

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Μιχαήλ Α. Κουπάρης

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Παν/μίου Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη,
Αθήνα 157 71, koupparis@chem.uoa.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο αναλυτικός χημικός κατά την ανάπτυξη μιας νέας αναλυτικής μεθόδου ή την προσαρμογή μιας ήδη υπάρχουσας σε άλλους τύπους δειγμάτων, είναι η εύρεση των τιμών των παραμέτρων της μεθόδου που δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα για τη συγκεκριμένη μέθοδο.

Μια αναλυτική μέθοδος επηρεάζεται συχνά από πολλές αριθμήσιμες παραμέτρους. Οι διάφορες μέθοδοι **βελτιστοποίησης** (optimization) παρέχουν τη δυνατότητα να εντοπισθούν οι τιμές των παραμέτρων που παρέχουν τη βέλτιστη **απόκριση** (response). Ως βέλτιστη συνήθως εννοούμε μια ακρότατη (μέγιστη ή ελάχιστη) τιμή, ανάλογα με το ποιο μέγεθος εκπροσωπεί την απόκριση. Στο Σχήμα 1 δείχνεται παραστατικά η επίδραση των παραμέτρων P_1, P_2, P_n στην τιμή της απόκρισης.



Σχήμα 1. Επίδραση των παραμέτρων P_1, P_2, \dots, P_n στην απόκριση της αναλυτικής διεργασίας. Μπορεί να είναι $P_1 = \text{pH}$, $P_2 = \text{θερμοκρασία}$, ... κλπ.

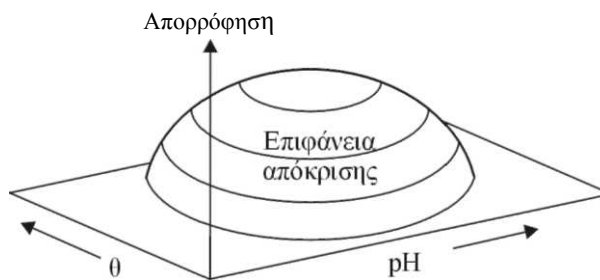
Στις αναλυτικές μεθόδους τυπικές αποκρίσεις που επιζητούμε τη μεγιστοποίησή τους είναι μεγέθη όπως: η τιμή του μετρούμενου αναλυτικού σήματος (π.χ. οπτική απορρόφηση) για δεδομένη ποσότητα ή συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας (αύξηση ευαισθησίας), το εύρος της γραμμικής περιοχής της καμπύλης αναφοράς (αύξηση περιοχής χρησιμότητας), η αύξηση του διαχωρισμού δύο χρωματογραφικών κορυφών. Τυπικές αποκρίσεις των οποίων επιζητούμε την ελαχιστοποίησης είναι η σχετική τυπική απόκλιση των μετρήσεων (βελτίωση της επαναληψιμότητας), το κατώτερο όριο προσδιορισμού μια ουσίας, ο χρόνος ανάλυσης και το κόστος ανάλυσης, η απόλυτη τιμή του αναλυτικού σφάλματος που προκαλείται με την επίδραση συγκεκριμένων παρεμποδιστών κλπ. Συχνά ως απόκριση θεωρείται και ένας γραμμικός συνδυασμός πολλών από τα προηγούμενα μεγέθη, δηλαδή ένα άθροισμά τους αφού προηγουμένως πολλαπλασιασθούν με συντελεστές βαρύτητας ανάλογα με την έμφαση που θέλουμε να δώσουμε στο κάθε μέγεθος.

Ας εξετάσουμε ένα απλό υποθετικό αναλυτικό σύστημα στο οποίο ως απόκριση θεωρούμε την απορρόφηση **A** (αναλυτικό σήμα) ενός διαλύματος που προκύπτει με ανάμιξη του διαλύματος δεδομένης συγκέντρωσης της προσδιοριζόμενης ουσίας με διάλυμα ενός χρωμογόνου αντιδραστηρίου που ακολουθείται με ρύθμιση του **pH** του μίγματος σε δεδομένη τιμή και θέρμανση μέχρι μια δεδομένη θερμοκρασία **θ** ($^{\circ}\text{C}$) για ορισμένο χρονικό διάστημα (π.χ. 5 min). Το ζητούμενο είναι να βρεθούν οι κατάλληλες τιμές **pH** και **θ** που θα οδηγήσουν στη μέγιστη τιμή **A**.

Είναι προφανές ότι στην πραγματικότητα αντιμετωπίζουμε μια συνάρτηση της μορφής $A = f(\text{pH}, \theta)$ της οποίας η αναλυτική έκφραση είναι άγνωστη και προσπαθούμε να βρούμε τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών, δηλ. των παραμέτρων **pH** και **θ** που τη μεγιστοποιούν. Οι δύο παράμετροι μπορούν να παρασταθούν σε δύο άξονες ενός επιπέδου του τρισδιάστατου χώρου. Κάθε σημείο (**pH**, **θ**) του επιπέδου αντιστοιχεί σε μία τιμή **A**. Έτσι ορίζεται μια **επιφάνεια απόκρισης** (response surface) με μορφή λόφου που η κορυφή του με ύψος A_{max} , αντιστοιχεί στο άριστο σημείο ($\text{pH}_{\text{opt}}, \theta_{\text{opt}}$).

Οι τεχνικές βελτιστοποίησης είναι αυτές που δείχνουν τον τρόπο αναρρίχησης στο λόφο από τον συντομότερο δυνατό "δρόμο".

Ο τρόπος "αναρρίχησης" πρέπει να είναι αποτελεσματικός, δηλαδή να απαιτεί το μικρότερο δυνατό αριθμό δοκιμών και αξιόπιστος, δηλαδή να εντοπίζει το **παγκόσμιο** (global) **μέγιστο** (ή **ελάχιστο**) της επιφάνειας και να μην "παγιδευτεί" σε ένα **τοπικό** (local) **μέγιστο** (ή **ελάχιστο**), εάν βέβαια υπάρχει. Στη συνέχεια περιγράφονται τρεις τεχνικές βελτιστοποίησης από τις οποίες η μέθοδος Simplex, που είναι και η περισσότερο διαδεδομένη περιγράφεται λεπτομερέστερα.

