

Expertensysteme zur Unterstützung der Analytischen Chemie: Störungserkennung und Plausibilitätsprüfung in der Ionenchromatographie

N. Ulrich und G. Wunsch

Hannover, Fachbereich Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie, Universität

Eingegangen am 22. Mai bzw. 20. Dezember 1996

Expert Systems to Assist Analytical Chemistry: Troubleshooting and Plausibility Testing in Ion Chromatography

Abstract. An expert system for automated troubleshooting and plausibility testing in ion chromatography is introduced. The program is able to detect some major problems in the chromatograms. First it evaluates the incoming data to get the retention time, the baseline drift and noise, the peakshape and other criteria. Based on this information conclusions are drawn whether an analysis is formally correct or not. Even more problems can be solved depending on the inputs of the users. The

expert system is able to deal with many standard problems (523 are implemented). To evaluate the plausibility of the data the system uses known information about the sample (analytes and concentrations) to calculate ranges of credible results. The troubleshooting routines lead to at least 90% correct conclusions. The plausibility check needs many informations for the inference process, it succeeds best with routine problems.

Die Ionenchromatographie hat sich zu einem Routineverfahren entwickelt, das insbesondere in der Abwasser- und Umweltanalytik zum Standard gehört. Um ihre Möglichkeiten voll nutzen zu können und die Genauigkeit und Richtigkeit der Analysenergebnisse sicherzustellen, ist zum einen die Entwicklung geeigneter Methoden, zum anderen die Erkennung und Beseitigung von Störungen von besonderer Bedeutung. Zusätzlich sollten alle Ergebnisse auf Plausibilität, d. h. auf Stimmigkeit im analytischen Zusammenhang überprüft werden. Gerade unerfahrenen Anwendern kann die Beurteilung der Daten sowie die Suche nach Fehlern und Ursachen jedoch Probleme bereiten. Einen Ausweg können hier Expertensysteme bieten, die beratend Anleitung geben oder automatisch die Meßwerte kontrollieren. Ein solches System für die Domäne der Ionenchromatographie wird im folgenden vorgestellt.

Ziele der Störungsberatung und Plausibilitätsprüfung

Die Ionenchromatographie erfaßt Ionen in Lösung und stellt einen Untertyp der HPLC mit elektrostatischen Wechselwirkungen als Haupt-Trennmechanismus dar. Der grundlegende apparative Aufbau entspricht daher

im wesentlichen der HPLC [1]. Die Meßwerte werden zumeist als zeitaufgelöste Daten dargestellt. Bei der Analyse sollen die einzelnen Spezies möglichst vollständig voneinander getrennte, symmetrisch geformte und damit gut auswertbare Peaks, d. h. Analytsignale, ergeben. Aus einer derartigen Messung lassen sich über die Retentionszeiten qualitative und über die Peakflächen quantitative Informationen über die Analyten gewinnen. Daraus ergeben sich zwei Hauptziele für die Auswertung der Meßdaten:

Erkennen und Beheben von Störungen: Vor, während und nach der Messung wirken zahlreiche Faktoren auf die Probe und das gesamte Analysensystem ein. Um den Anwender zu entlasten, sollten während der Analyse automatisch Störungen anhand der Meßdaten erkannt werden. Diese Kontrolle erfolgt im Anschluß an eine Messung während der Auswertung der Ergebnisse. Zusätzlich kann der Anwender auffällige Beobachtungen, z. B. Druckschwankungen, vom System auswerten lassen. Für jedes Problem werden dann Reparaturvorschläge erarbeitet. Das Programm sollte demnach zwei Komponenten enthalten: die Erkennung von Problemen anhand von Meßwerten (automatische Störungserkennung) sowie die Beratung bei der Lösung von Analysenproblemen (Störungsberatung).

Plausibilitätsprüfung: Die Plausibilität eines Ergebnisses ist ein wichtiges Kriterium für die Bewertung von Analysen. Gerade für die Prozeßkontrolle oder die Umweltanalytik (Grenzwertproblematik) müssen die Daten sehr zuverlässig sein. Das Expertensystem überprüft die Analyseergebnisse auf offensichtliche Inkonsistenzen, vergleicht die Anzahl der Peaks und ihre qualitative Zuordnung mit den Vorgaben und überprüft die Konzentrationsverhältnisse. Da die Zusammensetzung realer Proben zumeist nur ungefähr bekannt ist, kann die Plausibilität einer Analyse in der Regel nur abgeschätzt und mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor bewertet werden.

Schritte der automatischen Störungserkennung und Plausibilitätsprüfung

Die Schlußfolgerungen der automatischen Störungserkennung und Plausibilitätsprüfung erfolgen auf der Grundlage der Meßdaten sowie der vorhandenen Informationen über die Probe.

Evaluierung der Daten: Aus der Messung ergeben sich die Retentionszeit, die Höhe, die Fläche, der Tailingfaktor sowie die Variation der Grundlinie. Dazu können direkt die Meßdaten im ASCII-Format erfaßt oder die Ergebnisse einer ionenchromatographischen Auswertungs-Software verwendet werden [2].

