen. Dies geschieht vorwiegend interaktiv mit dem Anwender, teils aber auch automatisch, soweit das Meßgerät die benötigten Informationen direkt verfügbar macht. Es sei hier nochmals herausgestellt, worin der Unter-

schied zwischen Expertensystemen einerseits und Büchern sowie Datenbanken andererseits besteht: Die beiden letzteren Medien verhalten sich völlig passiv und überlassen es der Findigkeit und dem Sachverstand des Benutzers, den in ihnen enthaltenen Schatz zu heben. Weder das Medium Schrift noch die Felder einer Datenbank sind ein anfängertaugliches Mittel, komplexe Zusammenhänge und unklare Möglichkeiten beherrschbar zu machen [2, 3].

Der Beratungsbedarf

Kurz-Charakterisierung der ICP-Massenspektrometrie

Die Proben werden über Zerstäuber oder elektrothermal einem Plasma zugeführt, in welchem mit hoher Ausbeute Atom-Ionen gebildet und durch eine kleine Blende (Sampler) in das Massenspektrometer eingesaugt werden. Die Aufgabenstellungen entstammen sehr unterschiedlichen Gebieten: Wässer, Gesteine, biologisch-medizinisches Material, höchstreine Elektronik-Chemikalien sowie „Umwelt“-Proben von bisweilen abenteuerlichem Ursprung. Die für AAS und ICP-AES bewährten Probenvorbereitungen sind häufig untauglich: Probe und Lösesäure dringen substantiell ins Meßsystem ein und verursachen Korrosion und Ablagerungen. Vor allem im sog. Interface-Bereich zwischen Plasma und eigentlichem Massen-Separator entstehen zahlreiche Molekül-Ionen, welche zu gravierenden spektralen Störungen führen. Dies hat Folgen für die Wahl der Meßparameter, die Kalibration und die Probenvorbereitung.

Spektrale Störungen

Da ein Quadrupol-Massenspektrometer nur eine beschränkte Massenauflösung ermöglicht, werden Spezies mit ähnlichen Massen nicht mehr getrennt und vom Detektor ohne Unterscheidung registriert. Oxidspezies (MO^+) und andere polyatomare Spezies können z.B. durch im Plasma nicht gespaltene Moleküle, Reaktionen an der Grenzschicht usw. entstehen [4], während Elemente mit niedrigem 2. Ionisierungspotential zur Bildung von doppelt geladenen Ionen (M^{2+}) neigen. Als Quellen kommen Plasmagas, Aufschlußsäuren und Probenmatrix in Betracht. Aus dem Plasmagas stammen Teilchen wie Ar^+ , ArO^+ , Kr^+ , aus Aufschlußsäuren z. B. ClO^+ , Cl^+ , aus der Probenmatrix z. B. $^{87}\text{Rb}^+$, wodurch $^{87}\text{Sr}^+$ gestört wird.

Spektrale Störungen bewirken, daß das Analytsignal durch eine andere Spezies gleicher Masse erhöht wird. Ohne Korrektur ergibt sich ein viel zu hoher Analytgehalt in der Probe.

Nichtspektrale Störungen

Nichtspektrale Störungen können verschiedene Ursachen haben. Beispielsweise erzeugen hohe Salzkonzentrationen eine Verstopfung des Zerstäubers, leicht ionisierbare Elemente führen zu Störungen der Ionisation, und Coulomb-Wechselwirkungen der Ionen untereinander haben Raumladungseffekte zur Folge. Nichtspektrale Störungen bewirken, daß das Analytsignal verfälscht wird. Im Gegensatz zu den spektralen Störungen kann das Analytsignal auch verringert werden. Sowohl spektrale als auch nichtspektrale Störungen sind in hohem Maße von der Art der Probenmatrix abhängig [1].