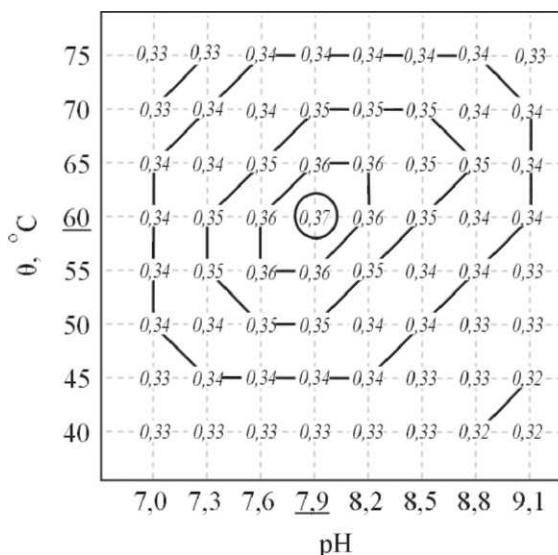


Σχήμα 2. Μορφή επιφάνειας απόκρισης για σύστημα εξαρτώμενο από δύο παραμέτρους. Για συστήματα με περισσότερες από δύο παραμέτρους συζητούμε πλέον για **υπερεπιφάνειες** (hypersurfaces) του **υπερχώρου** (hyperspace) των οποίων η γραφική παρουσίαση είναι αδύνατη.

Αναζήτηση βέλτιστου σημείου σχηματομορφής

Η αναζήτηση του βέλτιστου σημείου σχηματομορφής (pattern search) ουσιαστικά είναι μια προσπάθεια "τακτικής" χαρτογράφησης της επιφάνειας απόκρισης. Για την απλή περίπτωση των δύο παραμέτρων απαιτούνται k^2 πειράματα, όπου k ο αριθμός των τιμών που δοκιμάζονται για κάθε παράμετρο. Για n παραμέτρους απαιτούνται k^n πειράματα. Εάν $k = 8$ ακόμα και για δύο παραμέτρους απαιτούνται 64 πειράματα, αριθμός υπερβολικά μεγάλος. Αυτό αποτελεί και το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου. Επίσης σε συστήματα με $n > 2$ παρουσιάζονται συχνά απότομες μεταβολές στην απόκριση και είναι πιθανό να μην εντοπισθεί το άριστο σημείο. Στο Σχήμα 3 δείχνεται μια τυπική μορφή χαρτογράφησης για το προηγούμενο υποθετικό παράδειγμα.

Η μείωση των τιμών των παραμέτρων σε δύο ($n = 2$) αποτελεί τη βάση του **παραγοντικού σχεδιασμού** (factorial design), όπου ο αριθμός των απαιτούμενων πειραμάτων είναι 2^n . Ο παραγοντικός σχεδιασμός και ο σχετικός με αυτόν κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός (fractional factorial design) που απαιτεί $(1/2) \times 2^n$ πειράματα, αναφέρονται σε ένα λογικό αριθμό πειραμάτων και προϋποθέτουν κάποια γνώση του τρόπου επίδρασης των παραμέτρων στο εξεταζόμενο σύστημα.



Σχήμα 3. Εντοπισμός άριστων τιμών των παραμέτρων pH και θ για μεγιστοποίηση της μετρούμενης απορρόφησης με τη μέθοδο αναζήτησης άριστου σημείου σχηματο-γράμματος. Εδώ είναι $k = 8$ και πραγματοποιούνται $k^2 = 64$ πειράματα. Οι 64 πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές απορρόφησης τοποθετούνται στα αντίστοιχα σημεία του επιπέδου. Το σημείο μέγιστης απορρόφησης εμφανίζεται για $pH = 7,9$ και $\theta = 60^\circ C$.

Μέθοδος σταδιακής μεταβολής ενός παράγοντα

Κατά τη μέθοδο αυτή (univariate optimization) όλες οι n παράμετροι εκτός από μία διατηρούνται σταθερές και από k πειράματα προσδιορίζεται η βέλτιστη τιμή της. Στη συνέχεια μεταβάλλεται η επόμενη παράμετρος κατά αντίστοιχο τρόπο χρησιμοποιώντας τη βέλτιστη τιμή της πρώτης. Η όλη διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί (για μεγαλύτερη αξιοπιστία) r φορές. Ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων είναι και πάλι μεγάλος ($r \times n \times k$).

Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι τυχόν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων. Δηλαδή η βελτιστοποίηση μιας παραμέτρου αλλάζει τη βέλτιστη τιμή μιας άλλης παραμέτρου. Οι αλληλεπιδράσεις είναι συνηθισμένες στις περισσότερες αναλυτικές μεθόδους. Για παράδειγμα, κατά τη βελτιστοποίηση της τιμής του pH και της συγκέντρωσης αντιδραστηρίου που είναι ανιόν ασθενούς οξέος, οι δύο παράμετροι αλληλεπιδρούν, εφόσον συνδέονται μεταξύ τους μέσω της έκφρασης ισορροπίας διάστασης του ασθενούς οξέος. Επίσης κατά τη βελτιστοποίηση μιας μεθόδου φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, το άριστο ύψος του καυστήρα (ύψος διέλευσης μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τη φλόγα) επηρεάζεται από την ταχύτητα ροής των αερίων. Στις περιπτώσεις αυτές είναι πολύ δύσκολο να εντοπισθεί η πραγματικά άριστη ομάδα τιμών των πειραματικών παραμέτρων.

