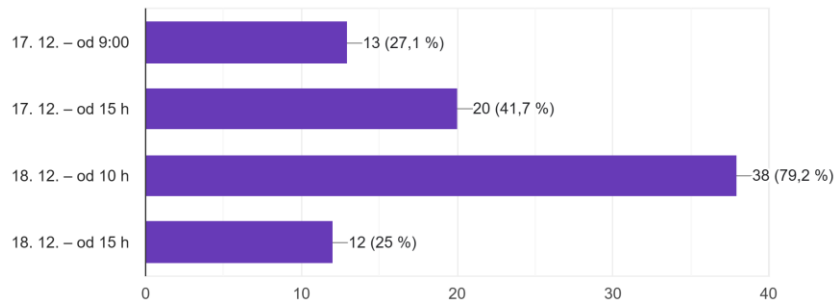
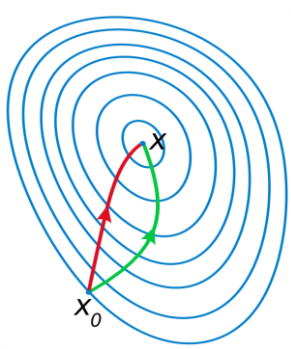
Nabízené předtermíny pro 14. týden:

48 odpovědí



ANALYTICKÁ CHEMOMETRIE

Optimalizace experimentů

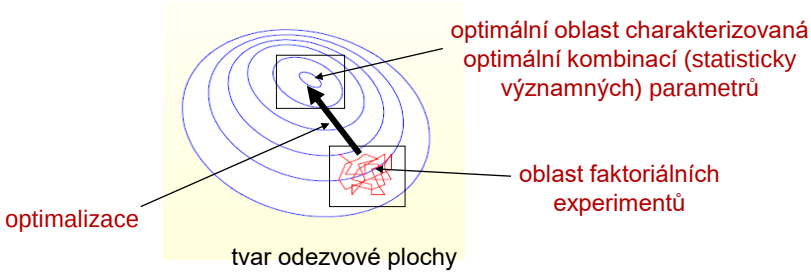


Patrik Kania
Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha

02. 12. 2025

Experimentální optimalizace

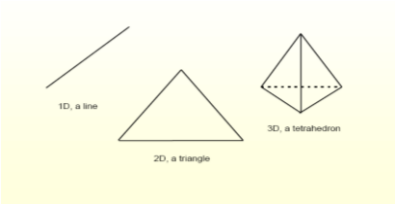
- optimalizace významných faktorů



1. Výběr potenciálně významných parametrů (SOP, zkušenost)
2. Návrh experimentu + ANOVA - test významnosti všech parametrů
3. Experimentální optimalizace

Simplexová metoda (angl. *simplex method*)

- navržena v roce 1962 (Spendley, Hext a Himsworth)
- snadná k pochopení a provedení
- žádné předpoklady o modelu
- rychle vede k nalezení optima ⇒ málo pokusů (cena!)
- principem je pohyb experimentálně zjištěného bodu v *N*-rozměrném faktorovém prostoru ve směru největšího gradientu závisle proměnné
- plán metody ⇒ numerické sestrojení simplexu s *N* + 1 vrcholy a jeho následné přestavby



- provádíme experimenty ve směru „zlepšování“ hodnot signálu
- dokáže optimalizovat systém s interagujícími faktory

<u>počáteční simplex:</u> ideálně rovnostranný útvar (ekvilaterální) ⇒ nezaujatý start

Jak to udělat, máme-li osy s různými jednotkami?

využití normalizace na jednotkový prostor ⟨0,1⟩

souřadnice počátečního simplexu v jednotkovém prostoru jsou:

	faktory			
	A	B	C	D
1. vrchol	0	0	0	0
2. vrchol	1	0	0	0
3. vrchol	0,5	0,866	0	0
4. vrchol	0,5	0,289	0,817	0
5. vrchol	0,5	0,289	0,204	0,791

výpočet skutečné hodnoty faktoru pomocí rovnice $x_{j,norm} = \frac{x_j - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}$

x_{max} - maximální skutečná hodnota faktoru z předchozího testu významnosti faktoru
x_{min} - minimální skutečná hodnota faktoru z předchozího testu významnosti faktoru
(x_{max} - x_{min}) – velikost kroku faktoru
$x_{j,\,norm}$ - normalizovaná hodnota faktoru
x_j - skutečná hodnota faktoru