Bei einer Messung mit dem ICP-Massenspektrometer müssen im wesentlichen folgende Schritte durchgeführt werden:

- a) Zusammenstellung von internen und externen Standards
- b) Probenvorbereitung, abhängig von den zu erwartenden Störungen
- c) Optimierung der Geräteparameter
- d) Definition der zu messenden Massen im Elementmenü
- e) Eigentliche Messung mit dem ICP-MS
- f) Berechnung des Ergebnisses
- g) Plausibilitäts-Kontrolle des Ergebnisses

Ein Beratungssystem sollte den Anwender vor der Messung darüber informieren, welche Störungen in Abhängigkeit der Analyse auftreten können und welche Abhilfen erforderlich sind. Nach der Messung sollte das ICP-Massenspektrum nach Hinweisen auf Störungen untersucht und das Analyseergebnis auf Richtigkeit überprüft werden.

Vorteile des Expertensystems bei der Anwenderberatung

Bisherige ICP-MS Anwenderberatung

Wenn ein menschlicher Experte nach denkbaren spektralen Störungen sucht, wird er zunächst die Isotopentabelle heranziehen und auf Massengleichheiten überprüfen. Wie bereits erwähnt, wird ^{87}Sr von ^{87}Rb wegen Massengleichheit überlagert. Zur Untersuchung solcher Massenüberlagerungen werden in der Literatur Datenbanken, wie z.B. MS-Interview [5] genannt. Letzteres ist ein starres, mit Pascal entwickeltes System. Es gibt beim Anklicken eines Elements mit ausgesuchtem Isotop alle denkbaren Elemente mit deren natürlichen Häufigkeiten aus, die Massengleichheit mit dem Analyt isotop haben. Auf derart primitive Weise entsteht keinerlei Information über die tatsächlich zu erwartenden Stö-

rungen und deren Größe. Der Anwender muß vielmehr selbst die spektralen Störungen abschätzen. Chemische Beratung im Vorfeld und Plausibilitäts-Prüfung im Nachhinein fehlen völlig.

Die neue Anwenderberatung mit dem Expertensystem

Das System führt einen Dialog mit dem Anwender, um die Probenart zu charakterisieren, bewertet die Größe der zu erwartenden Massenüberlagerungen und stellt eine der Aufgabenstellung gemäße Arbeitsvorschrift vor. Nach der Messung erfolgt eine Überprüfung des aufgenommenen ICP-Massenspektrums, ob z.B. die zu erwartenden Massenüberlagerungen aufgetreten sind. Wenn solche gefunden und charakterisiert werden können, so erarbeitet das System eine modifizierte Arbeitsvorschrift. Um das Expertensystem erweitern und neuen ICP-MS Gerätegenerationen anpassen zu können, wurde ein modularer Aufbau [6] bevorzugt, s. Abb. 1.

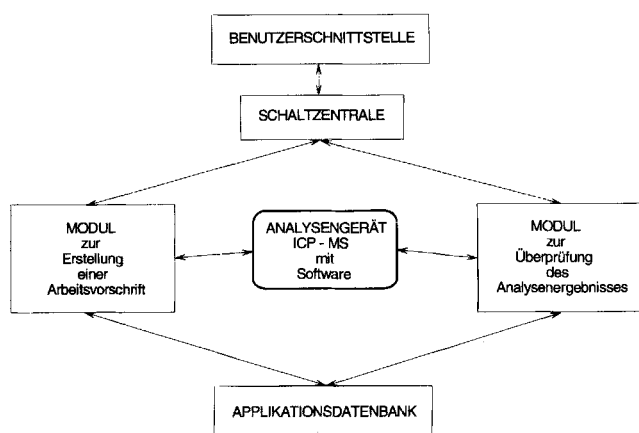


Abb. 1 Modulares System zur intelligenten Anwenderberatung in der ICP-MS.

Modul Probenvorbereitung

Dieses generiert aufgrund eines Dialogs mit dem Anwender vor der Messung mit dem ICP-MS eine Arbeitsvorschrift.

Modul Störung/Plausibilität

Ein bereits aufgenommenes Spektrum wird auf Störungen und Richtigkeit überprüft.

Modul Schaltzentrale

Hier wird zunächst festgestellt, ob der Anwender eine Beratung vor der Messung wünscht oder ob ein bereits aufgenommenes Spektrum auf Richtigkeit untersucht werden soll. Dementsprechend aktiviert die Schaltzentrale die entsprechenden Module und steuert den Informationsfluß.

