ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2006
Seria: AUTOMATYKA z. 144 Nr kol. 1727

Witold ILEWICZ
Politechnika Śląska

PORÓWNANIE ALGORYTMÓW MINIMALIZACJI W ZASTOSOWANIU DO ANALIZY ZŁOŻONYCH SYGNAŁÓW CHROMATOGRAFICZNYCH

Streszczenie. W artykule porównano 3 iteracyjne algorytmy minimalizacji, zaimplementowane w środowisku Matlab, w zastosowaniu do analizy złożonych sygnałów chromatograficznych metodą najmniejszych kwadratów: Gaussa-Newtona, Levenberga-Marquardta oraz metodą simplex Nedlera-Meada. Podstawowe kryteria porównania były następujące: czułość algorytmu na dokładność wstępnej oceny parametrów modelu, szybkość i zbieżność algorytmu oraz przydatność algorytmu do automatycznej analizy sygnałów chromatograficznych. Badania przeprowadzono metodami symulacyjnymi dla typowych modeli stosowanych w chromatografii.

COMPARISON OF MINIMIZATION ALGORITHMS FOR PURPOSE OF ANALYSIS OF COMPLEX CHROMATOGRAPHIC SIGNALS

Summary. In article there are compared 3 iterative algorithms of minimization included in Matlab environment, for purpose of analysis of complex chromatographic signals. These are: Gauss-Newton method, Levenberg-Marquardt method and Nedler-Mead Simplex method. Basic criterions of comparison were sensitivity of method to starting parameter vector, speed, convergence of algorithms to proper solution and usefulness of algorithm to automatic analysis of chromatograms.

1. Wstęp

W chromatografii uzyskiwane sygnały mają postać sumy pików i nazywa się je chromatogramami. Chromatogram jest to cyfrowy zapis przebiegu sygnału z detektora chromatografu w funkcji czasu, dyskretny w czasie (próbkowanie) oraz w wartościach (kwantowanie). Podstawowymi elementami sygnału chromatograficznego są piki, z których każdy odpowiada pewnemu składnikowi w mieszaninie rozdzielanej w chromatografie. Gdy rozdzielczość metody analitycznej jest mała, uzyskiwany sygnał składa się z pików nakładających się na siebie i taki sygnał jest traktowany w pracy jako złożony. Celem analizy takiego sygnału jest wyznaczenie położenia i powierzchni każdego z pików składowych w sygnale. Powierzchnia piku stanowi

podstawę analizy ilościowej i pozwala określić zawartość danego składnika w analizowanej mieszaninie, położenie piku pozwala zidentyfikować dany składnik.

Podstawową metodą analizy złożonych sygnałów chromatograficznych jest regresja nieliniowa [1][2]. Dla minimalizowanego wskaźnika postaci:

$$J(\mathbf{b}) = \sum_{i=1}^{N} \left(y_i - F(\mathbf{b}, t_i)\right)^2 , \tag{1}$$

gdzie: $F(\mathbf{b},t_i)$ stanowi model sygnału w postaci sumy pików zależny od wektora parametrów $\mathbf{b}$, $y_i=y(t_i)$ reprezentuje wartości próbek zarejestrowanego chromatogramu, poszukuje się takiego wektora parametrów $\hat{\mathbf{b}}$, że zachodzi:

$$J(\hat{\mathbf{b}}) = \min(J(\mathbf{b})) . \tag{2}$$

Na podstawie wektora parametrów $\hat{\mathbf{b}}=[\hat{\mathbf{b}}_1, \hat{\mathbf{b}}_2, .. \hat{\mathbf{b}}_q]^T$ (q stanowi liczbę pików składowych w sygnale) minimalizującego wskaźnik $J(\mathbf{b})$ oraz modelu pojedynczego piku odtwarza się kształty pików składowych i wyznacza się ich powierzchnię i położenie.