<u>Příklad:</u>

faktor A – pH

z předchozích testů

pH_{max} = 5,0 pH_{min} = 4,5

$x_{j,\,norm}$ = 0 je ve skutečnosti x_j = 4,5

$x_{j,\,norm}$ = 1 je ve skutečnosti x_j = 5,0

a pro $x_{j,\,norm}$ = 0,5 dostáváme x_j = 4,75

Pravidla pro postup simplexu:

1. Postup bodu(vrcholu) se děje po každém měření závisle proměnné veličiny
2. Postup se děje vyloučením „nejhoršího“ vrcholu v předchozím simplexu P_j a vytvořením nového „lepšího“ vrcholu P_{j*}

$$P_{j*} = \bar{P} + \left(\bar{P} - P_j\right) = 2\bar{P} - P_j$$

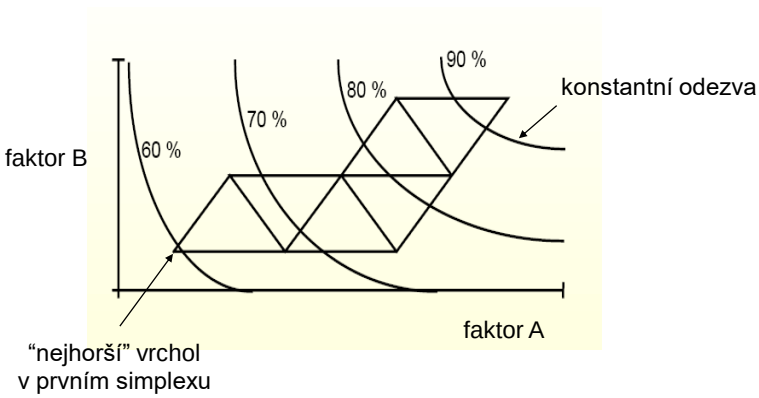
$$\bar{P} = \frac{1}{N}(P_1 + P_2 + \cdots + P_{j-1} + P_{j+1} + \cdots + P_{N+1})$$

N je počet významných faktorů

rovnice jsou platné pro všechny faktory!

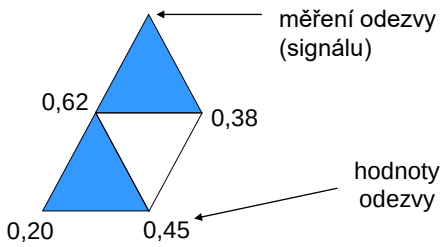
Experiment: měření signálu při různých kombinacích hodnot faktorů (parametrů)

grafické zobrazení pravidel pro dva faktory A a B



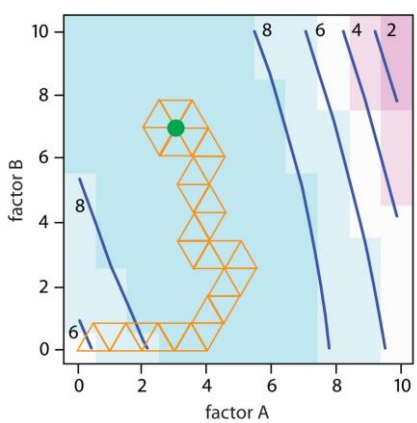
Pravidla pro postup simplexu:

3. Jestliže nová souřadnice (nový vrchol) v novém simplexu poskytuje „nejhorší“ odezvu, neaplikuje se pravidlo 2, ale v novém simplexu se vyloučí druhá „nejhorší“ souřadnice (druhý nejhorší vrchol)



Pravidla pro postup simplexu:

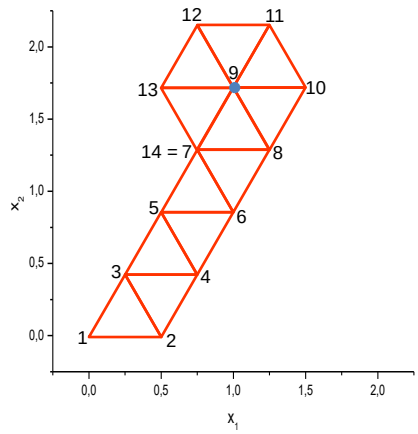
4. Jestliže nějaký vrchol zůstává v *N* + 1 následných simplexech, přeměřte hodnotu závisle proměnné veličiny v tomto vrcholu pro vyloučení hrubé chyby. Optimum se nalézá v tom bodě, kolem kterého dochází k rotaci simplexu.