Applikationsdatenbank

Diese enthält Faktenwissen, welches während der Suche nach Arbeitsvorschriften bzw. Überprüfung des aufgenommenen Spektrums von den Modulen herangezogen wird. In dieser Datenbank sind z.B. die Isotopentabelle, Arbeitsvorschriften usw. abgelegt.

Anwenderberatung vor der Messung

Erkennung möglicher Massenüberlagerungen

Eine Suche nach denkbaren Massenüberlagerungen ist für das ICP-MS Expertensystem eine wichtige Grundlage. Ziel war es zunächst nach dem Vorbild von MS-Interview [5] nach solchen Fehlerursachen zu suchen. Dabei wird folgendes Prinzip angewandt: Nach Vorgabe der Suchparameter und des Suchbereichs in der Isotopentabelle werden in einer Schleife die Bedingungen zur Massenüberlagerung durch störende Spezies herangezogen. Nach Durchlauf der Schleife erfolgt die Speicherung des Ergebnisses. Bedingung für eine Isotopstörung ist, daß die Masse des möglicherweise störenden Isotops eines anderen Elements in der Probenmatrix der Masse des Analytisisotops entspricht. Die Abbildung 2 verdeutlicht dieses Prinzip. Um auch polyatomare Spezies wie z.B. BaO^+ und doppelt geladene Ionen wie z.B. Ba^{2+} zu erfassen, wurde die Bedingung

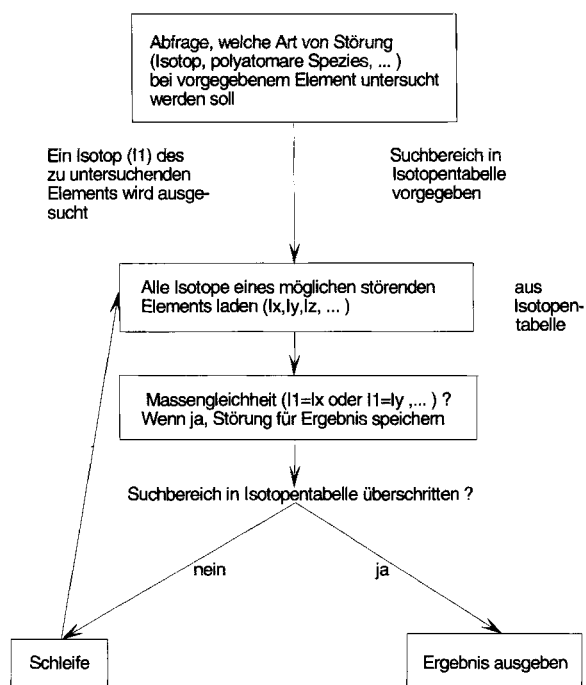


Abb. 2 Logische Konzeption zur Erkennung möglicher Massenüberlagerungen in der ICP-MS vor der Messung.

für Massengleichheit erweitert: Die Spezies $^{138}\text{Ba}^{2+}$ hat das gleiche Masse/Ladungs-Verhältnis wie $^{69}\text{Ga}^{+}$. Wenn die halbe Masse des Isotops des störenden Elements genauso groß wie die Masse des Analytisolots ist, kann es möglicherweise zu einer Massenüberlagerung kommen. Analog ist die Suche nach Störungen durch Spezies wie MO^{+} und ähnliche. Nach diesem Prinzip wird die Grundbedingung überprüft, die gelten muß, damit überhaupt Massenüberlagerungen und damit spektrale Störungen vorliegen können.

Bewertung der Massenüberlagerungen

Damit eine Massenüberlagerung (spektrale Störung) auftreten kann, muß natürlich das störende Element überhaupt in der Probenmatrix vorliegen. Nur wenn Rubidium in der Probe enthalten ist, braucht eine Massengleichheit mit Strontium in Betracht gezogen zu werden. – Gerade zu dieser eigentlich selbstverständlichen Überlegung sind bisherige Datenbank-„Beratungen“ aber nicht fähig! – Die Größe der spektralen Störung ist um so höher, je größer die natürliche Häufigkeit des störenden Ions im Vergleich zum Analyt ist. Bei Teilchen wie BaO^{+} bestimmt nur die Häufigkeit des zugrundeliegenden Barium-Isotops die Häufigkeit des Oxid-Kations, da der zur Bildung von BaO^{+} nötige Sauerstoff in einer wäßrigen Lösung im Überschuß vorliegt.

