

**Fortschrittsbericht · Progress Report**

**Expertensysteme zur Unterstützung der Analytischen Chemie:  
Realisierung von Lernfähigkeit und Plausibilitätsprüfung am Beispiel  
der ICP-Massenspektrometrie**

**G. Wunsch und F. Klages**

Hannover, Fachbereich Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie

Eingegangen am 28. Februar bzw. 28. Mai 1996

**Expert Systems to Assist Analytical Chemistry: Realization of Learning Ability and Plausibility Checking  
Demonstrated for ICP Mass Spectrometry**

**Abstract.** Certain, uncertain and lacking knowledge has to be considered for intelligent counseling. In the ICP mass spectrometry the composition of the actual sample and the ionization rates are the most important parameters to be prognosticated. The way of storage and retrieval of data and of deci-

sion making should be automatically checked and improved with respect to the success of previous guesses. The Dempster-Shafer theory is used for the combination and propagation of uncertainties.

---

**Das erforderliche Fachwissen**

In der ICP-Massenspektrometrie als ein Verfahren der Ultraspuren-Analytik hat man es mit vielerlei Störungen durch die hohen Elementgehalte der vorhandenen Proben-Matrix zu tun. Eine geeignete Probenvorbereitung und optimal gewählte Geräteparameter sind wesentlich für den Erfolg. Das Abschätzen und Erkennen von Störungen sowie die Beurteilung der Meßergebnisse setzen ein hohes Maß an Fachwissen voraus, das noch längst nicht Allgemeingut ist. Das in [1] beschriebene intelligente Beratungssystem kann hierbei Abhilfe schaffen. Selbstverständlich jedoch entwickelt sich der Wissensbestand weiter, und auch die einzelnen Laboratorien werden unterschiedliche Bewertungs-Maßstäbe und Analyse-Strategien für die anfallenden Ergebnisse haben. Ein lebensfähiges System muß daher offen sein für die leichte Einbringung neuen Wissens, muß den Benutzer bei der Wissens-Gewinnung unterstützen, muß transparent in seinen Bewertungsverfahren sein und muß dem Benutzer ermöglichen, seinen eigenen Mutmaßungen und Prioritäten angemessene Geltung zu verschaffen.

**Abschätzbarkeit von Peak-Intensitäten als Grundlage einer Störungs-Prognose**

Auszugehen ist von den Grundbedingungen, unter denen überhaupt eine Massen-Überlagerung auftreten kann. Diese ist jedenfalls gegeben, wenn eine Massengleichheit zwischen Analyt-Isotop und einem Matrix-Isotop festgestellt wird.

Um die Größe der isobaren Störung auf dem Analyt-Signal hinreichend zuverlässig vorherzusagen, muß das Beratungs-System im wesentlichen die folgenden Einflußgrößen erfassen können:

1. die natürliche Häufigkeit der Isotope
2. die ungefähren Konzentrationen in der Probe
3. die Ionisierungsraten
4. die Bildungs-raten polyatomarer und zweifach ionisierter Spezies
5. die aktuelle Massen-Empfindlichkeitskurve des Gerätes

Zu 1.: Die natürliche Isotopen-Häufigkeit ergibt sich aus der Isotopen-Tabelle und ist bei fast allen Elementen des Periodensystems konstant. Ausnahmen sind beispielsweise Blei (das lokal unterschiedlichen radioak-

tiven Zerfallsprozessen entstammen kann) [2], Lithium und Uran (die kerntechnischen Aufarbeitungen unterlegen haben können) und Bor (als Ergebnis natürlicher Isotopen-Trennungen).

Zu 2.: Ein Element kann schlechterdings nur dann eine Störung erzeugen, wenn es in der Probe in maßgeblicher Konzentration vorhanden ist. Nicht-intelligente Systeme wie z.B. MS-Interview für die ICP-MS-Beratung nehmen darauf dennoch keine Rücksicht [3].

Zu 3.: Die Ionisierungsrate ist vom Element abhängig und wird durch Matrix-Einflüsse besonders über Änderungen der Anregungsbedingungen im ICP verändert.

Zu 4.: Ist die Störung auf doppelt geladene Ionen oder auf polyatomare Teilchen zurückzuführen, so müssen die entsprechenden Bildungsraten unter den aktuellen Bedingungen berücksichtigt werden [1].