Zadanie estymacji parametrów modelu realizuje się metodami iteracyjnymi ze względu na nieliniowość modelu względem parametrów. Podstawowe metody stosowane w takich przypadkach to: metoda Gaussa-Newtona (GN), metoda Levenberga-Marquardta (LM) oraz metoda Simplex Nedlera-Meada (SPX), szeroko omawiane w literaturze (np. [3],[4]). Dwie pierwsze są metodami gradientowymi, przy czym metoda Gaussa-Newtona opiera się na kwadratowej aproksymacji wskaźnika jakości, natomiast metoda Levenberga-Marquardta jest połączeniem metody największego spadku oraz metody Gaussa-Newtona. Trzeci z rozważanych algorytmów – Simplex – jest algorytmem bezgradientowym, w którym odpowiednio modyfikuje się wielościan o n+1 wierzchołkach w przestrzeni parametrów, zwany sympleksem.

W literaturze opisuje się wady i zalety wymienionych algorytmów. Algorytm Gaussa-Newtona jest szybko zbieżny, jednakże jest czuły na dokładność doboru startowego wektora parametrów modelu. Jego rozwinięciem jest algorytm L-M, w którym w początkowych iteracjach stosuje się algorytm największego spadku, który w pobliżu minimum zastępuje się algorytmem G-N. Algorytm ten jest jednym z najszerzej stosowanych w różnych problemach optymalizacji. Algorytm „Symplex" ma trzy podkreślane w literaturze zalety w stosunku do metod dyskutowanych wcześniej. Po pierwsze – jest prosty – nie wymaga wyznaczania pochodnych wskaźnika jakości względem parametrów modelu (gradientu i hesjanu), po drugie – zbieżność rzadko następuje w minimum lokalnym, po trzecie – algorytm może być stosowany do minimalizacji nieciągłych funkcji.

Ogólne własności wymienionych algorytmów minimalizacji są znane, jednakże warto spojrzeć na problem stosowania tych algorytmów w kontekście automatyzacji procesu analizy złożonych sygnałów chromatograficznych. Konieczność eliminacji człowieka z procesu analizy sygnału wynika z potrzeby analizowania coraz bardziej skomplikowanych mieszanin, często prowadzących do sygnałów o liczbie pików rzędu kilkuset, z których wiele nakłada się na siebie, zwłaszcza w dziedzinie analiz w ochronie środowiska [5] (np. badania czystości powietrza). Interaktywna analiza takich sygnałów z udziałem człowieka jest niecelowa, wobec czego powstaje problem

wiarygodności wyników otrzymywanych z zastosowaniem algorytmów automatycznej analizy, której jednym z etapów jest ocena parametrów nakładających się pików metodą regresji nieliniowej. Stąd wyniki pracy pozwalają wnioskować o przydatności ww. algorytmów do automatycznej analizy złożonych sygnałów chromatograficznych.

2. Testowanie algorytmów GN, LM i SPX

Testy algorytmów przeprowadzono w środowisku Matlab dla 9 symulowanych chromatogramów z dwoma nałożonymi pikami składowymi wg modelu gaussowskiego:

$$f(h,t_0,w,t) = h \cdot \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2w^2}\right), \tag{3}$$

oraz 9 sygnałów z dwoma pikami asymetrycznymi wg modelu Frasera-Suzkiego:

$$f(h,t_0,w,a,t) = h \cdot \exp\left[\frac{-\ln(2)}{a^2} \cdot \left\{\ln\left(1+\frac{(t-t_0)(a^2-1)}{w \cdot a}\right)\right\}^2\right], \tag{4}$$