Obwohl das Plasma eine sehr effiziente Ionenquelle ist, gibt es Elemente, die in nur geringem Umfang ionisiert werden. Die wichtigsten sind Chlor und Fluor. Ferner ist die Größe der Störung abhängig vom „Mass-Response“, der spektralen Empfindlichkeit des Detektors. Sie ändert sich von leichten zu schweren Massen erheblich. Bei ähnlichen Massen kann man aber von ähnlichen Faktoren ausgehen. Zur Ermittlung der „Response-Kurve“ wird bei dem von uns benutzten Gerät der Fa. Fisons durch die Spektrometer-Software eine quadratische Regression durchgeführt. Bei polyatomaren Spezies und doppelt geladenen Ionen müssen die Bildungsrate berücksichtigt werden. Die Bildungsrate der Spezies ist das Signalverhältnis zwischen dem doppelt geladenen Ion bzw. der polyatomaren Spezies und dem dazugehörigen einfach geladenen Ion.

Tab. 1 Spektrale Störungen der Eisen-Bestimmung in Abhängigkeit von Matrix und Lösesäure

Eisenisotop	Argon	Säure	Matrix
^{54}Fe	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$	^{54}Cr
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$		
^{57}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$		
^{58}Fe	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$		^{58}Ni

Das Beratungssystem muß die Größe des Störsignals auf dem Analytsignal vorhersagen können. Es benötigt hierzu die Feststellung der Massenüberlagerung nach dem bereits vorgestellten Prinzip, ferner die Isotopen-Häufigkeiten, die Bildungsrate des Störions, die zu erwartenden Konzentrationen und den Unterschied der Responsefaktoren zwischen Analyt und Störelement.

Anwendungsbeispiel

Bei einer Studie zur Bioverfügbarkeit von Eisen [7] im menschlichen Körper können bei verschiedenen biologischen Proben durch Nickel bzw. Chrom im aufgenommenen Spektrum Überlagerungen auf Eisen-Isotopen auftreten. Tabelle 1 listet sie auf. Während bei genügend hohen Eisen-Konzentrationen der Argon-Untergrund auf ^{57}Fe und ^{58}Fe zu vernachlässigen ist, kann die Störung von ^{58}Ni auf ^{58}Fe je nach Nickelgehalt verschieden groß sein. Die Abbildungen 3 und 4 verdeutlichen dies für die Konzentrations-Verhältnisse Ni:Fe = 10:1 bzw. 1:10. Bei steigendem Nickelgehalt wird das Signal von ^{58}Fe immer stärker durch Nickel überdeckt. Die natürliche Häufigkeit von ^{58}Ni ist mit 26% höher als die von ^{58}Fe mit 0,3%, so daß nur bei hohen Eisenkonzentrationen Fe noch sicher mit dem ^{58}Fe -Signal bestimmbar ist. Bei hohen Konzentrationen und hohen natürlichen Häufigkeiten des Analytisolots ist eine Korrekturrechnung bei spektralen Störungen wohl möglich (hier z.B. eine Ni-Bestimmung mit ^{58}Ni). Bei geringen Analytkonzentrationen und geringen Häufigkeiten (hier z.B. Fe-Bestimmung mit ^{58}Fe) empfiehlt sich jedoch die Suche nach einem Analytisolot ohne spektrale Störung bzw. eine Spuren-Matrix-Trennung zur Beseitigung der Störung. Wenn einem Analytisolot womöglich noch ein weiteres Ion eines (anderen) Störelements überlagert ist, läßt sich mit Korrekturrechnungen [8] überhaupt keine ausreichende Genauigkeit mehr erzielen.