Zu 5.: Die Größe des zu erwartenden Signals wird durch geräteabhängige Effekte wie die Massen-Abhängigkeit von Transmission und Detektorempfindlichkeit mitbestimmt.

### Gewinnbarkeit verbesserter Informationen

Während die natürliche Häufigkeit sich auf Grund der Isotopentabelle noch am einfachsten vorhersagen läßt, sind die übrigen Faktoren für die Größe des zu erwartenden Signals nur wesentlich schwieriger prognostizierbar. Um die zu erwartenden Konzentrationen von Analyt und Störkomponente einzuschätzen, sind vor allem zwei Methoden möglich, nämlich eine orientierende Messung sowie die Auswertung früherer Proben bzw. das Studium der Literatur. Angaben aus fremder Quelle sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da Probenbezeichnungen oft sehr pauschal sind. Zu beachten ist auch, daß in der ICP-MS Angaben zu Geräteeinstellungen nur sehr bedingt auf andere Geräte übertragbar sind.

Eine orientierende Messung an der aktuellen Probe verursacht zusätzliche Kosten, berücksichtigt aber am besten die tatsächlichen Gegebenheiten, hierzu ein Beispiel aus der Wasser-Analytik.

In zwei als Trinkwasser bezeichneten Proben wurden Mg, Ti, Sr, Ag, Cd und Pb in Anlehnung an die in [4] beschriebene Methode bestimmt. Nach einer Verdünnung 1:10 wurden Y, In und Tb als innerer Standard zugesetzt. Kalibriert wurde der Bereich 5 ppt bis 200 ppb. Weitere Angaben siehe [5]. Es fiel auf, daß sich für Titan drastisch verschiedene Konzentrationen ergaben, je nachdem, welches Ti-Isotop ausgewertet wurde. Es ergaben sich bei einer Trinkwasserprobe 66 µg/L auf  $^{47}\text{Ti}$ , aber 5220 µg/L auf  $^{48}\text{Ti}$ . Bei der zweiten Probe ergaben sich 21 bzw. 4120 µg/L.

Aus den im Analysenauftrag sonst noch geforderten Daten für Mg, Sr, Ag, Cd und Pb ließ sich keine Ur-

sache für diese Diskrepanzen ableiten. Ein leistungsfähiges Expertensystem muß daher über das Hintergrundwissen verfügen, daß Trinkwässer auch viel Ca zu enthalten pflegen und daß eine isobare Störung des  $^{48}\text{Ca}$  auf dem Ti-Isotop mit der Masse 48 besteht.

Die Vorhersage spektraler Störungen aus allgemeinen, früheren Erfahrungen kann vor allem aus zwei Gründen unzulänglich sein: 1. Die Konzentration des Störelements wird höher eingeschätzt als sie tatsächlich ist. Als Folge davon wird eine aufwendige Probenvorbereitung empfohlen, obwohl es auch einfacher ginge. 2. Die Störkonzentration ist größer als vermutet, so daß kein Vorschlag für eine Spuren-Matrix-Trennung gegeben wird; eine falsche Analyse kann die Folge sein. Ratsam ist deshalb eine unmittelbare Zusammenarbeit des Beratungssystems mit der Auswerte-Software des Meßgerätes, damit der Wissensbestand ständig durch Rückkopplung aktualisiert und erweitert wird.

Bildungsraten von polyatomaren oder doppelt geladenen Spezies wie  $\text{MO}^+$  und  $\text{M}^{2+}$  können in ausreichend realistischer Weise nur empirisch bestimmt werden. Wie in [1] am Beispiel Ce, Th und U beschrieben, erweisen sich Plasmaleistung und Zerstäubergas-Fluß als wichtigste Parameter. Allerdings sind erschöpfende Messungen „auf Vorrat“ auch hier sehr teuer und nicht allzu lange unverändert gültig. Laufende Übermittlung der aus der Routine anfallenden Daten an das Beratungssystem ist schon aus Kostengründen erforderlich.