Prüfung auf Störungen: Die Daten werden auf offensichtliche Unstimmigkeiten überprüft. Die Störungen stellen quasi die formalen Fehler einer Analyse dar und lassen sich daher durch den Abgleich der chromatographischen Kenngrößen ermitteln. Werden Problembereiche gefunden, kann direkt eine Störungsberatung, d. h. eine Hilfe bei der Problembeseitigung, aufgerufen werden.

Behebung von Störungen: Die im System realisierte Problemlösung bei der Störungsberatung läßt sich in folgende Abschnitte gliedern: Die Ermittlung der Symptome, d. h. der Erfassung und Auswertung von Meßdaten sowie Eingaben des Anwenders, des Weiteren die Bestimmung der Diagnose, bei der durch Klassifizierung der Problemstellung mögliche Ursachen ermittelt werden, anschließend die Auswahl einer geeigneten Therapie (Reparatur oder Auswechslung einer Komponente, Variation der Probenvorbereitung oder Methodenparameter etc.) sowie die Behebung der Störung. Erweist sich dabei das Ergebnis des Inferenzprozesses als falsch, wird mit Hilfe der neuen Daten und Erfahrungen die Schlußfolgerung modifiziert.

Prüfung auf Plausibilität: Anhand der Meßdaten sowie der Angaben über die Problemstellung, über die Probenvorgeschichte und über ähnliche Proben wird eine Beurteilung der Plausibilität versucht. Zusätzlich

kann eine Simulation des Chromatogramms anhand der Problemstellung und der Methodendaten durchgeführt werden. Ein Abgleich mit den realen Meßergebnissen liefert weitere Hinweise auf die Plausibilität der Daten. Unzuverlässige Werte stellen die inhaltlichen Fehler der Analyse dar und sind deshalb schwieriger zu finden als die formalen Probleme (Störungen). – Die einzelnen Schritte sollen im folgenden näher erläutert werden.

Evaluierung der Daten: Das Meßergebnis besteht aus Detektorsignalen in Abhängigkeit von der Zeit. Informationen über die Probe ergeben sich für die automatische Störungserkennung und Plausibilitätsprüfung aus der Anzahl der Peaks, der Bruttoretentionszeit, der Totzeit, der Peakhöhe, der Auflösung, der Analysendauer, dem Asymmetriefaktor sowie aus Drift und Rauschen der Grundlinie.

Automatische Störungserkennung: Ausgehend von den Meßwerten und den davon abgeleiteten Größen wird ermittelt, ob die Analyse den Anforderungen des Anwenders in Bezug auf die Trennung der Analyten, die Größe der Peaks sowie die Analysendauer genügt. – Die Peaküberlappung ist durch die Auflösung gegeben. Je nach Angaben des Anwenders können dabei unterschiedliche Werte toleriert werden. Bei einer Auflösung von 1 überlappen die Peakflächen (bei Gaußpeaks) zu 2%, eine quantitative Auswertung ist jedoch noch möglich. – Wenn der Zeitbedarf für eine Analyse einen bestimmten Grenzwert überschreitet (z. B. 30 oder 45 Minuten), sollte die Methode – soweit möglich – optimiert werden. – Die Peak-Asymmetrie wird durch den Asymmetriefaktor beschrieben. Er sollte möglichst nahe bei 1 liegen. In Ausnahmefällen (Option des Anwenders) ist auch eine größere Abweichung zu tolerieren, z. B. bei sehr stark polarisierbaren Ionen. – Wenn Rauschen und Drift einen vom Anwender definierten Wert übersteigen, kann eine warnende Meldung erfolgen.

Die automatische Störungserkennung beruht auf den klassischen Kenngrößen der Ionenchromatographie. Sie stellt eine schnelle Routine zur Kontrolle dar. Alle nötigen Informationen können direkt aus dem Chromatogramm entnommen werden. Dieses Modul dient in erster Linie zur Beratung unerfahrener Anwender und zur Vereinfachung des Routinebetriebes. Zusätzlich kann eine manuelle Eingabe der Störungssymptome über eine einfache Bildschirmmaske (Abb. 1) erfolgen. Die Beratung hat dabei die Form einer Frage/Antwort-Routine. Vom Expertensystem werden Vorschläge gemacht, aus denen der Anwender eine oder mehrere Alternativen auswählt. Im Beispiel der Abb. 1 können nur benachbarte Vorschläge gewählt werden, da die Konzentration nicht gleichzeitig kleiner als $10\ \mu\text{g/g}$ und größer als $200\ \mu\text{g/g}$ sein kann (Prüfung auf Inkonsistenz der Anwender-Eingaben). Jede Eingabe kann vom Nutzer mit einem Glaubensgrad bewertet werden, um die