Vorgehensweise des Expertensystems

Das Modul Probenvorbereitung bekommt vom Anwender die Information, daß Eisen in einer biologischen Matrix, z.B. Fäkalie zu bestimmen ist. Hieraus kann abgeleitet werden, daß nur wenig Eisen, aber ein nicht zu vernachlässigender Nickelgehalt in der Probe zu erwarten ist. Aufgrund der Massengleichheit zwischen ^{58}Fe und ^{58}Ni ist die Bedingung erfüllt, daß es eine spektrale Störung auf ^{58}Fe geben könnte. Aus den zu erwartenden Konzentrationen, natürlichen Häufigkeiten, Ionisationsgraden und der Massen-Empfindlichkeits-Kurve kann die Größe des störenden Nickel-Signals auf ^{58}Fe geschätzt werden. In einem weiteren Teil des Moduls Probenvorbereitung wird ein Eisenisotop gesucht,

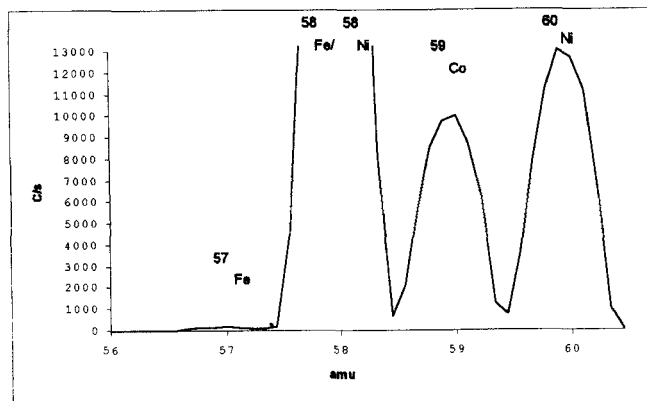


Abb. 3 Einfluß des Analyt : Matrix-Verhältnisses auf die Auswahl der Meßbedingungen. Ni : Fe = 10 : 1

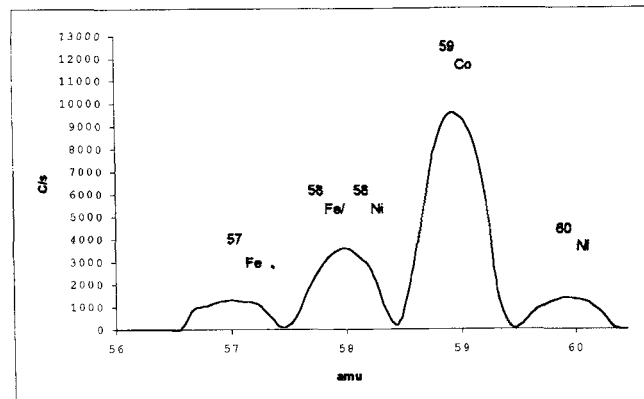


Abb. 4 Einfluß des Analyt : Matrix-Verhältnisses auf die Auswahl der Meßbedingungen. Ni : Fe = 1 : 10

welches keine bzw. eine erheblich geringere spektrale Störung aufweist. Hierzu wird auch der zu erwartende Untergrund durch Argon aus dem Plasmagas herangezogen, um ein günstiges Signal/Untergrund-Verhältnis zu gewährleisten. – Wenn kein geeignetes Analyt-isotop gefunden wird, ist eine Spuren-Matrix-Trennung nötig. Die Arbeitsvorschrift für den Aufschluß der organischen Matrix muß im vorliegenden Fall um die Abtrennung von Nickel erweitert werden. Da Nickel einen Hexamminkomplex in ammoniakalischer Lösung bildet, kann es vom $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z.B. mit einer Mikrofiltration abgetrennt werden [7].