### Realisierung der Lernfähigkeit

Faktenwissen läßt sich im Regelwerk oder in einer Datenbank unterbringen. Letztere Möglichkeit hat den Vorzug, große Datenmengen nicht nur bequem speichern und abfragen, sondern auch schnell ändern zu können. Insbesondere für kurzlebigen Wissen ist eine Datenbank-Ablage die Methode der Wahl. Bloßes „Sich-Merken“ von Fakten ist aber noch kein Lernprozeß. Eine differenziertere Einspeisung von Kenntnissen kann aber in verschiedener Weise erfolgen und dann gegenüber ein und demselben Problem zu verschiedenen Verhaltensweisen des Systems führen.

### Mutmaßliche Zusammensetzung von Proben

Werden für eine bestimmte Probenfamilie die im Mittel zu erwartenden Werte gespeichert, so bleibt unberücksichtigt, daß auch extreme Werte vorkommen können. Das Beratungssystem würde sich zu Gunsten kostensparender Arbeitsweise optimistisch und wagemutig verhalten. Trägt man dagegen auch die Extremwerte ein und erlangen diese durch die Art der Speicherung hohes Gewicht, so sind Pessimismus und kostentreibende Ängstlichkeit die Folge: Weit öfter als objektiv nö-

tig, werden dann aufwendige Trennverfahren und Kontrollmessungen empfohlen.

Nicht anders als bei der allmählichen Heranbildung eines menschlichen Experten kann nur durch viele praktische Erfahrungen und laufende Korrekturen gelernt werden, von welchen Stör-Konzentrationen realistischerweise ausgegangen werden sollte. Bewertungsergebnisse im Rahmen der Plausibilitäts-Prüfung müssen also rückwirken auf die Art des Lernprozesses.

#### *Mutmaßliche Ionisierungs-Raten*

Ionisierungsraten sind von der Matrix und vom Gerätebetrieb abhängig und in letzterer Hinsicht auch allmählichen Veränderungen unterworfen. Bezüglich der Speicherung von Mittelwerten und Extremwerten gilt entsprechendes wie für die Konzentrationen. Ablage der Daten erfolgt zweckmäßig in einer Datenbank. Das Expertensystem muß zunächst eine Suche in dieser durchführen. Ist dort kein brauchbarer Wert zu finden, bleibt nur übrig, den Benutzer um Kooperation zu bitten. Diesem wird eine Versuchsvorschrift vorgeschlagen, um die fehlenden Informationen durch entsprechende Testmessungen am ICP-MS zu ermitteln. Die Ergebnisse gehen in die Datenbank ein.

#### **Reichweite einer Plausibilitätsprüfung**

In Qualitätssicherungs-Systemen wird unter Plausibilitätsprüfung nur die nachträgliche Bewertung schon vorliegender Daten verstanden. Diese nur reagierende und reparierende Betrachtungsweise greift unnötig kurz. Plausibel ist etwas, das nach fachkundigem Urteil vernünftig und akzeptabel, mithin auch mutmaßlich erfolgversprechend ist. So gesehen kann auch ein praktisch noch nicht erprobter, neuer Verfahrens-Vorschlag einer Plausibilitäts-Bewertung unterzogen werden. In einem automatisch arbeitenden, intelligenten System, das ohnehin und selbständig Bewertungen von Ergebnissen durchführt, drängt sich ein solches erweitertes Verständnis des Begriffes geradezu auf.

#### *Erweiterte Anwenderberatung vor der Messung*

Basis eines Verfahrens-Vorschlages wird jedenfalls zunächst eine Standard-Rezeptur sein. Diese darf aber noch nicht ausgegeben werden, sondern muß zunächst einer internen Bewertung unterzogen werden. Hierfür relevant sind neben den Isotopenhäufigkeiten vor allem die mutmaßlichen Größen der Störsignale. Allgemeine, feststehende Daten und die Unsicherheiten der gemutmaßten Werte müssen kombiniert werden. Von zwei Analyt-Isotopen ist dasjenige mit der größeren natürlichen Häufigkeit für eine empfindliche Messung im Zweifel vorzuziehen. Gerade umgekehrt verhält es sich mit der

Größe der Störsignale, so daß das Verhältnis zwischen dem Störsignal und dem Analyt-Signal einen möglichst kleinen Wert annehmen sollte.