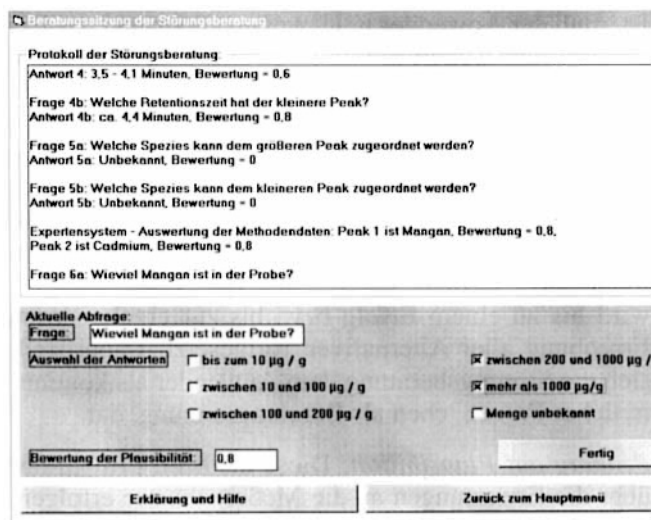


Abb. 1 Bildschirmmaske einer typischen Störungsberatung. Der obere Teil stellt ein Protokoll über bereits bearbeitete Fragen und die eingegebenen Antworten dar. Der Anwender kann so die Schlußfolgerungen nachvollziehen. Im unteren Teil ist als Beispiel für eine aktuelle Abfrage der Mangangehalt einer Probe angegeben. Hier kann zwischen mehreren Gehaltsbereichen gewählt und der Eingabe eine Plausibilität zugeordnet werden.

Unsicherheit der zur Verfügung stehenden Daten zu berücksichtigen. Diese Glaubensgrade werden im Schlußfolgerungsprozeß zur Auswahl von Lösungsalternativen herangezogen. Tab. 1 zeigt einige mögliche Bewertungen. – Die bisherigen Angaben über Störungssymptome sowie die Schlußfolgerungen des Expertensystems werden für den Anwender nachvollziehbar auf der Bildschirmmaske (siehe Abb. 1) hinterlegt und können zusätzlich über die Erklärungskomponente hinterfragt werden.

Bestimmung der Diagnose: Diese ist der wichtigste Teil im Rahmen der Störungsberatung. Die Daten, die zur Verfügung stehen, sind aufgrund schlechter Informationslage unsicher und unvollständig, so daß heuristische

Tab. 1 Bewertungen des Glaubensgrades der Plausibilität – Eingabemöglichkeiten der Anwender

Bewertung	Glaubensgrad, B _p
sicher	1
sehr wahrscheinlich	0,8
wahrscheinlich	0,6
möglich	0,4
vielleicht möglich	0,2
weiß ich nicht	0

Kriterien statt strenger Berechnungen für die Lösungsfindung herangezogen werden müssen. Die Einschränkung des Lösungsraumes erfolgt durch die Auswertung der Eingaben des Anwenders sowie über das Wissen des Expertensystems. Dieses ist in Regeln innerhalb

einer Wissensbasis (hier eine ACCESS™- Datenbank) organisiert. Dabei steht jeder Eintrag in einem Kontext mit den umgebenden Regeln, deren Struktur Kasten 1 zeigt.

Kasten 1:

Die Basis des Beispiels ist die Fragestellung in Abb. 1, unterer Teil.

Regelnummer: 16 (laufende Nummer der Regeln innerhalb der Wissensbasis)

Thematik: Überlappung, Ionen (gibt den Ast des Entscheidungsbaumes an)

Aktion: Abfrage (Bestimmt die weitere Schlußfolgerung)

Reihenfolgennummer: 5 (Bestimmt die Ebene des Entscheidungsbaumes)

Regel: Wenn Menge(Mangan)>Menge(Cadmium), Plausibilität=benutzerdefiniert, dann Peaküberlappung (Mangan,Cadmium)=wahr,

$$\text{Plausibilität} = \frac{1}{2} \lg \frac{\text{Menge(Mangan)}}{\text{Menge(Cadmium)}}$$

und Zweig = Ende, Plausibilität = 1 (letzte Regel dieses Astes des Entscheidungsbaumes)

und Regel = 2 (Entscheidungsregel, ob die Alternative als Lösung akzeptiert wird.)

Die Struktur des Suchraumes läßt sich über einen gerichteten Graphen darstellen (siehe Abb. 2). Jeder Knoten, d. h. jede Regel, enthält Informationen über ihren