<u>Příklad:</u> Pomocí Simplexové metody minimalizujte experimentální systém s 2 faktory x_1 a x_2. Jako první vrchol simplexu použijte bod se souřadnicemi [0; 0]

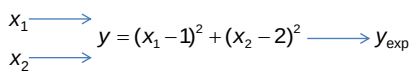
velikost kroku faktoru x_1 je 0,5
velikost kroku faktoru x_2 je 0,5

nový vrchol	vylouč. vrchol	ponech. vrchol	x_1	x_2	y_{exp}

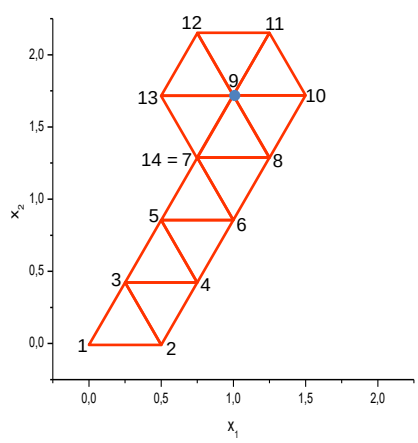


<u>Příklad:</u> Pomocí Simplexové metody minimalizujte experimentální systém s 2 faktory x_1 a x_2. Jako první vrchol simplexu použijte bod se souřadnicemi [0; 0]

velikost kroku faktoru x_1 je 0,5
velikost kroku faktoru x_2 je 0,5



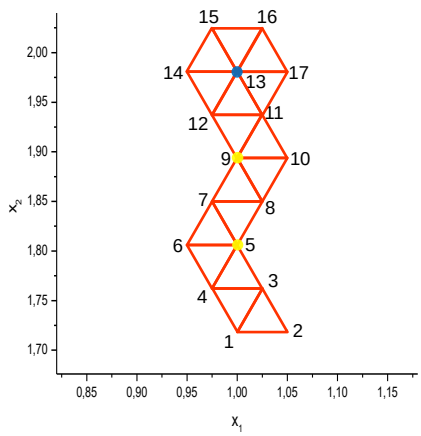
nový vrchol	vylouč. vrchol	ponech. vrchol	x_1	x_2	y_{exp}
1			0,00	0,00	5,00
2			0,50	0,00	4,25
3			0,25	0,43	3,03
4	1	2, 3	0,75	0,43	2,53
5	2	3, 4	0,50	0,86	1,55
6	3	4, 5	1,00	0,86	1,30
7	4	5, 6	0,75	1,29	0,57
8	5	6, 7	1,25	1,29	0,57
9	6	7, 8	1,00	1,72	0,08
10	7	8, 9	1,50	1,72	0,33
11	8	9, 10	1,25	2,15	0,09
12	10	9, 11	0,75	2,15	0,09
13	11	9, 12	0,50	1,72	0,33
14	12	9, 13	0,75	1,29	0,57



nový vrchol	vylouč. vrchol	ponech. vrchol	x_1	x_2	y_{exp}
1			1,000	1,720	0,0780
2			1,050	1,720	0,0810
3			1,025	1,763	0,0570
4	2	1, 3	0,975	1,763	0,0570
5	1	3, 4	1,000	1,807	0,0370
6	3	4, 5	0,950	1,807	0,0400
7	4	5, 6	0,975	1,850	0,0230
8	6	5, 7	1,025	1,850	0,0230
9	5	7, 8	1,000	1,893	0,0110
10	7	8, 9	1,050	1,893	0,0140
11	8	9, 10	1,025	1,937	0,0050
12	10	9, 11	0,975	1,937	0,0047
13	9	11, 12	1,000	1,980	0,0004
14	11	12, 13	0,950	1,980	0,0029
15	12	13, 14	0,975	2,023	0,0012
16	14	13, 15	1,025	2,023	0,0012
17	15	13, 16	1,050	1,980	0,0029
18	16	13, 17	1,025	1,937	0,0050

počáteční bod $[x_1, x_2]$ = [1,000; 1,720]
velikosti kroků obou faktorů = 0,05

$x_1 \longrightarrow$
$x_2 \longrightarrow$
$$y = (x_1 - 1)^2 + (x_2 - 2)^2 \longrightarrow y_{exp}$$