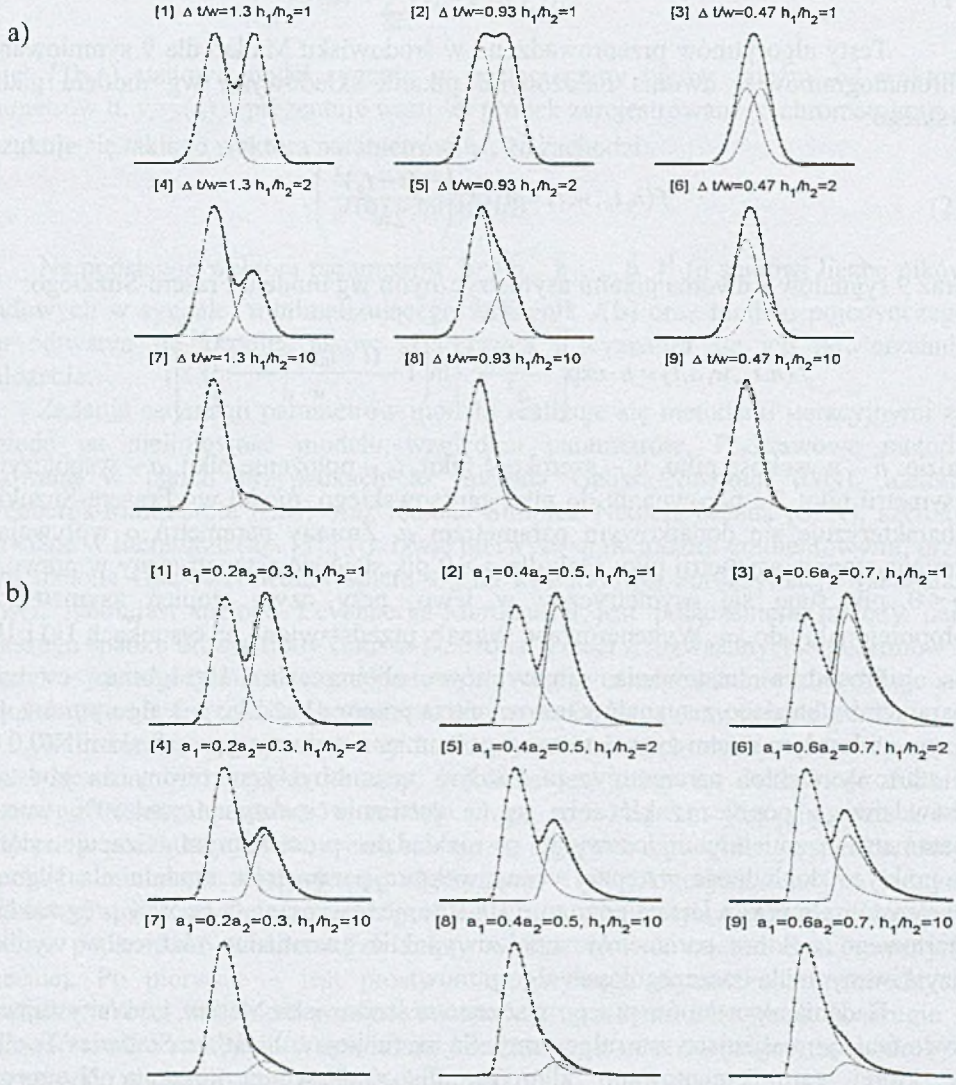
gdzie: h – wysokość piku, w – szerokość piku, t_0 – położenie piku, a – współczynnik asymetrii piku. W porównaniu do piku gaussowskiego, model wg Frasera-Suzukiego charakteryzuje się dodatkowym parametrem a. Zmiany parametru a wpływają na zmianę stopnia asymetrii piku i tak dla $a > 0$ pik staje się asymetryczny w prawo, dla $a < 0$ pik staje się asymetryczny w lewo, przy czym stopień asymetrii jest proporcjonalny do $|a|$. Wygenerowane sygnały przedstawiono na rysunkach 1a) i 1b).

Procedura testowania algorytmów obejmowała 100-krotną estymację parametrów każdego z sygnałów testowych za pomocą każdego z 3 algorytmów, przy czym za każdym razem sygnał testowy zaszumiano szumem gaussowskim N(0,0.05), a startowy wektor parametrów za każdym razem był generowany na podstawie prawdziwego poprzez zakłócenie go na poziomie maksymalnym 50% wartości parametrów zmiennymi losowymi o rozkładzie prostokątnym. Szacuje się, że w praktyce dokładność wstępnej oceny wektora parametrów modelu dla sygnałów chromatograficznych jest na poziomie 10-20%, jednak przyjęty tu 50% próg zakłóceń startowego wektora parametrów miał uwypuklić ewentualne różnice w wynikach uzyskiwanych dla poszczególnych algorytmów.