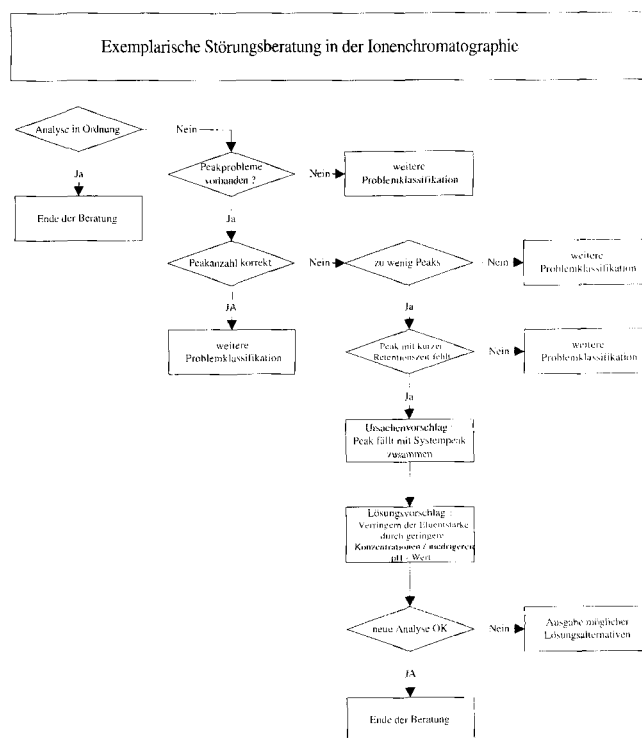


Abb. 2 Einfaches Beispiel einer Störungs-Beratung. Jede Raute steht für eine Frage an den Anwender. Je nach Eingabe (berücksichtigt sind hier nur einfache ja/nein Fragen) ändert sich der Suchweg des Systems.

Vorgänger und ihre möglichen Nachfolger. Die Lösungen finden sich an den Enden der Äste eines Lösungsbaumes. Der Suchraum der Störungsberatung ist relativ breit gefächert, besitzt aber nur eine geringe Tiefe, denn in den meisten Fällen reicht die Anwendung von 5–6 Regeln aus, um eine Lösung zu finden. Außerdem ist die Zahl der Verbindungen von einem Knoten zu möglichen Nachfolgern zumeist ≤ 5 . Als Suchstrategie wurde daher eine bewertete Tiefensuche verwendet. Hierbei wird ausgehend von einem Knoten jede Alternative mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit bewertet. Dieser Plausibilitätsgrad wird mit den vorher ermittelten Faktoren verknüpft, um die beste Alternative zu finden. Diese dient dann als Grundlage für die weiteren Schlußfolgerungen. Bei zwei gleichen Plausibilitäten wird derjenige Zweig ausgewählt, der bereits mehr Knoten enthält und daher wahrscheinlich näher an einer möglichen Lösung ist.

Auswahl der Therapie: Nach der Auswertung der Symptome und der Diagnose der Störungsursache generiert das Expertensystem einen Vorschlag zur Problembeseitigung. Tab. 2 zeigt einige Störungsursachen und zugeordnete Therapieempfehlungen. Insbesondere zur Beseitigung von apparativen Problemen müssen häufig Bauteile gereinigt, repariert oder ausgetauscht werden. Für eine genaue Anleitung enthält das Expertensystem nicht die notwendigen Daten, da der Aufbau der Geräte von Hersteller zu Hersteller schwankt und der Aufwand für eine Implementierung aller Handgriffe zu groß wäre. Statt dessen wird auf Betriebsanleitungen und Handbücher verwiesen. Zur Behebung von Störungen innerhalb der Analyse ist häufig die Variation von Methodenparametern erforderlich. Hierfür wird im Expertensystem direkt eine Routine zur Methodenerstellung aufgerufen [3]. Viele Symptome können mehrere Ursachen haben, z. B. kann der Druckanstieg im System durch verstopfte Filter, zugesetzte Kapillare oder auch durch Alterungsprozesse der Säulen bedingt sein.

Behebung der Störung: Da die Unsicherheit bei der Ermittlung der Ursachen und der Therapien relativ groß

Tab. 2 Exemplarische Störungsursachen und Maßnahmen zur Störungsbeseitigung in der Ionenchromatographie

Störungsursache	Maßnahmen zur Störungsbeseitigung
Pumpe undicht	Dichtungen austauschen
Schwankungen im Detektorsignal	Detektorzelle reinigen
Rauschen der Grundlinie	Eluentensystem und Analyten entgasen
Peaks nicht zuzuordnen	Variation der Methodenparameter (Aufruf einer Routine)
Chromatograph nicht einschaltbar	Kundendienst bestellen

ist, muß der Anwender u. U. weitere Tests und das Expertensystem weitere Schlußfolgerungen machen. Wenn etwa eine Reinigung der Apparatur ein Problem nicht endgültig behebt, könnte eine zusätzliche Störungsursache auch in einer mangelhaften Probenvorbereitung (Filtration, Entgasung) zu suchen sein. Anhand der Erfahrungen des Anwenders können deshalb der Schlußfolgerungsprozeß und so u. U. die Schlußfolgerungen modifiziert werden. Diese "Inferenz-Test-Strategie" wird bis zu einem Erfolg bzw. bis zur ergebnislosen Erprobung aller Alternativen fortgesetzt. Dabei stellt sich die Störungsberatung dem Anwender als kontinuierlicher Prozeß, eben als Beratungssitzung, dar.