Μέθοδος Simplex

Η επιτακτική ανάγκη χρήσης κάποιας άλλης μεθόδου που να επιτρέπει:

- την ταυτόχρονη μεταβολή των τιμών όλων των παραμέτρων (σε αντίθεση με την προηγούμενη), αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της βελτιστοποίησης,
- την ταχεία αναρρίχηση στο μέγιστο της επιφάνειας απόκρισης ακολουθώντας ένα απλό αλγόριθμο που να κωδικοποιείται εύκολα σε κάποια γλώσσα προγραμματισμού,
- τη δυνατότητα αξιόπιστης και αποτελεσματικής βελτιστοποίησης παραμέτρων που αλληλεπιδρούν και
- να είναι εφοδιασμένη με κάποιο μηχανισμό ανάδρασης για αποφυγή εξακολουθητικά λανθασμένων "κινήσεων" (επιλογών τιμών παραμέτρων),

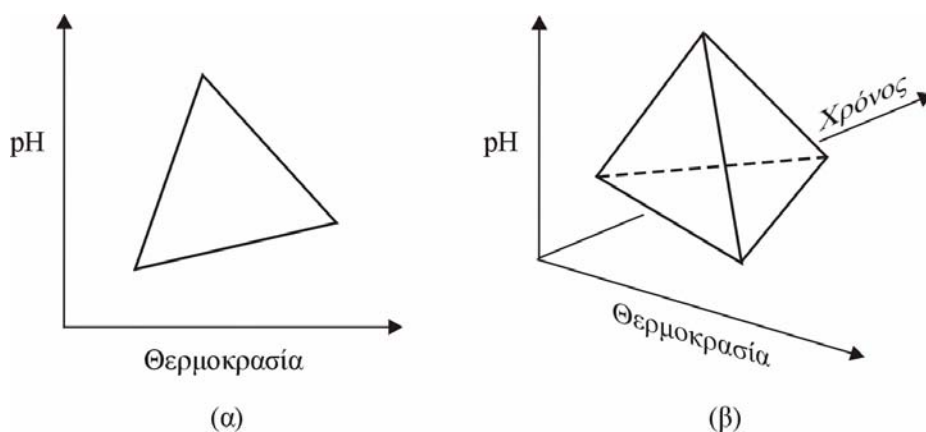
οδήγησε στην ανάπτυξη της μεθόδου **Simplex**.

Η μέθοδος Simplex εμφανίστηκε αρχικά το 1962 ως αλγόριθμος για τον εντοπισμό ακροτάτων (μεγίστων, ελαχίστων) μαθηματικών συναρτήσεων. Εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην Αναλυτική Χημεία από τον D. E. Long το 1969. Το ενδιαφέρον των αναλυτικών χημικών για τη μέθοδο φαίνεται από το γεγονός ότι μέχρι τώρα έχουν δημοσιευθεί μεγάλος αριθμός άρθρων σε επιστημονικά περιοδικά διεθνούς κύρους με εφαρμογές και τροποποιήσεις του αλγόριθμου της μεθόδου. Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

ΜΕΘΟΔΟΣ SIMPLEX

Απλή μέθοδος Simplex

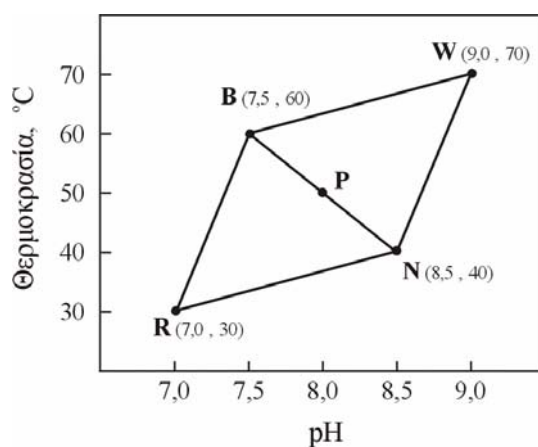
Έστω χώρος n διαστάσεων (τόσων όσες και οι υπό ρύθμιση παράμετροι που επηρεάζουν το πείραμα). **Simplex** ονομάζουμε ένα γεωμετρικό σχήμα που ορίζεται από $n+1$ σημεία του n -διάστατου χώρου. Κάθε σημείο ονομάζεται **κορυφή** (vertex). Στο χώρο των δύο διαστάσεων το Simplex είναι ένα τρίγωνο, ενώ στον χώρο των τριών διαστάσεων είναι ένα τετράεδρο (Σχήμα 4). Για χώρους περισσότερων διαστάσεων (**υπερχώροι**, hyperspaces) δεν είναι δυνατόν να έχουμε οπτική αντίληψη του σχήματος του Simplex, χωρίς όμως το γεγονός αυτό να αποτελεί εμπόδιο στη χρήση της μεθόδου και στις περιπτώσεις αυτές.



Σχήμα 4. Οπτική θεώρηση του Simplex στο χώρο των: (α) δύο και (β) τριών διαστάσεων.

Κάθε κορυφή καθορίζει και καθορίζεται από ένα σύνολο τιμών των n παραμέτρων που επηρεάζουν το πείραμα, είναι δηλαδή ένα διάνυσμα $[p_1, p_2, \dots, p_n]$ του n -διάστατου χώρου, όπου κάθε συντεταγμένη του είναι μια πειραματική παράμετρος.

Χρησιμοποιώντας μια αρχική ομάδα τιμών παραμέτρων εκτελούμε το πείραμα και μετρούμε την απόκριση. Όταν η διαδικασία αυτή πραγματοποιηθεί $n+1$ φορές ώστε να ορισθούν οι θέσεις των $n+1$ κορυφών του Simplex, επιλέγουμε την κορυφή εκείνη που έδωσε τη χειρότερη απόκριση και το αντικαθιστούμε με το συμμετρικό του ως προς το **κεντροειδές** (centroid) σημείο της **υπερεπιφάνειας** (hypersurface) που προκύπτει από τις υπόλοιπες n κορυφές. Η θέση της νέας κορυφής καθορίζει μια νέα ομάδα τιμών παραμέτρων που επηρεάζουν το πείραμα. Εκτελούμε το πείραμα χρησιμοποιώντας τις νέες αυτές τιμές και μετρούμε την απόκριση. Στη συνέχεια αντικαθιστούμε την προηγούμενη κορυφή με τη χειρότερη απόκριση και την αντικαθιστούμε με τη συμμετρική της. Έτσι ολοκληρώνεται ένας κύκλος και δημιουργείται ένα νέο Simplex.