Für eine optimale Anwenderberatung vor der Messung kann man die Ermittlung des kleinsten Bewertungs-Parameters heranziehen, der sich für jedes zu betrachtende Isotop des Analyten aus der jeweiligen Summe vom Kehrwert der natürlichen Häufigkeit des Analyt-Isotops und des gemutmaßten Signalverhältnisses zusammensetzt. Entsprechendes gilt für einen möglichst hohen Wert des Bewertungs-Parameters, der sich aus der natürlichen Häufigkeit und dem Kehrwert des Signalverhältnisses zusammensetzt. Das erstellte Beratungssystem benutzt letzteres Schema [5].

#### *Erweiterte Anwenderberatung nach der Messung*

Diese umfaßt im wesentlichen die Untersuchung eines aufgenommen Spektrums auf Fehler und basierend darauf die Erstellung einer verbesserten Arbeitsvorschrift. Deren Erarbeitung kann bei Kenntnis der möglichen Konzentrationen – abhängig von der Probenmatrix – effizienter erfolgen. Wurde eine Störung auf der Analyt-Masse 48 festgestellt, so kann diese außer durch  $^{48}\text{Ca}^+$  auch durch  $^{32}\text{SO}^+$  verursacht sein. In einer als Trinkwasser bezeichneten Probe ist ein hoher Gehalt an Calcium aber sehr viel wahrscheinlicher als ein hoher Gehalt an Sulfat. Der verbesserte Methodenvorschlag muß dementsprechend konzipiert sein. – Weiterentwicklungen der Beratungsqualität erfordern eine verbesserte Auswerte-Software der Geräte, welche vergleichende Korrektur-Rechnungen auf verschiedenen Massen durchführen kann, um in Zweifelsfällen die tatsächliche Ursache einer Massenstörung ermitteln zu können.

#### **Bewertungsstrategie nach Dempster-Shafer**

Die im Rahmen auch anderer Expertensysteme [6] angewandte Evidenz-Theorie nach Dempster-Shafer argumentiert mit Verdachts-Momenten und deren Bewertung [7]. Zieht man etwa eine spezielle Ursache eines falschen Meßergebnisses in Betracht, so kann der „positive“ und der „mögliche“ Verdacht auf dieses Ergebnis ermittelt werden. Der positive Verdacht beschreibt u.a. die Fälle, in denen eine bestimmte Massenüberlagerung eindeutig im Spektrum erkannt wird. Als möglicher Verdacht wird der Befund bezeichnet, daß der Hinweis auf eine Massenüberlagerung ohne Widerspruch akzeptiert wird, also als plausibel gelten kann. Dies sind die nach Dempster-Shafer zu betrachtenden beiden Arten der Evidenz. Es handelt sich demnach um eine Methode, unsicheres Wissen zu beschreiben und zu handhaben. Unsicherheit im vorliegenden Falle er-

