

# Porównanie wybranych narzędzi dopasowania izoterm sorpcji

KATARZYNA KOZIEL 

Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, ul. Władysława Reymonta 27, 30-059 Kraków

## Streszczenie

W artykule przeprowadzono porównanie dwóch podejść do dopasowania izoterm sorpcji: graficznego (z użyciem narzędzia Grapher) oraz numerycznego (z wykorzystaniem biblioteki SciPy w języku Python). Analizie poddano dopasowanie izoterm Langmuira na podstawie danych pomiarowych uzyskanych dla różnych materiałów sorpcyjnych. Ocenę jakości dopasowania dokonano na podstawie współczynnika determinacji ( $R^2$ ) oraz średniego błędu kwadratowego (RMSE). Wyniki wykazały, że choć oba narzędzia pozwalają na uzyskanie satysfakcjonującego dopasowania, podejście numeryczne oferuje wyższą precyzję.

**Słowa kluczowe:** izoterma sorpcji; dopasowanie izoterm; graficzne metody dopasowania; numeryczne metody dopasowania

## 1. Wstęp

W codziennej pracy z danymi, często stajemy przed koniecznością dopasowania funkcji, która jak najlepiej odwzoruje obserwowane zależności. Do niedawna większość takich analiz opierała się na prostych narzędziach graficznych, które pozwalały na ręczne dopasowanie parametrów i wizualizację wyników. Współcześnie, dzięki rozwojowi narzędzi programistycznych, możliwe jest automatyczne dopasowywanie funkcji z wykorzystaniem zaawansowanych algorytmów numerycznych, które oferują większą precyzję oraz elastyczność. W niniejszym artykule porównano dwa narzędzia: dopasowanie funkcji do danych w oprogramowaniu Grapher oraz dopasowanie metodą numeryczną opartą na wykorzystaniu języka programowania Python.

## 2. Analiza narzędzi dopasowania funkcji

Jednym z narzędzi, które pozwala użytkownikowi na możliwość tworzenia wykresów oraz dopasowywania różnych funkcji matematycznych do danych eksperymentalnych jest Grapher. Proces dopasowania w Grapherze odbywa się za pomocą narzędzi graficznych, które umożliwiają ręczne dostosowanie parametrów funkcji w taki sposób, aby jak najlepiej pasowały do zaobserwowanych zależności. Choć Grapher wykorzystuje metodę najmniejszych kwadratów do dopasowania funkcji, proces ten ma charakter wizualny. Użytkownik ręcznie dostosowuje parametry funkcji, co pozwala na bieżąco monitorować dopasowanie i korygować parametry funkcji w sposób intuicyjny. Taka metoda daje dużą kontrolę nad wynikiem, ponieważ użytkownik może ocenić, jak funkcja pasuje do danych na wykresie, jednak jej precyzyjność jest ograniczona przez subiektywność tego podejścia.

Drugim z porównywanych narzędzi jest metoda numeryczna oparta na wykorzystaniu języka programowania Python, a dokładniej jego biblioteki SciPy. Jej przydatność w fitowaniu parametrów funkcji opisujących dane pomiarowe polega na kilku kluczowych funkcjach, które umożliwiają modelowanie i dopasowywanie danych do wybranych równań matematycznych. SciPy oferuje szereg narzędzi do optymalizacji funkcji, w tym funkcję `curve_fit` z modułu `scipy.optimize` [Rokem, 2018, Virtanen i in., 2020]. Dzięki tej

funkcji możliwe jest określenie parametrów modelu, które najlepiej opisują dane pomiarowe. SciPy pozwala także na oszacowanie błędów parametrycznych po dopasowaniu funkcji. Funkcja `curve_fit` zwraca macierz kowariancji, która umożliwia obliczenie błędów oszacowanych parametrów. Dzięki temu użytkownik może ocenić, jak dokładnie dane zostały dopasowane do wybranej funkcji. Metoda ta jest bardziej precyzyjna, ponieważ eliminuje też subiektywność procesu wyboru parametrów i umożliwia automatyczne obliczenia, co jest szczególnie przydatne w przypadku pracy z dużymi zbiorami danych. Ponadto, pozwala na łatwiejsze zastosowanie w bardziej złożonych analizach, gdzie manualne dopasowanie mogłoby być zbyt czasochłonne lub wręcz niemożliwe do przeprowadzenia.