<u>Volba velikosti kroků optimalizovaných faktorů:</u>

- je zpravidla dána rozdílem hodnot faktoru, který byl předtím zkoumán faktoriálním experimentem

<u>Příklad:</u>

pomocí 2^N faktoriálního experimentu byl na dvou úrovních zkoumán vliv faktoru:

pH	$pH_{1\ či\ min}$ = 4,0	$pH_{2\ či\ max}$ = 6,0	délka kroku je 6,0 - 4,0 = 2,0
koncentrace	$c_{1\ či\ min}$ = 0,08	$c_{2\ či\ max}$ = 0,12	délka kroku je 0,12 - 0,08 = 0,04

- délku hrany lze samozřejmě zvolit i menší
  - čím menší hrana, tím přesnější řešení, ale delší optimalizace
  - limitem délky hrany je náhodná chyba, která způsobí nahodilý pohyb simplexu

Metoda největšího spádu (angl. *steepest descent method*)

- oproti Simplexové metodě musíme znát regresní rovnici (rovnici modelu), která vlastně představuje rovnici plochy

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \cdots + b_Nx_N$$

- podle sklonu této plochy můžeme určit směr, ve kterém provedeme další pokusy vedoucí k co nejrychlejšímu nalezení optima (maxima či minima)
- ideální směr je směr největšího spádu, jenž je dán směrem gradientu regresní rovnice

$$\vec{\nabla}_y = \frac{\delta y}{\delta x_1}\overrightarrow{dx_1} + \frac{\delta y}{\delta x_2}\overrightarrow{dx_2} + \cdots + \frac{\delta y}{\delta x_N}\overrightarrow{dx_N}$$

kde $\overrightarrow{dx_1}, \ldots\ldots, \overrightarrow{dx_N}$ jsou jednotkové vektory ve směru souřadných os, jejichž počet je dán počtem významných faktorů

- experimentální plán metody největšího spádu je založen na použití rovnice gradientu
- pohyb experimentálního bodu (mé měření hodnoty *y*) ve směru gradientu se děje v *N* rozměrném prostoru, v tzv. faktorovém prostoru, který je určen souřadnicovým systémem os (faktory)

Metoda největšího spádu

obecný příklad pro 3 faktory:

počáteční bod experimentu x_1, x_2, x_3 (volba podle předchozího faktoriálního pokusu)

za jednotkové vektory $\overrightarrow{dx_1}, \overrightarrow{dx_2}, \overrightarrow{dx_3}$ volíme vzdálenosti obou úrovní ve faktoriálním pokusu

odhad koeficientů b_0, b_1, b_2, b_3 regresní rovnice z 2^N faktoriálního experimentu

určení součinů $\frac{\delta y}{\delta x_1}\overrightarrow{dx_1}, \frac{\delta y}{\delta x_2}\overrightarrow{dx_2}, \frac{\delta y}{\delta x_3}\overrightarrow{dx_3}$

$$\frac{\delta y}{\delta x_1}\overrightarrow{dx_1} = \Delta_1 \qquad \frac{\delta y}{\delta x_2}\overrightarrow{dx_2} = \Delta_2 \qquad \frac{\delta y}{\delta x_3}\overrightarrow{dx_3} = \Delta_3$$

a nastává vlastní realizace měření

1. bod měření	x_1	x_2	x_3	
2. bod měření	$x_1 + \Delta_1$	$x_2 + \Delta_2$	$x_3 + \Delta_3$	
3. bod měření	$x_1 + 2\Delta_1$	$x_2 + 2\Delta_2$	$x_3 + 2\Delta_3$	atd.

Příklad: Fotometrické stanovení chloridových iontů je založeno na vytěsňovací reakci

$$2\ Cl^- + Hg(SCN)_2 \leftrightarrow HgCl_2 + 2\ SCN^-$$

Uvolněné SCN^- ionty reagují s přidanou železitou solí za vzniku červené komplexní sloučeniny $FeSCN^{2+}$. Absorbance roztoku je závislá, kromě koncentrace Cl^- iontů, na koncentraci $Hg(SCN)_2$ a Fe(III). Pro zjištění optimální koncentrace $Hg(SCN)_2$ a Fe(III), při určité konstantní koncentraci Cl^- iontů, byl nejprve uskutečněn faktoriální pokus 2^2 s trojím opakováním.