Prüfung auf Plausibilität: Diese kann im Prinzip nur über die Erwartungen an die Meßergebnisse erfolgen. Die Einschätzungen resultieren aus den Informationen, die über die Probe zur Verfügung stehen, wie z. B. Aussagen über die Herkunft, die Umgebung sowie die durchschnittliche Zusammensetzung. Die Zuverlässigkeit reicht von „sehr hoch“ bei zertifizierten, ähnlichen Proben bis hin zu ungesicherten Meßdaten und sonstigen Angaben und kann stark schwanken. Das Expertensystem deckt die Aspekte Komponenten und Konzentrationsbereich ab, wobei die geschätzte Zuverlässigkeit der Informationen über die Probe (Vorgeschichte, Vergleichsproben) großen Einfluß auf die Sicherheit der Aussagen des Programmes hat.

Schlußfolgerung auf der Basis von Unsicherheit: Für diese ist zum einen die Bewertung der Zuverlässigkeit der einzelnen Informationen, zum anderen die Entwicklung geeigneter Mechanismen zur Verknüpfung mehrerer Unsicherheiten erforderlich [4]. Ein Problem ist hier, daß die Qualität der Daten häufig nur nach subjektiven Kriterien, d. h. als Einschätzung durch den Experten, angegeben werden kann. Um dennoch mit diesen Unsicherheiten umgehen zu können, wurden Zuverlässigkeitsbewertungen Z_B eingeführt (siehe auch Tab. 1). Diese Faktoren dienen der Bewertung sowohl der einzelnen Daten als auch der Hypothese des Schlußfolgerungsprozesses. In Abhängigkeit von Z_B wird dann eine günstige oder eine abwertende Einschätzung der Plausibilität gegeben.

Zuordnung der Komponenten zu Peaks: Hierfür ist die Kenntnis der Retentionszeiten unter den vorliegenden Bedingungen (Säule, Flußrate, Elutionssystem) notwendig. Nur so kann sichergestellt werden, daß nicht z. B. statt eines Bromidpeaks ein Nitratsignal ausgewertet wird. Grundlage für die Schlußfolgerung ist die Komponentenliste der aktuellen Problemstellung. Es werden dabei Spezies/Retentionszeit-Paare gebildet. Enthält das Chromatogramm (real) mehr Peaks als erwartet, so werden diese möglichst mit Hilfe von Tabellen bzw. in Zusammenarbeit mit dem Anwender interpre-

tiert. Die Ermittlung der für den Vergleich nötigen Retentionszeiten kann durch Retentionszeit-Tabellen, durch Anwender-Angaben oder durch Simulation erfolgen. Innerhalb des Expertensystems sind Retentionszeiten entweder direkt oder ausgedrückt durch Kapazitätsfaktoren in Tabellen hinterlegt. Die Sicherheit dieser Informationen ist hoch, da in den Tabellen nur Methoden aus der Literatur bzw. eigene verifizierte Verfahrensweisen gespeichert werden. Tabellendaten erhalten grundsätzlich eine Zuverlässigkeitsbewertung $Z_B = 0,9$ (ziemlich sicher). – Der Anwender kann aus seinen eigenen Erfahrungen mit ähnlichen Proben oder aus Paralleluntersuchungen an der gleichen Probe Schlüsse über das Retentionsverhalten der Analyten ziehen. Die Zuverlässigkeitsbewertungen können dabei von $Z_B = 1,0$ (sicher) bis zu $Z_B = 0,1$ (sehr unsicher) reichen. Die Bewertung der einzelnen Spezies innerhalb der Analyse kann ebenfalls variieren, u. a. um zu berücksichtigen, daß sich die Peakform auf die Retentionszeit auswirken kann und z. B. Matrixeffekte nur bei einzelnen Analyten eine Rolle spielen können. – Anhand der Methodenparameter können – ausgehend von den Retentionszeit-Tabellen und einer Modellrechnung – die Retentionszeiten der Ionen abgeschätzt werden [5, 6]. Die Simulations-Routine wird immer dann aufgerufen, wenn keine tabellierten Daten direkt passend zur Analyse vorliegen und keine Anwenderangaben gemacht wurden. Außerdem sollten die Eingaben des Nutzers durch eine Simulation überprüft werden, wenn die Zuverlässigkeitsbewertung für eine oder mehrere Komponenten unter 0,5 liegt, da solche Aussagen zu unsicher für den Schlußfolgerungsprozeß werden [7]. Die Zuverlässigkeitsbewertung der simulierten Daten ist abhängig von der Analysenhäufigkeit der einzelnen Spezies, ausgehend von der Annahme, daß die Werte um so genauer vorherzusagen sind, je mehr Informationen als Berechnungsgrundlage zur Verfügung stehen. Gezählt werden dazu die Einträge in Analysenmethoden, Regeln sowie den Retentionszeit-Tabellen. Die Bewertung erfolgt nach Gleichung 1:

$$Z_B = 0,5 + \frac{n_{\text{Einträge der Spezies}}}{2 n_{\text{Gesamteinträge}}} \quad (1)$$

Jeder simulierte Wert erhält eine Plausibilität $> 0,5$.