### 3. Porównanie dopasowania funkcji Langmuira przy użyciu omawianych narzędzi

Prowadząc badania sorpcyjne różnych materiałów, często zachodzi konieczność dopasowania izoterm sorpcji, która jest jedną z podstawowych funkcji wykorzystywanych do opisu procesów adsorpcji gazów. Na podstawie pomiarów sorpcyjnych wyznacza się parametry izoterm, które pozwalają na ocenę zdolności sorpcyjnych badanego materiału. Ze względu na dużą liczbę próbek wymagających analizy, kluczowe stało się zastosowanie narzędzi umożliwiających szybkie i dokładne dopasowanie funkcji, co przyspiesza proces badawczy i poprawia jakość. W tym artykule, do porównania narzędzi optymalizacji funkcji, wykorzystane zostanie równanie izoterm Langmuira (1) [Langmuir, 1918; Skoczylas i Pajdak, 2014], stanowiące przykład funkcji, która wymaga precyzyjnego dopasowania do danych eksperymentalnych.

$$a = \frac{A \cdot B \cdot p}{1 + B \cdot p} \quad (1)$$

gdzie:  $a$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) – ilość adsorbowanego gazu,  $A$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) – wielkość adsorpcji odpowiadająca wypełnieniu monowarstwy (maksymalna pojemność adsorpcyjna),  $B$  (–) – stała równowagi adsorpcji,  $p$  (bar) – ciśnienie adsorbentu.

Na podstawie wielu przeprowadzonych pomiarów sorpcyjnych wybrano kilka różnych materiałów do których dopasowano izotermę Langmuira za pomocą oprogramowania Grapher oraz w Pythonie z uwzględnieniem różnic w dokładności dopasowania oraz efektywności obu podejść. Wykonano również ocenę dopasowania dla dwóch narzędzi za pomocą średniej kwadratowej błędów ( $RMSE$ ) opisanej równaniem (2) oraz współczynnika determinacji ( $R^2$ ) (3):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2} \quad (2)$$

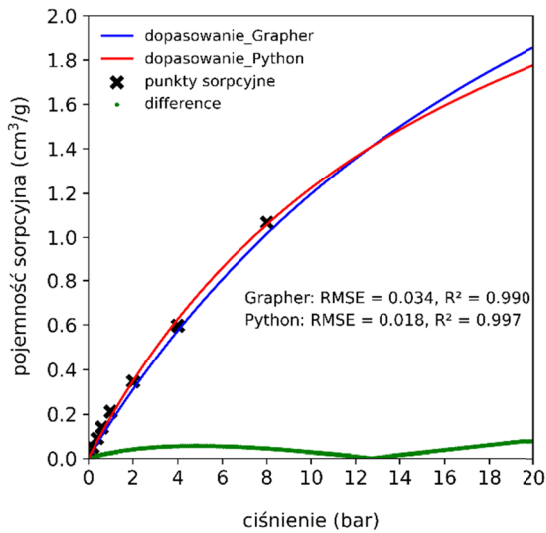
gdzie:  $n$  – liczba obserwacji,  $x_i$  – rzeczywista wartość obserwacji w punkcie  $i$ ,  $\hat{x}_i$  – przewidywana wartość przez model w punkcie  $i$ ,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

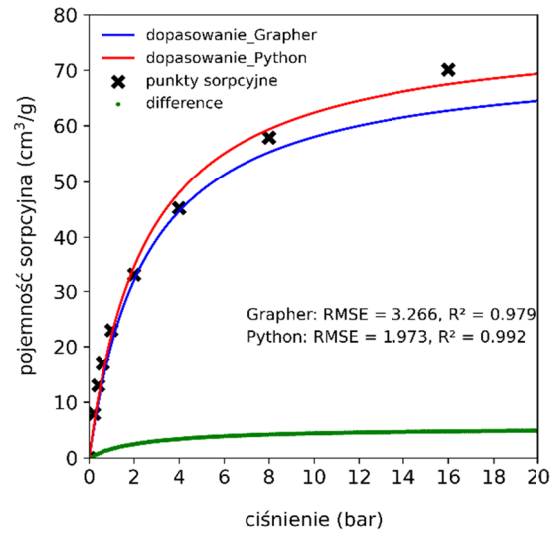
gdzie:  $\bar{x}$  – wartość średnia.

Na rysunkach 1-6 przedstawiono wykresy dopasowania izoterm sorpcji dla badanych punktów sorpcyjnych, a w tabeli 1 zestawienie otrzymanych parametrów izoterm Langmuira wraz z miarami dopasowania.