A_1		A_2	
B_1	B_2	B_1	B_2
0,482	0,591	0,637	0,792
0,471	0,584	0,635	0,79
0,461	0,584	0,628	0,792
1,414	1,759	1,900	2,374

faktor A - objem zásobního roztoku Fe (III)
úrovně faktoru A: 5 a 10 ml

faktor B - objem zásobního roztoku $Hg(SCN)_2$
úrovně faktoru B: 2,5 a 5 ml

provedeme-li analýzu ANOVA, zjišťujeme, že faktory A a B jsou skutečně významné faktory

[A] = 1,101 a [B] = 0,819

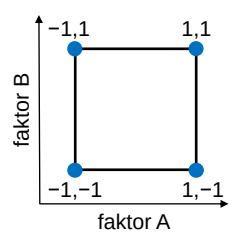
$F_A = 2688$, $F_B = 1487$, $F_{krit} = F_{0,05}(1,8) = 5,32$

to jsme ale předpokládali už v zadání

nyní potřebujeme odhadnout koeficienty regresní rovnice a pro tyto odhady se používají následující výrazy:

$$b_0 = \bar{y} = \frac{1}{2^N \cdot r}\sum_{i=1}^{2^N}\sum_{v=1}^{r} y_{iv} = 0{,}62058$$

$$b_1 = \frac{1}{2^N \cdot r}[A] = \frac{1{,}101}{2^2 \cdot 3} = 0{,}09175 \qquad b_2 = \frac{1}{2^N \cdot r}[B] = \frac{0{,}819}{2^2 \cdot 3} = 0{,}06825$$



získaná regresní rovnice je tedy

$$y = 0{,}62058 + 0{,}09175x_1 + 0{,}06825x_2$$

$\overrightarrow{dx_1}$ jsme si zvolili 5 ml a $\overrightarrow{dx_2}$ jsme si zvolili 2,5 ml (je to rozpětí hodnot faktorů z 2^2 experimentu)

$\frac{\delta y}{\delta x_1}\overrightarrow{dx_1} = 0{,}09175 \cdot 5 = 0{,}4588$ $\qquad$ $\frac{\delta y}{\delta x_2}\overrightarrow{dx_2} = 0{,}06825 \cdot 2{,}5 = 0{,}1706$

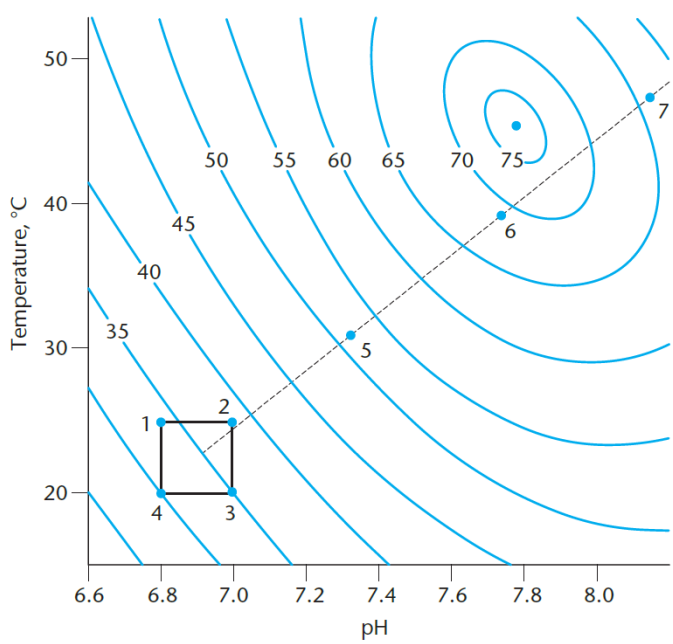
$\Delta_1 = 0{,}46$ $\qquad$ $\Delta_2 = 0{,}17$

nyní nás čekají ověřovací pokusy, které nás dovedou do optima

v tomto případě hledáme maximum a je proto vhodné jako startovací body volit takové, které při faktorovém pokusu poskytovaly vyšší hodnotu, tedy v tomto případě 10 a 5 ml

faktory:	A	B	y_{exp}
1. bod měření	10	5	0,790
2. bod měření	10 + 0,46	5 + 0,17	0,799
3. bod měření	10 + 0,46*2	5 + 0,17*2	0,982
4. bod měření	11,38	5,51	1,056
5. bod měření	11,84	5,68	1,120
6. bod měření	12,29	5,85	1,118

nalezli jsme maximální hodnotu odečtenou na spektrometru y_{exp} a tím i optimální podmínky



Konec