Plausibilität der Retentionszeiten

Die Plausibilität jeder einzelnen Retentionszeit und damit jeder Zuordnung zwischen Spezies und Zeitpunkt ist eine Funktion der Differenz ($\Delta t_{r,b}$) zwischen der berechneten (t_b) und der gemessenen Retentionszeit (t_r) bei gleichen experimentellen Bedingungen sowie der Zuverlässigkeitsbewertungen der abgeschätzten und der

gemessenen Zeit (mit $Z_B=1$). Die Plausibilitäts-Bewertung der Differenz der Retentionszeiten erfolgt nach Gleichung 2:

$$Z_{B, \text{Differenz}} = 1 - \frac{1}{2 \bar{t}_{r,b}} \Delta t_{r,b}^2; \quad \bar{t}_{r,b} = \frac{t_r + t_b}{2} \quad (2)$$

Zusätzlich gilt: Wenn $Z_{B, \text{Differenz}} < -1$, dann ist $Z_{B, \text{Differenz}} = -1$ (sicher nicht richtig). Für eine genaue Übereinstimmung der Retentionszeiten ergibt sich eine Zuverlässigkeit von 1 (sicher). Diese nimmt mit dem Quadrat der Retentionszeit-Differenz ab. Zur Berücksichtigung der größeren Schwankungsbreite bei später eluierenden Spezies wurde noch als Korrekturfaktor $1/(2 t_{r,b})$ eingeführt. Für $Z_B \geq 0,5$ ist die Zuordnung von Peak und Spezies wahrscheinlich richtig, während $0 \leq Z_B \leq 0,5$ lediglich die Möglichkeit einer Korrelation beschreibt. Eine Bewertung $Z_B = 0$ bedeutet, daß keine Evidenz für eine Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Peak besteht. Bei $Z_B = -1$ liegt mit großer Wahrscheinlichkeit eine Peakverwechslung vor, d.h. das Meßsignal muß einer anderen Spezies zugeordnet werden. Die Gesamtplausibilität der Analyse wird – entsprechend dem System der Certainty Factors – aus den einzelnen Bewertungen inferiert und ergibt sich aus folgender Regel:

Wenn $t_r =$ gemessen, $Z_B = 1,0$ und $t_b =$ berechnet, $Z_B =$ variabel, dann Peakzuordnung(t_r, t_b) = wahr, $Z_{B, \text{Differenz}}$ (siehe Gleichung 2)

Ausgangsbasis für die Zuordnung ist eine Komponentenliste, in der die Bestandteile der Probe enthalten sind. Sie kann aus dem Expertensystem übernommen oder vom Anwender eingegeben werden. Sind weitere Signale im Chromatogramm enthalten oder können einzelne Peaks nicht mit der Komponentenliste korreliert werden, wird der Datenbestand des Expertensystems daraufhin überprüft, ob bei einer solchen Probe weitere Spezies zu erwarten sind. Die Zuordnung von Peak und Spezies wird dann – unter Berücksichtigung der ermittelten Zuverlässigkeit – dem Anwender ausgegeben. Nach jeder Analyse kann die Komponentenliste für den Analystyp aktualisiert und damit den Gegebenheiten des jeweiligen Analysenlabors direkt angepaßt werden. Für Routineanalysen sind auf diese Weise relativ enge Grenzen und zuverlässige Plausibilitäts-Werte zu erhalten [8].

Abschätzung des Konzentrationsbereiches

Für Proben bestimmter Matrix und Herkunft ist zu erwarten, daß die Meßwerte innerhalb bestimmter Konzentrations-Intervalle liegen. Für Vergleichsdaten kann auf Eingaben des Anwenders oder auf Regeln über den Probentyp zurückgegriffen werden. Dazu sollte die Komponentenliste um Informationen über das Vertrauensintervall der einzelnen Spezies erweitert werden,

weil z.B. Bodenproben eine besonders große, Reinstwasser eine besonders kleine Varianz der Konzentrationen zeigen. Abbildung 3 zeigt die graphische Dar-

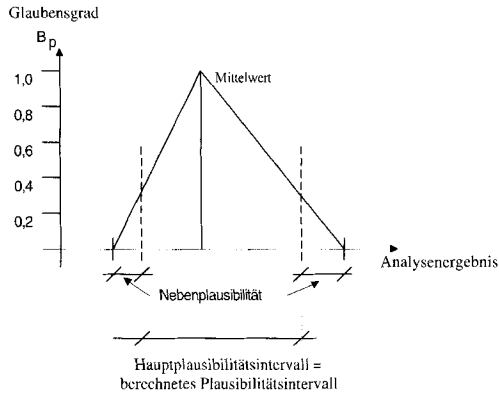


Abb. 3 Plausibilitäts-Intervall der Konzentration. Die Zuverlässigkeit eines Analysenergebnisses ist als Funktion des Glaubensgrades angegeben. Der Mittelwert aus einer Reihe von Parallelbestimmungen erhält den größten Glaubensgrad, d. h. die größte Plausibilität. In Abhängigkeit von der Streuung der Meßergebnisse kann dann ein Intervall bestimmt werden, in dem die Messung als richtig bewertet wird (Plausibilität > 0,3).

stellung des im System verwendeten Intervalls, das praktisch bereits die Plausibilität einer Konzentrationsmessung ausdrückt.