Badania algorytmów przeprowadzono w środowisku Matlab, wykorzystując gotowe funkcje realizujące ww. algorytmy. Są to: funkcja 'nlinfit' ze Statistics Toolbox, w której zaimplementowano algorytm Gaussa-Newtona, funkcja 'lsqcurvefit' z Optimization Toolbox z zaimplementowanym algorytmem Levenberga-Marquardta, funkcja 'fminsearch', za pomocą której realizuje się algorytm Simplex Nedlera-Meada. Funkcje te realizują minimalizację sumy kwadratów odchyleń modelu od sygnału bez ograniczeń, to znaczy w kolejnych iteracjach nie nakłada się ograniczeń na możliwe wartości parametrów modelu.

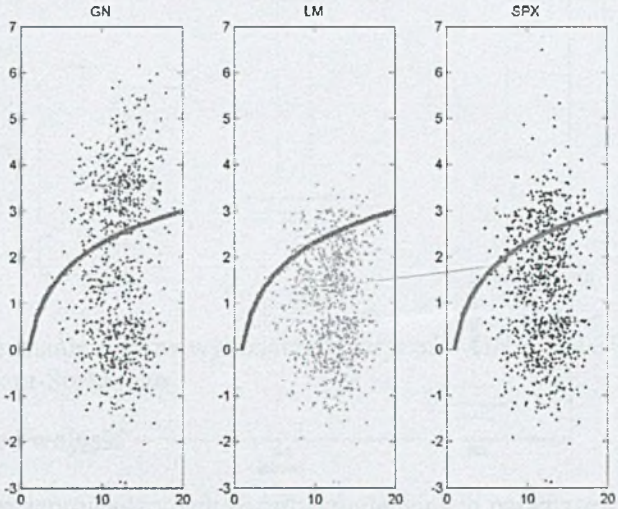
3. Wyniki

Wyniki dla sygnałów z gaussowskim modelem pików przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Na rysunku 2 zaprezentowano wyniki 900 realizacji każdego z testowanych algorytmów na sygnałach testowych z rysunku 1a.



Rys.1. a) Sygnały testowe od [1] do [9] w postaci dwóch nałożonych pików wg modelu gaussowskiego; $\Delta t/w$ – stosunek różnicy położeń pików składowych do szerokości piku, h_1/h_2 – stosunek wysokości pików składowych; b) sygnały testowe od [1] do [9] w postaci dwóch nałożonych pików wg modelu Frasera-Suzukiego; h_1/h_2 – stosunek wysokości pików składowych, a_1, a_2 – współczynniki asymetrii dla piku pierwszego i drugiego; kolor niebieski – sygnał; kolor czerwony – piki składowe

Odcięta każdego punktu widocznego na wykresach na rysunku 2, oznacza odległość punktu startowego w przestrzeni parametrów od punktu optymalnego, wyrażona jako procent normy punktu optymalnego (w przestrzeni parametrów). Rzędna każdego punktu wyraża odległość uzyskanego z zastosowaniem danego algorytmu punktu reprezentującego rozwiązanie od punktu optymalnego, także wyrażoną jako % normy punktu optymalnego.



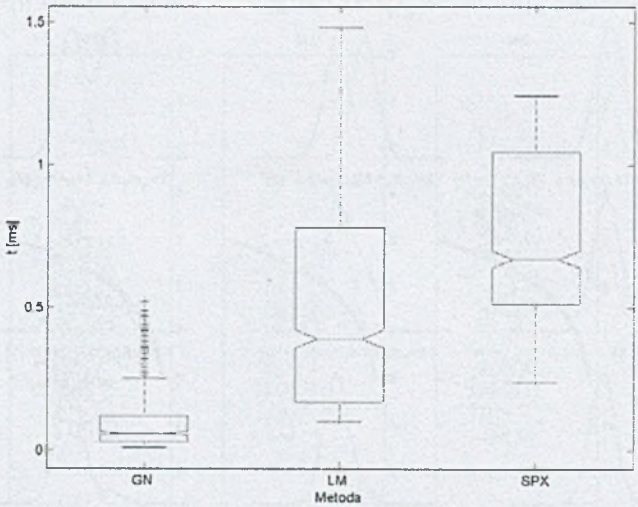
Rys. 2. Porównanie zbieżności metod GN, LM i SPX dla modelu gaussowskiego