Σχήμα 5. Τρόπος υπολογισμού του συμμετρικού του σημείου με τη χειρότερη απόκριση (W) ως προς το κεντροειδές (P) της επιφάνειας που ορίζεται από τα υπόλοιπα σημεία (εδώ: της ευθείας BN) σημείων.

Η μέθοδος γίνεται εύκολα κατανοητή εάν περιοριστούμε σε παράδειγμα πειράματος που επηρεάζεται από δύο παραμέτρους ($n = 2$), το pH και τη θερμοκρασία (θ) κατά το οποίο παράγεται ένα έγχρωμο προϊόν του οποίου τη συγκέντρωση (επομένως και την απορρόφηση) θέλουμε να μεγιστοποιήσουμε. Πρέπει αρχικά να εκτελέσουμε $2+1$ πειράματα για να "ξεκινήσει" ο αλγόριθμος. Διαλέγουμε (τυχαία) τα ακόλουθα τρία ζεύγη τιμών pH και θερμοκρασίας:

Σημείο 1: ($pH_1 = 9,0, \theta_1 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)

Σημείο 2: ($pH_2 = 8,5, \theta_2 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$)

Σημείο 3: ($pH_3 = 7,5, \theta_3 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Έστω ότι οι αντίστοιχες τιμές απορρόφησης που προκύπτουν είναι:

$A_1 = 0,25$, $A_2 = 0,34$ και $A_3 = 0,40$.

Με βάση τις τιμές απορρόφησης τα σημεία χαρακτηρίζονται ως εξής:

Σημείο 1: **W** (worst: χειρότερο), δηλαδή το σημείο με τη χειρότερη απόκριση (μικρότερη απορρόφηση). Σημείο 2: **N** (next to worst: αμέσως μετά το χειρότερο), δηλαδή το σημείο με ενδιάμεση απόκριση (ενδιάμεση απορρόφηση)

Σημείο 3: **B** (best: καλύτερο), δηλαδή το σημείο με την καλύτερη απόκριση (μεγαλύτερη απορρόφηση)

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις συντεταγμένες του κεντροειδούς της επιφάνειας που προκύπτει μετά την αφαίρεση του χειρότερου σημείου. Στο παράδειγμά μας όταν αφαιρεθεί το χειρότερο σημείο (**W**) η επιφάνεια που προκύπτει είναι η ευθεία **BN**. Το κεντροειδές αυτής της ευθείας είναι το:

$$P = (1/2) (B + N), \quad \text{δηλαδή:} \quad P = [(pH_3 + pH_2)/2, (\theta_3 + \theta_2)/2], \text{ οπότε:}$$

$$pH_p = (7,5 + 8,5)/2 = 8,0 \text{ και}$$

$$\theta_p = (60 + 40)/2 = 50^\circ\text{C}$$

Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός του συμμετρικού σημείου **R** (reflected: σημείο ανάκλασης) του σημείου **W** ως προς το κεντροειδές (**P**) της ευθείας **BN**. Το σημείο αυτό είναι το:

$$R = P + (P - W), \quad \text{δηλαδή:} \quad R = [pH_p + (pH_p - pH_3), \theta_p + (\theta_p - \theta_3)], \text{ οπότε:}$$

$$pH_R = [8,0 + (8,0 - 9,0)] = 7,0 \text{ και}$$

$$\theta_R = [50 + (50 - 70)] = 30^\circ\text{C}.$$

Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές των παραμέτρων που καθορίζονται από το σημείο **R** εκτελείται νέο πείραμα, μετρείται η απορρόφηση (που αντιστοιχεί στο σημείο **R**) και σχηματίζεται έτσι ένα νέο Simplex, το BNR, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η επαναλαμβανόμενη αυτή διαδικασία τερματίζεται όταν δεν παρατηρείται πλέον σημαντική βελτίωση της απόκρισης (σημαντική αύξηση της απορρόφησης) με βάση κάποια προκαθορισμένα κριτήρια.

Ο αλγόριθμος της μεθόδου Simplex συνοψίζεται στους ακόλουθους 5 βασικούς κανόνες:

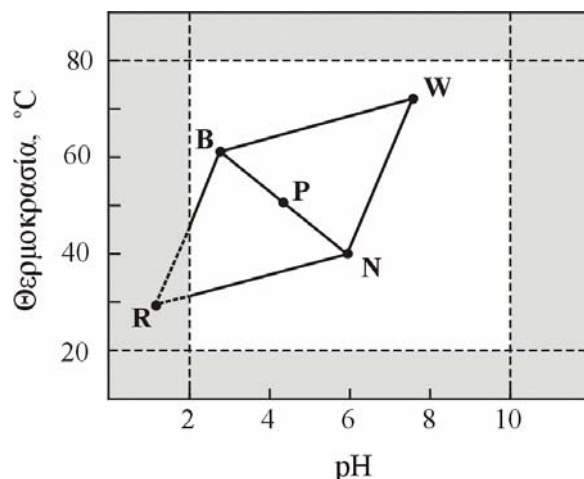
Κανόνας 1: Μία κίνηση γίνεται μετά από κάθε μέτρηση της απόκρισης. Μόλις μετρηθούν οι αποκρίσεις (τιμές απορρόφησης στο παράδειγμα) για όλες τις κορυφές (**B**, **N**, **W**) μπορεί να παρθεί απόφαση για τη διεύθυνση της κίνησης. Έτσι το νέο Simplex δημιουργείται πάντοτε με μια νέα μέτρηση (**R**).