Anhand der Meßwerte läßt sich die Plausibilität jeder einzelnen Konzentration nach Gleichung 3 bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{für } c_{\text{Messung}} > c_{\text{mittel}} : & \quad Z_B = 1 - \frac{0,7}{c_{\text{oben}} - c_{\text{mittel}}} \cdot (c_{\text{Messung}} - c_{\text{mittel}}) \\ \text{für } c_{\text{Messung}} < c_{\text{mittel}} : & \quad Z_B = 1 - \frac{0,7}{c_{\text{mittel}} - c_{\text{unten}}} \cdot (c_{\text{mittel}} - c_{\text{Messung}}) \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei ist c_{Messung} der aktuelle Meßwert, c_{mittel} der Mittelwert aller bisherigen Messungen, c_{oben} die Obergrenze des Bereiches (definiert durch den höchsten bisherigen plausiblen Meßwert, in der Abbildung der linke Schnittpunkt mit der x-Achse) und c_{unten} die Untergrenze des Bereiches (analog zur Obergrenze der rechte Schnittpunkt). Der Faktor 0,7 wurde zur Begrenzung des Kernbereiches des Vertrauensintervalls eingeführt. Bei einer Plausibilität > 0,3 sind die Aussagen des Expertensystems bereits recht unsicher. Dennoch sinkt auch außerhalb des Kernbereiches die Zuverlässigkeit nicht sofort auf Null, entsprechend einer wenn auch geringen Wahrscheinlichkeit für ein korrektes Ergebnis. Für die Anwendung der Gleichung 3 müssen mindestens zwei unterschiedliche Datenpunkte vorliegen, anderenfalls kann über prozentuale Abweichungen ein Bereich abgeschätzt werden. Insbesondere wenn nur wenige Messungen in der Wissensbasis enthalten sind, ist es leicht möglich, daß ein Datensatz außerhalb des vor-

handenen Plausibilitätsbereiches liegt, da z.B. gerade die ersten Messungen nicht repräsentativ sein müssen. Gerade bei der Plausibilitätsprüfung der Konzentrationsbereiche kann das Expertensystem daher nur Hinweise geben, die Entscheidung liegt beim Anwender.

Beschreibung der Versuche

Das Expertensystem zur automatischen Störungserkennung und Plausibilitätsprüfung wurde für den Betrieb unter Windows 3.X™ oder Windows95™ konzipiert. Für die Benutzeroberflächen, den Programmablauf und bestimmte Datenbankfunktionen wurde Visual Basic™ zur Programmierung verwendet. Rechenoperationen und Interaktionen mit dem Betriebssystem wurden mit Visual C++™ realisiert. Zur Datenverwaltung liegen dem System ACCESS™ Datenbanken zugrunde (alles Programme von Microsoft®).

Für die Störungsberatung sind im System die Äste und Knoten des Entscheidungsbaumes als formalisierte Regeln in Datenbanken organisiert. Auch die notwendigen Informationen für die Beurteilung der Plausibilität sind in dieser Weise abgelegt. Die Benutzung der Regeln erfolgt dann in der Reihenfolge ihrer Priorität in Abhängigkeit von den Eingaben des Anwenders sowie einem aus allen bisherigen Beratungssitzungen abgeleiteten Inferenzfaktor. Zur Erweiterung des Systems können zum einen mit Hilfe eines Regeleditors neue Regeln erfaßt werden. Dieser erlaubt eine On-line-Überprüfung der Eingaben auf Syntax sowie auf logische Konsistenz in Zusammenhang mit den übrigen Bestandteilen der Wissensbasis. Auf der Grundlage der Thematik der Regel erfolgt eine Einordnung in den Entscheidungsbaum sowie eine Voreinstellung der Priorität zur Festlegung der Inferenzreihenfolge. Daten für die Plausibilitätsprüfung werden direkt aus den Messungen der Anwender entnommen. Hier ist jedoch notwendig, dem System mitzuteilen, ob seine Inferenzergebnisse positiv (d. h. als plausibel) oder negativ (d. h. als nicht plausibel) beurteilt werden. Aus dieser Beurteilung ergibt sich dann eine numerische Modifikation für die nächste Inferenz mit gleichartigen Proben. Das System paßt sich auf diese Weise automatisch den Gegebenheiten des jeweiligen Analysenlabors an.

Validierung des Systems

Bei Expertensystemen mit breitem Aufgabenbereich ist es nicht möglich, alle denkbaren Anwendungsfälle zu testen, ebensowenig wie man einem Menschen in der Prüfung alles geforderte Fachwissen abfragen kann. Es läßt sich aber ein wichtiger Unterschied zwischen Hirn und Computer nutzen: Für Anwendungsfälle, deren Problematik und Lösung das System kennt, läßt sich der Zugriff auf die korrekte Lösung vorübergehend sperren. Dann kann überprüft werden, ob das System sie aus eigener Kraft neu erarbeiten kann. Trifft dies für eine vernünftig große Zahl von Fällen zu, so wird man vertrauen dürfen, daß auch für neuartige Aufgaben eine brauchbare Lösung zu erwarten ist. Verbleibende Unzulänglichkeiten markieren die (vorläufige) Leistungsgrenze: Das System ist damit validiert.