Ze względu na dużą zmienność na osi rzędnych przyjęto skalę logarytmiczną. Linie widoczne na rysunku 2 rozdzielają zbiory punktów uzyskane w wyniku symulacji na 2 podzbiory. Punkty leżące powyżej tej linii oznaczają przypadki, w których, po wykonaniu algorytmu, odległość punktu otrzymanego jako rozwiązanie od punktu optymalnego jest większa od odległości punktu startowego do optymalnego przed minimalizacją. A więc są to przypadki, gdy algorytm okazał się rozbieżny lub uzyskano zbieżność do lokalnego minimum. Liczba przypadków braku poprawy dokładności rozwiązania w porównaniu do startowego wektora parametrów można oszacować na ok. 40% w przypadku algorytmu GN, 10% w przypadku algorytmu LM, i 20% w przypadku algorytmu SPX.

Zbiorcze rozkłady czasów wykonania algorytmów podczas analizy sygnałów z pikami gaussowskimi z rysunku 1a) przedstawiono na rysunku 3. Najszybszą metodą jest metoda GN. Średni czas minimalizacji wskaźnika jakości do spełnienia kryterium stopu wynosi ok. 0.1 ms. Widać jednakże, że występują odstające przypadki wydłużenia tego czasu, nawet pięciokrotnie. Przypadki te oznaczają najprawdopodobniej wystąpienie niezbieżności algorytmu i osiągnięcie maksymalnej zadanej liczby iteracji, co kończy realizację algorytmu.

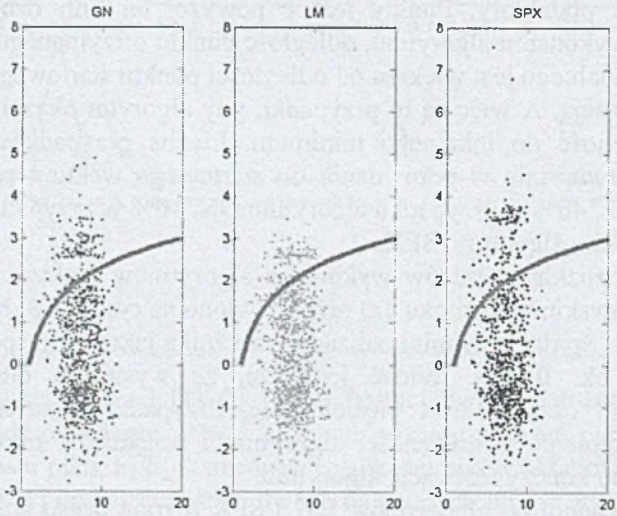
W porównaniu do algorytmów LM i SPX rozrzut czasu analiz dla algorytmu GN jest kilkakrotnie mniejszy. Algorytm LM charakteryzuje się lepszą średnią szybkością niż algorytm SPX, jednakże występuje tu największe rozproszenie wyników. Spowolnienie w stosunku do metody GN spowodowane jest przełączaniem

algorytmu na metodę największego spadku, zapewniającą lepszą zbieżność algorytmu LM w stosunku do GN. Kosztem spowolnienia uzyskuje się większą odporność na dokładność doboru wartości startowego wektora parametrów. Średnio najgorszy jest algorytm SPX, przy czym różnica w szybkości dla metody SPX i LM jest dużo mniej istotna niż różnice między algorytmami SPX i LM a algorytmem GN.

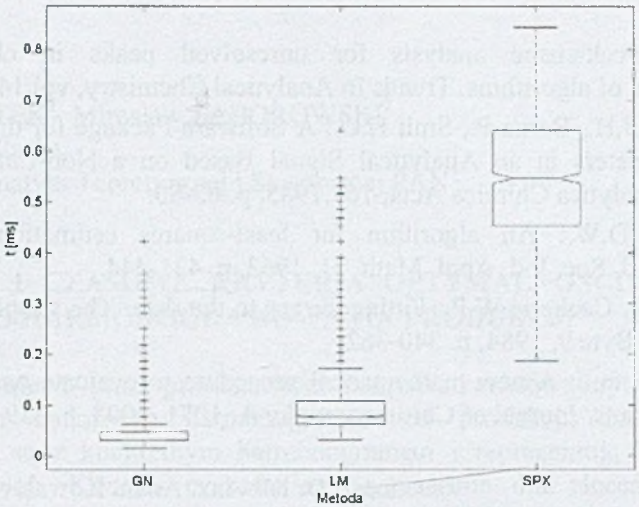


Rys. 3. Porównanie czasów wykonania algorytmów GN, LM i SPX dla modelu gaussowskiego