Κανόνας 2: Το νέο Simplex δημιουργείται μετά την απόρριψη του χειρότερου σημείου (**W**) του προηγούμενου Simplex και αντικαθιστώντας το με το συμμετρικό του (**R**) ως προς το κεντροειδές (**P**) της υπερεπιφάνειας των υπόλοιπων σημείων (στο παράδειγμα: της ευθείας **BN**).

Κανόνας 3: Εάν υποθέσουμε ότι η νέα κορυφή (**R**) έχει απόκριση χειρότερη από τις αποκρίσεις των σημείων **B** και **N** (του νέου Simplex), τότε στον επόμενο κύκλο του αλγορίθμου θα πρέπει να απορριφθεί το **R** και να αντικατασταθεί από το **W** του προηγούμενου Simplex. Έτσι θα δούμε το Simplex να "παγιδεύεται", δηλαδή να παλινδρομεί (σχηματικά: **BNW** ↔ **BNR**) και να μην οδηγείται προς την περιοχή των άριστων τιμών pH και θερμοκρασίας, όπου μεγιστοποιείται η τιμή της μετρούμενης απορρόφησης. Επομένως είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή δεν πρέπει να εφαρμόζεται ο προηγούμενος κανόνας, αλλά να απορρίπτεται το σημείο με την επόμενη χειρότερη απόκριση (**N**) και αντικαθίσταται από το συμμετρικό του ως προς το κεντροειδές της υπερεπιφάνειας των υπόλοιπων σημείων (στο παράδειγμα: της ευθείας

BW).

Κανόνας 4: Εάν ένα σημείο έχει διατηρηθεί σε n+1 διαδοχικά Simplex (n: ο αριθμός των ρυθμιζόμενων παραμέτρων του πειράματος), πριν εφαρμοσθεί ο 2ος κανόνας θα πρέπει να ξαναμετρηθεί η απόκριση του σημείου αυτού για να ελεγχθεί η ορθότητά της. Σε περίπτωση που διαπιστώνεται ότι η απόκριση δεν ήταν τόσο καλή όσο αρχικά φαινόταν, αντικαθίσταται η εσφαλμένη τιμή με την πραγματική τιμή της απόκρισης. Το μέτρο αυτό λαμβάνεται ώστε να αποφευχθεί η εκτροπή του αλγορίθμου σε εσφαλμένες κινήσεις, εφόσον τα σημεία με την καλύτερη απόκριση διατηρούνται κατά τις κινήσεις του Simplex, ενώ τα σημεία με τη χειρότερη απόκριση απορρίπτονται.

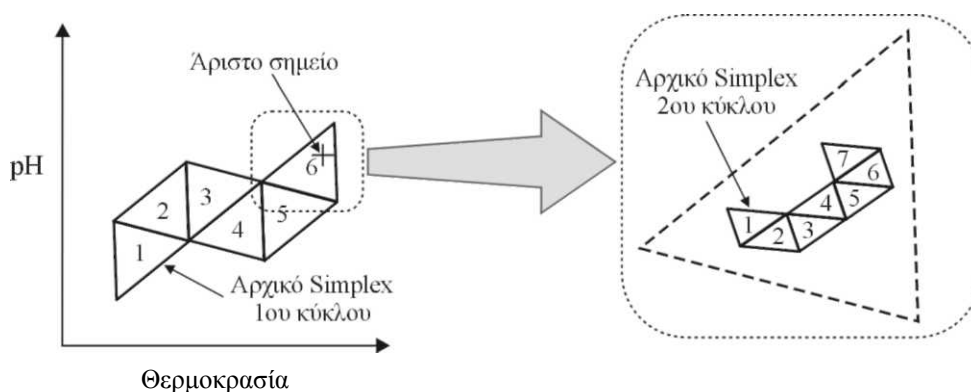


Σχήμα 6. Παραβίαση των ορίων μιας παραμέτρου. Στο παράδειγμα η επιτρεπτή περιοχή του pH μπορεί να είναι 2 έως 10, π.χ. για να αποφευχθεί η όξινη υδρόλυση του χρωμογόνου αντιδραστήριου σε $\text{pH} < 2$ και να αποφευχθεί η αθίζηση της προσδιοριζόμενης ουσίας σε $\text{pH} > 10$. Ανάλογα, η επιτρεπτή περιοχή θερμοκρασιών μπορεί να είναι 20 ως 80 °C, π.χ. για να μην απαιτείται ψύξη χαμηλότερη από τη θερμοκρασία του δωματίου και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη μέγιστη δυνατή για το διατιθέμενο θερμοστατούμενο υδρόλυτρο.

Κανόνας 5: Είναι πιθανόν το υπολογιζόμενο σημείο (**R**) να έχει συντεταγμένες έξω από τα **επιτρεπτά όρια** (boundaries) για κάποια ή κάποιες από τις παραμέτρους. Τα όρια αυτά τίθενται για φυσικούς ή χημικούς λόγους, π.χ. αν το σημείο R υποδεικνύει θερμοκρασία μεγαλύτερη από 100°C, κάτι τέτοιο θα ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθεί με υδατικά διαλύματα. Τα όρια αυτά μπορεί να είναι ακόμη στενότερα για πολλούς άλλους λόγους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Στις περιπτώσεις αυτές είναι αυτονόητο ότι δεν πραγματοποιείται το πείραμα με τις υποδεικνυόμενες τιμές παραμέτρων, αλλά θεωρούμε ότι πραγματοποιήθηκε και αποδίδουμε στην απόκρισή του μια πολύ κακή τιμή (π.χ. απορρόφηση = -1).

Ο αλγόριθμος τερματίζεται όταν δεν έχουμε στατιστικά σημαντική βελτίωση της απόκρισης από πείραμα σε πείραμα, π.χ. όταν η απόλυτη τιμή της σχετικής διαφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών τιμών απορρόφησης είναι μικρότερη από ένα προκαθορισμένο όριο, π.χ. όταν δεν διαφέρουν περισσότερο από 1 έως 2%.