Massenüberlagerungen durch polyatomare Spezies und mehrfach geladene Ionen

Wenn z.B. ^{58}Ni durch $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ überlagert würde, hängt die Größe der Störung nicht nur von der Calciumkonzentration, sondern auch von der CaO-Bildungsrate ab. Diese ist das Signalverhältnis der Spezies zu ihrem Ursprungsteilchen, hier ^{42}Ca . Bei einer abschätzbaren Calcium-Konzentration, abhängig von der Art der Probenmatrix, muß die Bildungsrate ermittelt werden, um die CaO-Störung auf Nickel zu beurteilen. Diese Beurteilung ist auch für das Modul zur Überprüfung des bereits aufgenommenen Spektrums auf Störungen wichtig. Hat der Anwender bei seiner Messung nicht die richtigen Geräteparameter eingestellt, so muß das Expertensystem die Größe einer Massenüberlagerung auch unter diesen veränderten Bedingungen abschätzen können, um z.B. andere Fehlerquellen richtig zu bewerten. Solche Bildungsrate von Teilchen wie M^{2+} , MO^+ u. ä. sind abhängig von den Geräteparametern des ICP-Massenspektrometers [8]. Für eine gute Schätzung der Bildungsrate ist außerdem Kenntnis über die Reproduzierbarkeit erforderlich. Allgemeine, theoretische Angaben über diese Größen sind beim gegenwärtigen For-

schungsstand nicht möglich. Sie werden es auch in Zukunft nur sehr begrenzt sein können, da sie u.a. stark vom Gerätetyp und dessen Justierzustand abhängen. Intelligente Anwenderberatung muß deshalb einen Meßplan bereithalten, welcher diese Informationen für die aktuellen Bedingungen zu ermitteln gestattet. Um das Expertensystem überhaupt zweckmäßig gestalten zu können, haben wir Messungen mit folgenden Geräteparametern durchgeführt: Plasmaleistung, Zerstäubergasrate, Hilfsgasrate, Probenaufnahmerate (als Drehzahl der peristaltischen Pumpe). Im Rahmen eines Versuchs wurden diese Parameter variiert. Die Plasmaleistung und die Zerstäubergasrate wurden mit jeweils 4, die Hilfsgasrate und die Probenaufnahmerate mit jeweils 3 Einstellungen berücksichtigt. Als MO^+ - und M^{2+} -Bildner wurden Cer, Thorium und Uran mit Konzentrationen von jeweils 100 ppb in der zu untersuchenden Lösung

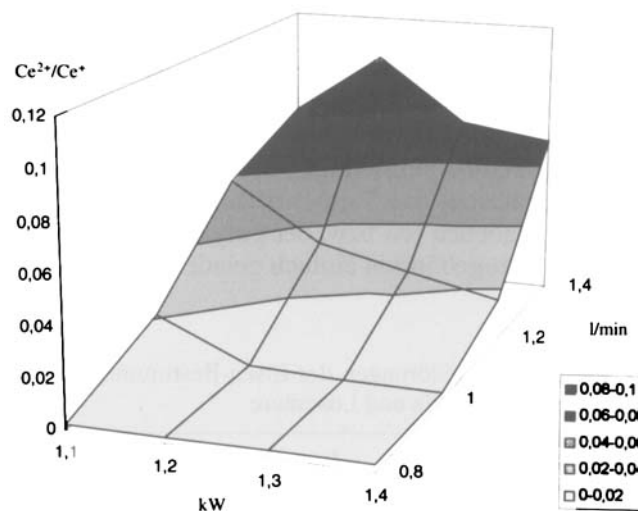


Abb. 5 Abhängigkeit der Bildung eines zweifach geladenen Ions (Ce^{2+}) von der Plasma-Leistung (kW) und dem Zerstäubergasstrom (l/min), normiert als Verhältnis $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$.

herangezogen. Das Ergebnis zeigt, daß die M^{2+} - und MO^+ -Bildungsraten mehr von der Zerstäubergasrate und der Plasmaleistung [4] als von den Parametern Hilfs-gas und Probenaufnahmerate abhängen. Die Abbildung 5 zeigt als Beispiel die Bildungsraten von Ce^{2+} bei einer Hilfs-gasrate von 0,5 l/min und Pumpendrehzahl von 20 U/min (ca. 0,5 ml/min Probenaufnahmerate) und mehreren Plasmaleistungen bzw. Zerstäubergasraten. Bezüglich der Langzeit-Reproduzierbarkeit unter konstanten Geräteparametern nennt die Literatur für die Bildungsrate von BaO^+ eine maximale Streuung von ca. 30% pro Jahr um den Mittelwert [9]. Durch den beschriebenen Versuchsplan ist es möglich, Bildungs-raten von M^{2+} - bzw. MO^+ -Spezies auch unter Nicht-standard-Geräteparametern wesentlich genauer zu schätzen. Bei einer Überprüfung des bereits aufgenommenen Spektrums mit dem Modul Plausibilitätsprüfung des Expertensystems ist diese Schätzung besonders wichtig.