Es wurden Fallbeispiele aus folgenden Kategorien vorgelegt: a) Richtige Messungen, d.h. die Meßdaten entsprechen

den Erwartungen. Im Chromatogramm sind keine größeren Störungen (Peaküberlappungen, etc.) enthalten. Außerdem stimmen die Komponenten sowie die Konzentrationen mit den Sollwerten überein. – b) Gestörte Messungen: Dabei wurden Peaküberlappungen, starke Peakasymmetrie, erhöhtes Rauschen oder Drift der Grundlinie sowie eine erhöhte Analysendauer betrachtet. – c) Nicht plausible Messungen, d.h die Erwartungswerte stimmen nicht mit den Ist-Werten überein. Es wurden die Peakanzahl, die falsche Zuordnung einzelner Komponenten zu Peaks sowie ein von der Norm der jeweiligen Probenzusammensetzung abweichender Konzentrationsbereich berücksichtigt. Zusätzlich wurde der Einfluß der Komplexität der Fragestellungen auf die Qualität der Lösungsvorschläge untersucht. Dazu wurde zum einen die Zahl der Analyten pro Fallbeispiel, zum anderen die Komplexität der Probenmatrix variiert. Für die automatische Störungserkennung sowie die eigentliche Plausibilitätsprüfung wurden unterschiedliche Testläufe durchgeführt. Tab. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse.

Tab. 3 Bestimmung der Richtigkeit der Problemlösung bei der automatischen Prüfung auf Störungen

Art der Probleme	Richtige Lösungen	Falsche Lösungen	Richtigkeit (%)
Richtige Messungen bei Variation der Analyt-zusammensetzung	146	4	97
Richtige Messungen bei Variation der Matrix-zusammensetzungen	142	8	95
Gestörte Messungen bei Variation der Analyt-zusammensetzung	140	10	93
Gestörte Messungen bei Variation der Matrix-zusammensetzung	139	11	93
Gesamtprobleme	567	33	94,5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Plausibilitätsprüfung des Expertensystems für die Ionenchromatographie teilt sich in die zwei Bereiche Störungsberatung und Ermittlung nicht plausibler Meßergebnisse. Die Richtigkeit der Ergebnisse der Störungserkennung und -behebung ist dabei sehr groß (>90%), so daß dieses Modul für Tests bei Analysen aller Schwierigkeitsgrade gut geeignet ist. Mit der Plausibilitätsprüfung können dagegen hauptsächlich Routineprobleme gelöst werden. Dies ist vor allem für Routine-Labors interessant, in denen häufig gleichartige Proben analysiert werden. Sind ausreichend Daten vorhanden, so

Tab. 4 Bestimmung der Richtigkeit der Problemlösung bei der Prüfung auf Plausibilität

Art der Probleme	Richtige Lösungen	Falsche Lösungen	Richtigkeit (%)
Richtige Messungen bei Variation der Analyt-zusammensetzung	88	62	59
Richtige Messungen bei Variation der Matrix-zusammensetzungen	94	56	63
Gestörte Messungen bei Variation der Analyt-zusammensetzung	106	44	71
Gestörte Messungen bei Variation der Matrix-zusammensetzung	99	51	66
Gesamtprobleme	387	213	64,5

verbessert sich auch die Richtigkeit der Schlußfolgerungen der Plausibilitätsprüfung. Dieses Modul ist jedoch durch integrierte Lernroutinen sehr gut in der Lage, sich den Gegebenheiten eines bestimmten Labors anzupassen. Für eine Weiterentwicklung des vorliegenden Programms in Betracht kommt vor allem die Automatisierung des Ablaufes Methodenerstellung – Messung – Plausibilitätsprüfung, ggf. einschließlich Störungsberatung und Optimierung.

Literatur

- [1] O. A. Shpigun, Y. A. Zolotov, *Ion Chromatography in Water Analysis*, Ellis Horwood. Chichester 1988, 36
- [2] R. Schildan, Dissertation, Universität Hannover, 1991
- [3] N. Ulrich, G. Wünsch, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 628
- [4] F. Puppe, *Problemlösungsmethoden in Expertensystemen*. Springer, Berlin, Heidelberg 1990, 128
- [5] Y. Hayashi, R. Matsuda, Y. Saito, T. Suzuki, *Chromatographia* **32** (1991) 233
- [6] A. Felinger, G. Guiochon, *J. Chromatogr.* **591** (1992) 31
- [7] D. L. Massart, G. Musch, A. Peeters, H. Yuzhu, *Anal. Chim. Acta* **223** (1989) 1
- [8] N. Ulrich, Dissertation, Universität Hannover 1996

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr. G. Wünsch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Callinstrasse 9
 D-30167 Hannover