Το μειονέκτημα της μεθόδου Simplex που περιγράφηκε (απλή Simplex), είναι ότι δεν έχουμε τη δυνατότητα να καθορίσουμε επακριβώς το άριστο σημείο αφού όλα τα παραγόμενα Simplex έχουν πάντοτε το ίδιο μέγεθος με το αρχικό. Φυσικά είναι δυνατή η έναρξη νέου κύκλου του αλγορίθμου με επιλογή αρχικών σημείων που να ορίζουν ένα Simplex μικρότερου μεγέθους, που να βρίσκεται μέσα στο τελικό Simplex της αρχικής εφαρμογής του αλγορίθμου, όπως παραστατικά δείχνεται στο Σχήμα 7. Επίσης δεν υπάρχει η δυνατότητα επιτάχυνσης ώστε με ακόμη λιγότερα πειράματα να μπορέσουμε να ακολουθήσουμε μια διαδρομή κατά την οποία η απόκριση βελτιώνεται με ταχύτερο ρυθμό.

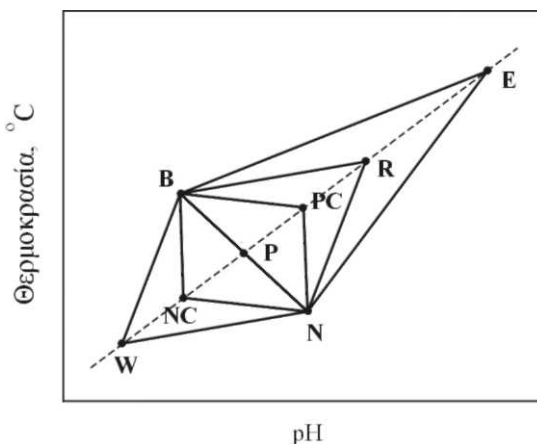


Σχήμα 7. Παραστατική διαδικασία βελτιστοποίησης δύο πειραματικών παραμέτρων (pH, θερμοκρασίας) με την απλή μέθοδο Simplex με δύο κύκλους μετρήσεων. Αριστερά: Ο πρώτος (χονδρικός) κύκλος αποτελείται από 6 Simplex και επομένως χρειάστηκαν τουλάχιστον: $3 + (6 - 1) = 8$ πειράματα. Δεξιά: Ο δεύτερος (λεπτότερος) κύκλος αποτελείται από 7 Simplex και επομένως χρειάστηκαν τουλάχιστον: $3 + (7 - 1) = 9$ πειράματα. Επομένως συνολικά χρειάστηκαν $8 + 9 = 17$ πειράματα τουλάχιστον (δηλ. εάν δεν υπήρξαν παλινδρομήσεις και επιβεβαιωτικά πειράματα).

Τροποποιημένη μέθοδος Simplex

Τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα της απλής Simplex εξαλείφθηκαν με τις τροποποιήσεις των Nelder και Mead. Ο αλγόριθμος που ανέπτυξαν ονομάστηκε τροποποιημένη (modified) μέθοδος Simplex. Στην τροποποιημένη Simplex το νέο σημείο που θα αντικαταστήσει εκείνο με τη χειρότερη απόκριση (W) μπορεί να είναι (Σχήμα 8):

1. Το **σημείο ανάκλασης R** (reflection point), το οποίο ορίζεται όπως και στην απλή Simplex, δηλαδή: $R = P + (P - W)$.
2. Το **σημείο επέκτασης E** (expansion point), το οποίο ορίζεται ως: $E = P + 2 \times (P - W)$.
3. Το **σημείο θετικής σύμπτυξης PC** (positive contraction point), το οποίο ορίζεται ως: $E = P + (1/2) \times (P - W)$.
4. Το **σημείο αρνητικής σύμπτυξης NC**



Σχήμα 8. Δυνατές "κινήσεις" του Simplex κατά την τροποποιημένη μέθοδο.

(negative contraction point), το οποίο ορίζεται ως: $E = P - (1/2) \times (P - W)$.

Στον αλγόριθμο της τροποποιημένης μεθόδου Simplex εισάγεται ένας νέος έλεγχος. Αμέσως μόλις μετρηθεί η απόκριση στο σημείο R εξετάζονται οι ακόλουθες τρεις δυνατές περιπτώσεις:

Περίπτωση 1: Η απόκριση στο R είναι καλύτερη από την απόκριση στο B (συμβολικά: $[R] > [B]$), επομένως υπάρχει ένδειξη για περαιτέρω επέκταση. Υπολογίζονται οι συντεταγμένες του E, εκτελείται το πείραμα και μετρείται η απόκριση του σημείου E. Εάν η απόκριση του E είναι καλύτερη της απόκρισης του R, τότε το νέο Simplex θα είναι το EBN. Εάν όχι, το νέο Simplex θα είναι το RBN.

Περίπτωση 2: Η απόκριση του R βρίσκεται ενδιάμεσα των αποκρίσεων των σημείων B και N (συμβολικά: $[B] > [R] > [N]$). Δεν συνιστάται ούτε επέκταση ούτε σύμπτυξη και το νέο Simplex θα είναι το BRN.