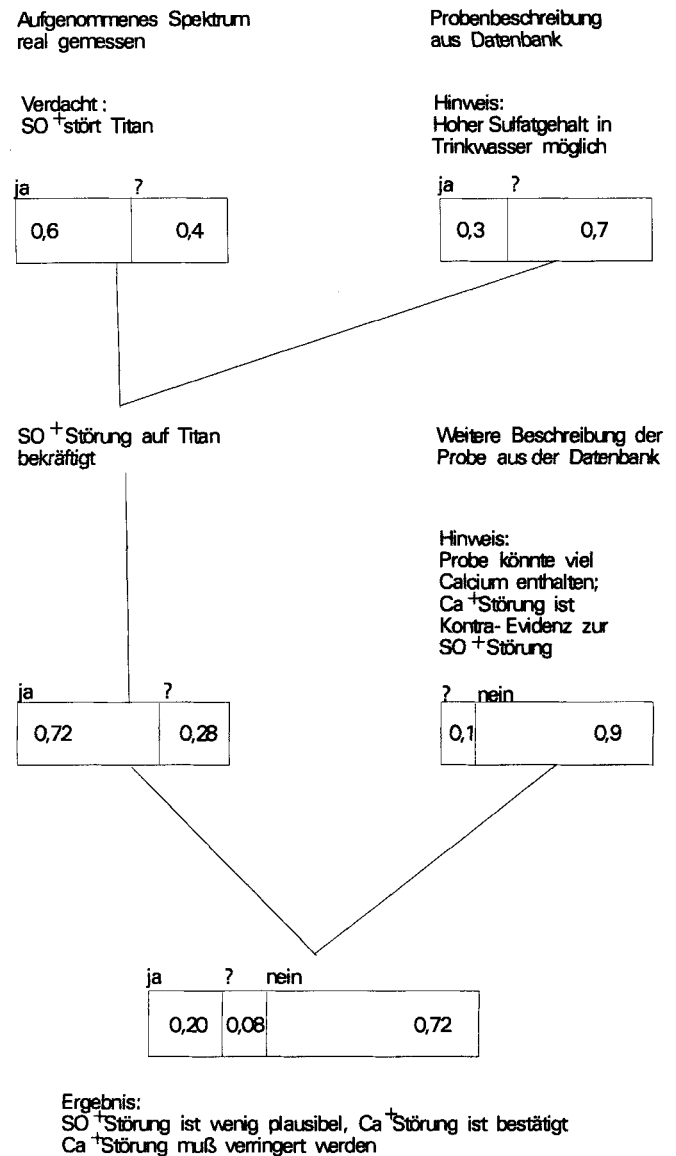
gibt sich z.B. dann, wenn ein Analyt- oder Störelement im Spektrum nicht eindeutig an seinem Isotopenmuster identifiziert werden kann. Dies ist u.a. der Fall bei monoisotopischen Elementen und auch dort, wo zur Mustererkennung der verlässliche Peak eines seltenen Isotops bewertet werden muß. – Bislang eine Schwäche der ganzen Verfahrensweise ist allerdings die Notwendigkeit, daß der Anwender zur Angabe subjektiver Bewertungsfaktoren gezwungen wird. Ursache dafür ist, daß doch für eine gute Bewertung allerlei Hintergrundwissen erforderlich ist, welches auch moderne Expertensysteme allenfalls erst ansatzweise haben. Sind solche Bewertungsfaktoren jedoch erst einmal vorhanden, so ist eine automatische und nachvollziehbare Argumentation auch und gerade gegenüber Nicht-Experten möglich. Die Plausibilitätsprüfung wird auf diese Weise reproduzierbar und trotz allem weniger subjektiv.

Objektiv kann man die Bewertungsfaktoren für die Evidenz z.B. aus relativen Häufigkeiten ableiten. Als Grundlage kann das Würfelexperiment dienen [5]. Zieht man eine spezielle Ursache für ein falsches Meßergebnis in Betracht, so kann man durch Häufigkeitsexperimente den positiven bzw. möglichen Verdacht auf dieses Ergebnis bewerten. Bei der Dempster'schen Regel werden Bewertungsfaktoren paarweise miteinander multipliziert und gemäß ihrer Aussage zu neuen Evidenzen zusammengefaßt. Für eine weitere Behandlung der Dempster-Shafer-Theorie sei auf die Literatur verwiesen [7].

Das in [6] und [8] für die Chromatographie beschriebene Verfahren läßt sich auf die ICP-MS übertragen. Wieder diene die Interpretation der Massenstörung auf  $^{48}\text{Ti}$  als Beispiel: Aus den aufgenommenen Massenspektren von Wasserproben habe sich der mit 0,6 bewertete Hinweis ergeben, daß durchaus  $\text{SO}^+$  für die Störung verantwortlich sein könnte, dies aber nicht zwingend ist. Die Rückfrage bei der Datenbank ergibt, daß Wasserproben mit hohem Sulfatgehalt vorkommen. Da aber nicht Sulfat stört, sondern das Kation  $\text{SO}^+$ , so muß dessen empirisch ermittelte Bildungsrate berücksichtigt werden. Der Hinweis auf  $\text{SO}^+$ -Störung erhält die Bewertung 0,3. Eine entsprechende Betrachtung der Datenbank-Informationen über Calcium ergibt, daß der Verdacht auf  $\text{Ca}^+$ -Störung wesentlich höher bewertet werden muß. Die Kombination der Evidenzen ergibt schließlich nur noch einen sehr geringen Verdacht auf  $\text{SO}^+$  (vgl. Abb. 1). Die zu erarbeitende verbesserte Arbeitsvorschrift wird sich auf Maßnahmen zur Vermeidung einer  $\text{Ca}^+$ -Störung konzentrieren dürfen.