Anwenderberatung nach der Messung

Das Modul Plausibilitätsprüfung soll ein bereits aufgenommenes Spektrum auf Richtigkeit überprüfen. Zur Charakterisierung eines Analytelements wird hierzu das

Isotopenverhältnis herangezogen. Weicht dieses von dem erwarteten [10] stärker ab, so liegt der Verdacht einer Massenüberlagerung (spektralen Störung) auf einem oder weiteren Analyt-isotopen nahe. Geringe Abweichungen von den aus der Isotopentabelle zu erwartenden Verhältnissen haben ihre Ursache in Meßungenauigkeiten und der sog. Massendiskriminierung: Das Massenspektrometer hat nicht die gleiche Empfindlichkeit für die jeweiligen Analyt-isotope. Im Modul Plausibilitätsprüfung wird die Abweichung der im Spektrum gemessenen Isotopenverhältnisse von den aus der Isotopentabelle berechenbaren überprüft. Die Abbildung 6 zeigt die Vorgehensweise des Systems. Zu weiteren Möglichkeiten intelligenter Plausibilitätsprüfung siehe auch [3].

Bei einer Abweichung der Isotopenverhältnisse, die größer als ein Schwellenwert ist, erfolgt eine Überprüfung, welche Massenüberlagerung in Abhängigkeit der Probenmatrix vorliegen könnte. Dazu wird das im Modul Probenvorbereitung vorgestellte Prinzip herangezogen. Nun ist es möglich, ein bereits aufgenommenes Spektrum auf Richtigkeit zu überprüfen: Zu Beginn der Beratung war der Anwender schon gefragt worden, welche Art von Probenmatrix untersucht werden soll. Das Modul Probenvorbereitung hatte, wie beschrieben, vor der Messung eine Arbeitsvorschrift erzeugt. Anhand der Klassifizierung der Probenmatrix kann das Expertensystem nun nachträglich den Grad der prognostizierten spektralen Störung mit der im Spektrum tatsächlich gemessenen vergleichen. Für eine Überprüfung der Richtigkeit des Analysenergebnisses ist es besonders wichtig, spektrale Störungen (neben Matrixeffekten) zu erfassen, um eine Verfälschung des Analysenergebnisses zu vermeiden. Wenn z.B. eine spektrale Störung zu erwarten ist und im gemessenen Spektrum auch tatsächlich eine Abweichung des Isotopenverhältnisses in der angemessenen Größenordnung vorliegt, so liegt der Verdacht der Massenüberlagerung nahe. Da ein Analyt-signal auch durch mehrere Spezies, z.B. M^+ -Ionen von zwei in der Probenmatrix vorliegenden Elementen bzw. M^{2+} - oder MO^+ -Spezies gestört werden kann, wird die größte bzw. wahrscheinlichste Störung gesucht. Notfalls könnte nach der Überprüfung das Modul eine Korrekturrechnung mit Kenntnis des störenden Elements der Probenmatrix vorschlagen. Weit besser ist es allerdings, diese Störung seitens der Matrix zu vermeiden, indem die Probenvorbereitung entsprechend modifiziert wird.