Wyniki analogiczne jak dla sygnałów z pikami gaussowskimi uzyskane dla sygnałów z pikami wg modelu Frasera-Suzkiego przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Porównanie zbieżności metod GN, LM i SPX dla modelu Frasera-Suzukiego



Rys. 5. Porównanie czasów wykonania algorytmów GN, LM i SPX dla modelu Frasera-Suzukiego

4. Podsumowanie i wnioski

W świetle przeprowadzonych badań symulacyjnych najlepsze wyniki uzyskano dla algorytmu Levenberga-Marquardta (LM). Algorytm ten okazał się najodporniejszy na niedokładności startowego wektora parametrów, dawał najmniejszą liczbę przypadków rozbieżności w porównaniu z pozostałymi dwoma. Czas rozwiązywania zadania regresji jest dla algorytmu LM średnio większy w porównaniu z algorytmem GN, lecz mniejszy w porównaniu z algorytmem SPX.

Algorytm GN zapewniał najkrótszy czas osiągnięcia rozwiązania, natomiast okazał się najmniej odporny na dokładność określenia startowego wektora parametrów – średnio najczęściej, w porównaniu z pozostałymi algorytmami, prowadziło to do przypadków rozbieżności algorytmu lub zbieżności do minimum lokalnego znacznie oddalonego od punktu optymalnego.

Algorytm SPX okazał się najwolniejszy spośród 3 badanych algorytmów. Dla większych wymiarów zadania czas uzyskania rozwiązania może być wielokrotnie większy niż dla pozostałych dwóch algorytmów. W literaturze podkreśla się za to jego odporność na zakłócenia, co jednak, w przypadku złożonych sygnałów chromatograficznych nie potwierdziło się.

Wydaje się wobec powyższego, że algorytm LM jest najlepiej dostosowany do przeprowadzania automatycznej analizy złożonych sygnałów chromatograficznych spośród badanych w pracy, co jednocześnie nie oznacza, że jest idealny. Stąd warta rozważenia jest kombinacja algorytmu LM z innymi algorytmami estymacji modeli parametrycznych, np. genetycznymi czy też EM (Expectation-Maximization).

LITERATURA

1. Reh E.: Peak-shape analysis for unresolved peaks in chromatography: comparision of algorithms. Trends In Analytical Chemistry, vol.14, no.1, 1995.
2. Scheeren P.J.H., Barna P., Smit H.C.: A Software Package for the Evaluation of Peak Parameters in an Analytical Signal Based on a Non-Linear Regression Method, Analytica Chimica Acta, 167,1985, p. 65-80.
3. Marquardt D.W.: An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 1963, p. 431-444.
4. Caceci M.S., Cacheris W.P.: Fitting curves to the data. The simplex algorithm is the answer. Byte 9, 1984, p. 340-362;
5. Steffen B. i inni: A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms. Journal of Chromatigraphy A, 1071, 2005, p. 239-246.

Recenzent: Dr hab. inż. Adam Kowalewski, prof. AGH

Abstract

In article there are compared 3 iterative algorithms of minimization included in Matlab environment, for purpose of analysis of complex chromatographic signals. These are: Gauss-Newton method, Levenberg-Marquardt method and Nedler-Mead Simplex method. Basic criterions of comparison were sensitivity of algorithms to starting parameter vector, speed, convergence to proper solution and usefulness to automatic analysis of chromatograms. Comparison was done during simulations, where there were analyzed signals with two strongly overlapping peaks for gaussian peak model and Fraser-Suzuki peak model. According to results of simulations an algorithm of Levenberg-Marquardt seems to be regarded the most effective and best suited to purpose of automatic analysis of complex chromatographic signals. This algorithm was the most robust for inaccuracy in starting parameters vector comparing to two others algorithms. It wasn't the fastest one, but wasn't the slowest one too and in many cases its speed was comparable to the fastest algorithm - Gauss-Newton. It seems to be promising combination of LM algorithm with other algorithm for parameter estimation problems like genetic algorithms or EM (Expectation-Maximization).