Technische Anmerkung zur Realisierung der Dempster-Shafer-Argumentation mit der Expertensystem-Schale Nexpert: Bei Nexpert sind Regeln während der Abarbeitung entweder „true“, „false“ oder „notknown“ [9–10]. Die „Certainty“-Faktoren, welche andere kommerzielle Schalen verwenden, fehlen bei Nexpert. Um

dennoch unsicheres Wissen erfassen zu können, werden bei dem Beratungssystem für die ICP-MS innerhalb von Regeln Bewertungsfaktoren berechnet, welche die Sicherheit beschreiben, mit der ein in der Regel ausgedrückter Sachverhalt gelten soll. Durch einen kleinen Wert eines solchen Faktors wird die Sicherheit abgeschwächt, mit der die betreffende Regel als „true“ gelten soll.



**Abb. 1** Plausibilitätsprüfung nach Dempster-Shafer

ja: Evidenz als positiver Verdacht

?: Evidenz als möglicher Verdacht

nein: Kontraevidenz

Strategie zur Kombination von Evidenz-Bewertungen mit dem Ziel einer Entscheidung über die Plausibilität.

Beispiel: Ist mit einer Störung der Ti-Bestimmung durch  $\text{Ca}^+$  oder  $\text{SO}^+$  zu rechnen?

## Diskussion und Ausblick

Das vorgestellte Beratungssystem schafft die Grundlage für eine intelligente Anwenderberatung in der ICP-MS. Da sich diese Technik in schneller Entwicklung befindet, ist die Lernfähigkeit des Systems besonders wichtig. Technisch effizienteste Möglichkeit ist die Dokumentierung des Wissens in einer Datenbank, die jedoch – nicht anders als das Gedächtnis eines menschlichen Experten – laufend aktualisiert werden muß. Effiziente Plausibilitätsprüfung, auch schon vor der Ausgabe eines Methoden-Vorschlages, erfordert einen umfangreichen Wissensbestand. Für die ICP-MS müssen alle denkbaren Massenüberlagerungen bekannt sein, und es muß durch umfangreiche praktische Erfahrungen und gezielte Testmessungen ermittelt werden, mit welcher Gewißheit bei einer gegebenen Probenfamilie mit welcher Störung zu rechnen ist. Eine taugliche, weil leicht nachvollziehbare Argumentationsstrategie bietet die Evidenz-Theorie nach Dempster-Shafer. Die tägliche Praxis des Beurteilens und Entscheidens hat es teils mit statistisch spezifizierbaren Risiken zu tun, teils aber auch mit Unsicherheit im engeren Sinne, welche nur noch subjektive Bewertungen erlaubt. Das genannte Verfahren zur Ermittlung von Evidenzen hilft sich mit einer Kombination aus subjektiven Faktoren und deren objektiver Verarbeitung. Unter dem Fernziel einer Entfaltung Subjekt-unabhängiger, eigenständiger Kritikfähigkeit von Expertensystemen ist dies freilich noch unbefriedigend. Vielversprechende Ansätze in diese Richtung sind für den Bereich der Analytischen Chemie jedoch schon vorhanden [6].

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

## Literatur

- [1] F. Klages, G. Wünsch, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 16
- [2] R. G. Smith, E. J. Brooker, D. J. Douglas, J. Geochem. Expl. **21** (1984) 385
- [3] L. L. Burton, G. Horlick, Spectrochim. Acta **47B** (1992) 1621, Teil E
- [4] E. Long, T. D. Martin, ICP Inform. Newsl. **16** (1991) 460
- [5] F. Klages, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [6] N. Ulrich, Dissertation, Universität Hannover 1996
- [7] M. Spies, Unsicheres Wissen, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg 1993
- [8] K. Scheuer, M. Spies, U. Verpoorten, Informatik Fachber. **301** (1990) 379
- [9] Nexpert-Object Users Guide 1991
- [10] H. Bense, W. Bodrow, Objektorientierte und regelbasierte Wissensverarbeitung, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg 1995

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