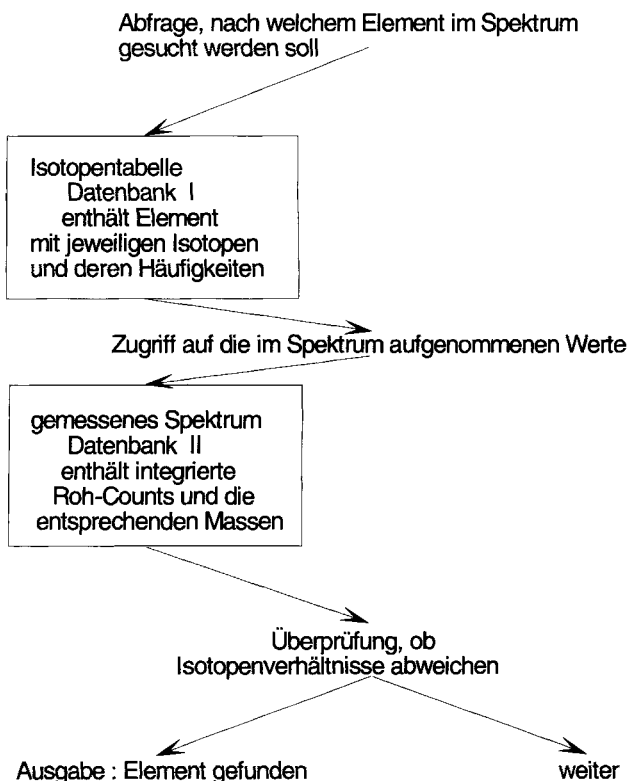


Abb. 6 Logische Konzeption zur Erkennung möglicher Massenüberlagerungen in der ICP-MS nach der Messung

Diskussion und Ausblick

Das vorgestellte Expertensystem ist ein ebenso abgeschlossener wie erweiterungsfähiger Ansatz für eine intelligente Beratung von Leuten, die erst Experten

werden wollen. Sein Leistungsangebot beginnt derzeit bei der Probenvorbereitung, aber noch nicht bei der Probenahme. Neue Arbeitsvorschriften können leicht eingebracht werden. Vor der Entwicklung des Meßplans steht eine Störungsprognose; nach der Messung erfolgt eine Suche nach unvermuteten Fehlern. Beides berücksichtigt im Gegensatz zu bestehenden, bloßen Datenbank-Systemen die aktuellen Eigenschaften der Probe. Kann der Anwender im Dialog nicht alle benötigten Vorinformationen zur Verfügung stellen, so werden ihm Vorschläge für entsprechende Testmessungen gemacht. Die Systemstruktur ist offen für die Zusammenarbeit mit der Geräte-Software, doch muß diese Anpassung letztlich durch den Gerätehersteller erfolgen. Dieser muß auch entscheiden, ob er eine Laufzeit-Version des Entwicklungs-Systems (Nexpert, Fa. Neuron Data) übernehmen oder das Programm neu schreiben will. Die konsequente Gliederung in modulare Funktions-Einheiten macht Pflege und Anpassungen leicht. Die im System vorhandenen Vererbungs-Mechanismen bieten eine Basis für eine verbesserte Lernfähigkeit. Entscheidungstheoretische Verfahren und Neuronale Netze, wie sie bereits für das Gebiet der Karl Fischer-Titration umgesetzt wurden [3], sowie die Einbeziehung der Dempster-Shafer-Theorie der Plausibilitäts-Prüfung sind weitere Entwicklungsmöglichkeiten.

Die Publikation beruht auf Teilen der Dissertation von F. Klages. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

Literatur

- [1] D.J. Douglas, R.S. Houk, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* **8** (1985) 11
- [2] G. Wunsch, U. Licht-Klagge, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **40** (1992) 1005
- [3] M. Bulmahn, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [4] T. Schnatzke, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [5] H. Kawaguchi, T. Tamaka, T. Nakamura, *Spectrochim. Acta* **47B** (1987) 1621
- [6] F. Klages, Diplomarbeit, Universität Hannover 1992
- [7] B. T. Ting, M. Janghorbani, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1334
- [8] M. A. Vaughan, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.* **40** (1986) 434
- [9] P. Dulski, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 194
- [10] D. Beauchemin, J.W. McLaren, S.N. Willie, S.S. Berman, *Anal. Chem.* **60** (1988) 689

Korrespondenzanschrift.:
Prof. Dr. Gerold Wunsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstrasse 9
D-30167 Hannover, Germany