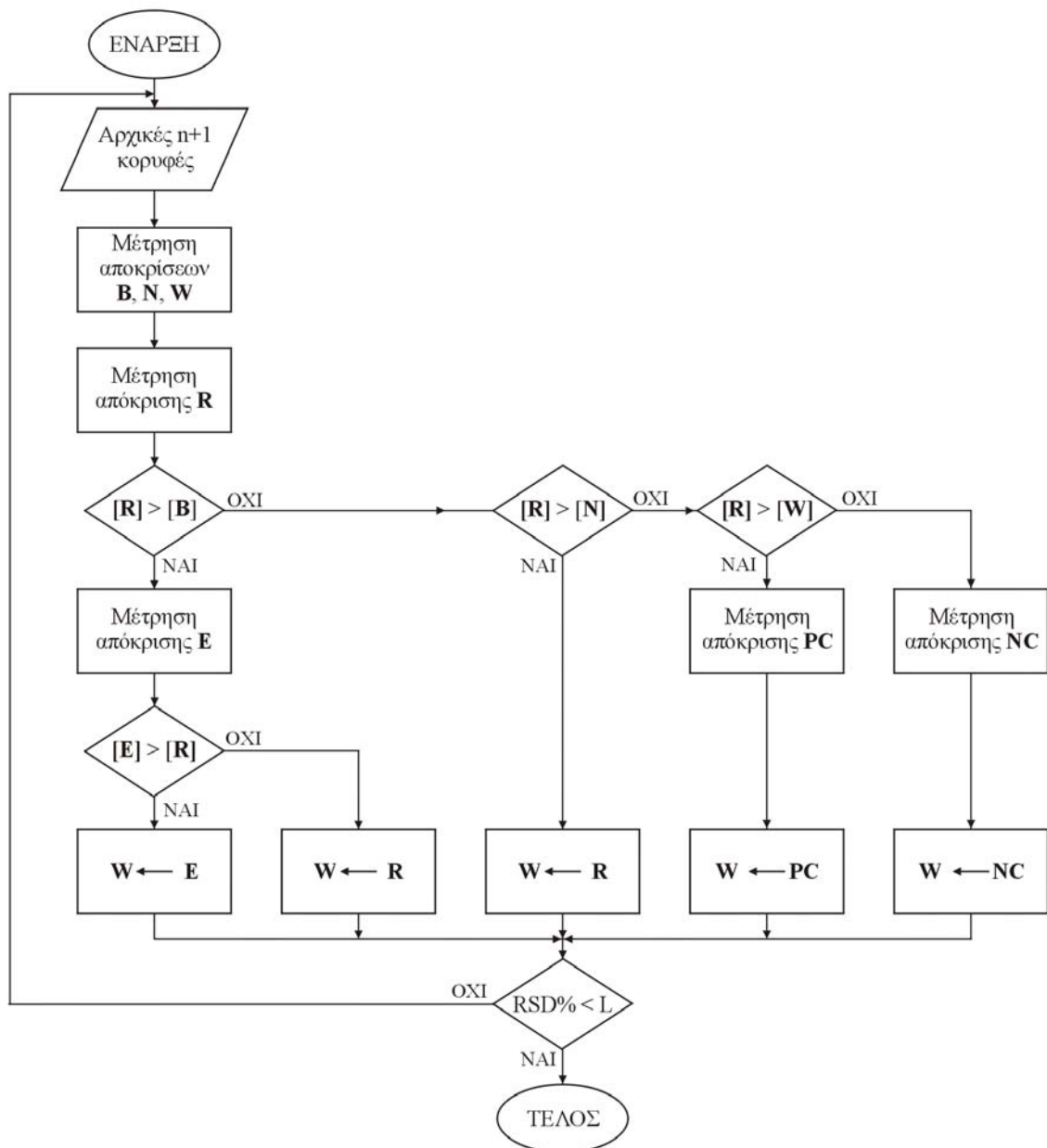
Περίπτωση 3: Η απόκριση του R είναι χειρότερη της απόκρισης του N (συμβολικά: $[N] > [R]$). Διακρίνουμε τις ακόλουθες δύο υποπεριπτώσεις:

(3α) Η απόκριση του R είναι χειρότερη του N αλλά καλύτερη της απόκρισης του W (συμβολικά: $[N] > [R] > [W]$), επομένως η νέα κορυφή θα πρέπει να βρίσκεται πλησιέστερα στο R παρά στο W, οπότε το νέο Simplex θα είναι το B(PC)N.

(3β) Η απόκριση του R είναι χειρότερη του W (συμβολικά: $[W] > [R]$), επομένως η νέα κορυφή θα πρέπει να βρίσκεται πλησιέστερα στο W παρά στο R, οπότε το νέο Simplex θα είναι το B(NC)N.

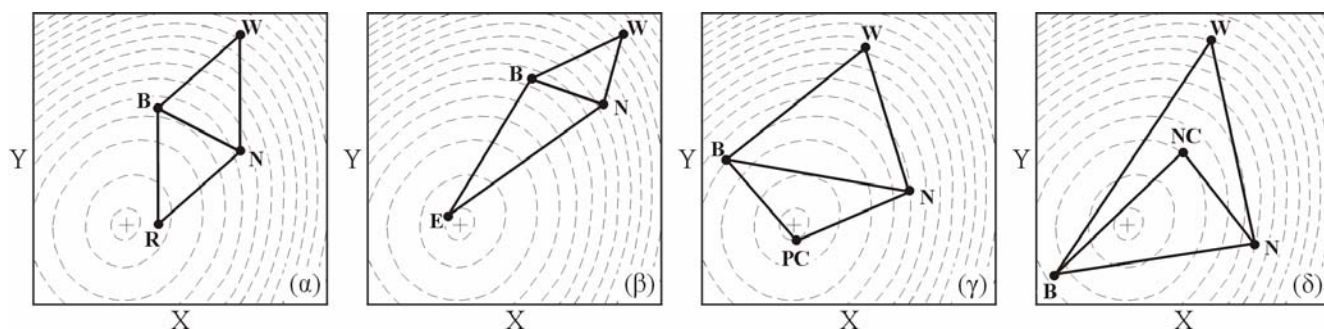
Το διάγραμμα ροής για την τροποποιημένη μέθοδο Simplex δίνεται στο Σχήμα 9. Τυπικές περιπτώσεις εφαρμογής κάθε μίας από τις παραπάνω περιπτώσεις δείχνονται στο Σχήμα 10.

Ο αλγόριθμος της μεθόδου Simplex εκτός των άλλων πλεονεκτημάτων του μας δίνει τη δυνατότητα να βελτιστοποιούμε χημικά συστήματα για τα οποία δεν υπάρχει θεωρητική ή εμπειρική σχέση που να συνδέει τις τιμές των παραμέτρων με την απόκριση. Βέβαια ο αλγόριθμος της Simplex, όταν η επιφάνεια απόκρισης είναι πολύπλοκη από εκείνη του Σχήματος 2, μπορεί, μερικές φορές, να μας οδηγήσει σε ένα "τοπικό" και όχι στο "παγκόσμιο" άριστο σημείο. Η πιθανότητα αυτή ελαχιστοποιείται: (1) με προσεκτική εκλογή των $n + 1$ σημείων του αρχικού Simplex έτσι, ώστε να καλύπτονται όσο το δυνατόν μεγαλύτερες περιοχές τιμών των παραμέτρων και (2) με εκτέλεση και δεύτερης σειράς πειραμάτων ξεκινώντας από τελείως διαφορετικές τιμές των παραμέτρων για τα $n + 1$ σημεία του αρχικού Simplex. Εάν και για τη δεύτερη αυτή σειρά καταλήξουμε στο ίδιο άριστο σημείο, τότε έχουμε μια πολύ ισχυρή ένδειξη ότι έχουμε οδηγηθεί στο παγκόσμιο βέλτιστο.



Σχήμα 9. Διάγραμμα ροής της τροποποιημένης μεθόδου Simplex. Τα κεφαλαία γράμματα (**W, N, B, R, E, PC, NC**) αναφέρονται στις κορυφές των Simplex (ομάδα τιμών παραμέτρων), ενώ τα ίδια σε αγκύλες αναφέρονται στις αντίστοιχες τιμές των αποκρίσεων. Το σύμβολο '>' δηλώνει 'καλύτερο'. Ο συμβολισμός $W \leftarrow X$ δηλώνει αντικατάσταση του σημείου W από το σημείο X. Ο αλγόριθμος τερματίζεται όταν η % τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των κορυφών ενός Simplex (RSD%) γίνει μικρότερη από προκαθορισμένο όριο (L).

Ένα άλλο πρόβλημα, το οποίο όμως παρουσιάζεται σπάνια, είναι ο **εκφυλισμός** (degeneracy) του Simplex. Ως εκφυλισμό του Simplex ορίζουμε τη μείωση του αριθμού των διαστάσεων του. Για τον χώρο των δύο διαστάσεων ως εκφυλισμό εννοούμε τη συρρίκνωση κάποιας από τις ευθείες BN, NW, BW έτσι, ώστε μετά από κάποια βήματα, το Simplex από τρίγωνο εκφυλίζεται σε ευθεία χάνοντας πλέον την ικανότητα κίνησης προς όλες τις κατευθύνσεις. Το πρόβλημα του εκφυλισμού αντιμετωπίζεται με εισαγωγή ενός τρίτου ελέγχου στον αλγόριθμο της τροποποιημένης μεθόδου Simplex. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται μετά από κάθε θετική ή αρνητική σύμπτυξη του Simplex (Σχήμα 8, σημεία **PC** και **NC**) και μας επιτρέπει, στην περίπτωση που η θετική ή αρνητική σύμπτυξη δεν οδηγήσει σε απόκριση καλύτερη από εκείνη του σημείου N, να μην απορρίψουμε το χειρότερο σημείο (**W**), αλλά το προηγούμενο του χειρότερου (**N**).



Σχήμα 10. Τυπικές περιπτώσεις επιλογής επόμενης θέσης του Simplex. Οι ισούψεις (contours) είναι ενδεικτικές της επιφάνειας απόκρισης όπου το σημείο άριστης απόκρισης σημειώνεται με +. Το αρχικό Simplex σε όλες τις περιπτώσεις σημειώνεται ως **BNW**: (α) Ανάκλαση ($W \leftarrow R$), (β) επέκταση ($W \leftarrow E$), (γ) θετική σύμπτυξη ($W \leftarrow PC$) και (δ) αρνητική σύμπτυξη ($W \leftarrow NC$).

Οι εφαρμογές της μεθόδου Simplex δεν περιορίζονται μόνο στη βελτιστοποίηση πειραματικών συναρτήσεων για αναλυτικές μεθόδους ή άλλες χημικές διεργασίες (σύνθεση, βιομηχανική παραγωγή κ.λπ.). Η μέθοδος Simplex μπορεί να εφαρμοσθεί και στην ανεύρεση μεγίστων ή ελαχίστων περιτεπλεγμένων μαθηματικών συναρτήσεων (π.χ. της μορφής $f(x, y, z) = 0$) όταν δεν διαθέτουμε ή είναι αδύνατον να βρεθεί αναλυτική έκφραση της λύσης τους (π.χ. της μορφής $z = f(x, y)$). Επιπλέον, η μέθοδος Simplex μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μη γραμμική προσαρμογή θεωρητικής εξίσωσης σε πειραματικά σημεία, εάν ως απόκριση μπορεί να θεωρηθεί το άθροισμα των τετραγώνων των υπολοίπων το οποίο βέβαια θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί.

Στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιασθεί διάφορες παραλλαγές του αλγορίθμου της μεθόδου Simplex, όπως είναι: η **υπερτροποποιημένη Simplex** (supermodified Simplex), **Simplex με ζυγισμένο κεντροειδές** (weighted centroid Simplex), **Simplex με ελεγχόμενο ζυγισμένο κεντροειδές** (controlled weighted centroid Simplex), **Simplex με ζυγισμένο κεντροειδές και ορθογώνια επέκταση** (orthogonal jump weighted centroid Simplex) και **Simplex με ελεγχόμενη συμμετρία** (symmetry controlled Simplex). Καμία από τις τεχνικές αυτές, παρόλα τα επιπλέον βήματα που εισάγουν στον αλγόριθμο της Simplex, δεν παρέχει καλύτερα αποτελέσματα (ταχύτερη σύγκλιση, αποφυγή τοπικών ακρότατων) από την τροποποιημένη Simplex.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. S.N. Deming and S.L. Morgan, Analytical Chemistry, 45(3) (1973) 278A-293A.
2. E.R. Aberg and A.G.T. Gustavson, Analytica Chmica Acta, 144 (1982) 39-53.
3. C.L. Shavers, M.L. Parsons and S.N. Deming, Journal of Chemical Education, 56 (1979) 307-309.