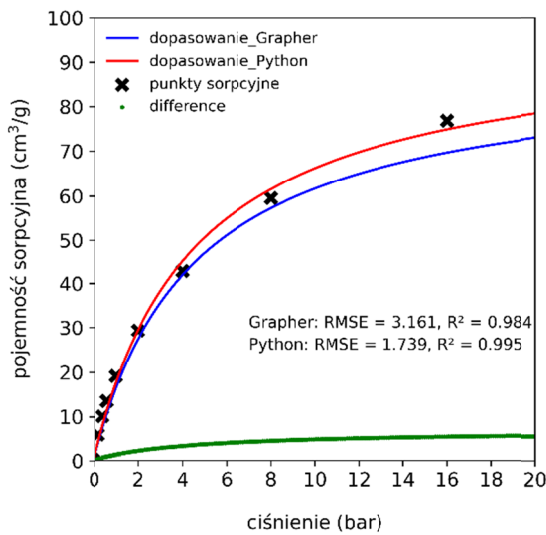
Analiza wykresów oraz wartości dopasowania funkcji Langmuira do punktów sorpcyjnych wykonywanych dwoma narzędziami wskazuje na dość dobre dopasowanie przez oba z nich. Porównując parametr wielkości adsorpcji odpowiadającej wypełnieniu monowarstwy ( $A$ ) dla trzech próbek (1, 5 oraz 6) Python dopasował nieznacznie mniejszą wartość, a dla próbek 2, 3 oraz 4 dopasowanie jest wyraźnie wyższe. Różnice te mogą wynikać z wymaganych przez niektóre oprogramowania (Grapher) podania początkowych/granicznych wartości parametrów startowych, a tym samym mogą znaleźć inne minimum funkcji błędu,



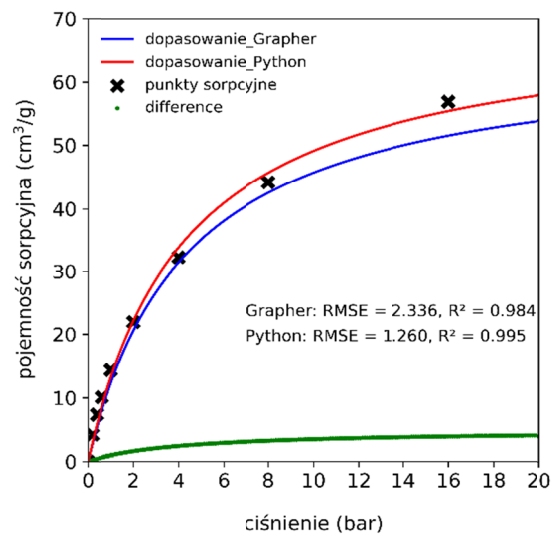
Rys. 1. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 1



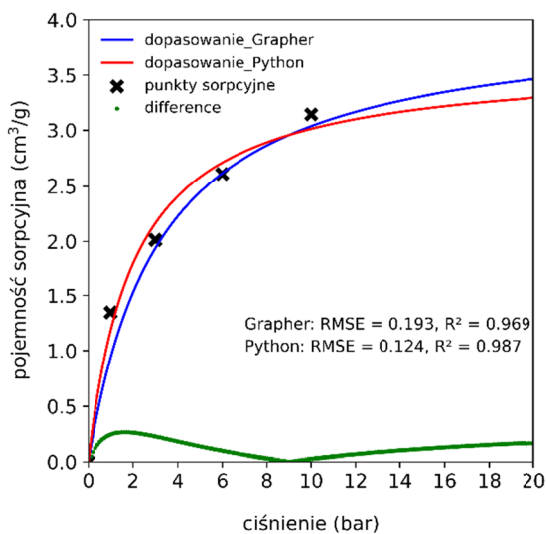
Rys. 2. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 2



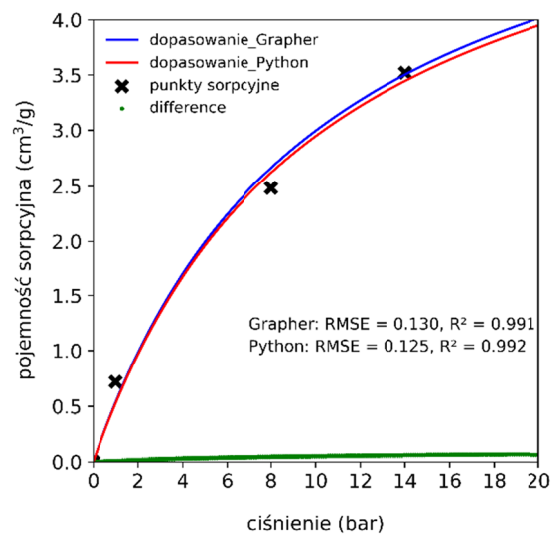
Rys. 3. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 3



Rys. 4. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 4



Rys. 5. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 5



Rys. 6. Punkty sorpcyjne wraz z dopasowanymi izotermami Langmuira dla próbki 6

Tab. 1. Dopasowane parametry izotermy Langmuira wraz z miarami dopasowania funkcji

Próbka	Parametry izotermy Langmuira*				Miary dopasowania	
					RMSE	$R^2$
1	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	4.201	$B_G$ (-)	0.0396	0.034	0.990
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	3.277	$B_P$ (-)	0.0592	0.018	0.997
2	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	72.715	$B_G$ (-)	0.3955	3.266	0.979
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	78.195	$B_P$ (-)	0.3954	1.973	0.992
3	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	89.510	$B_G$ (-)	0.2197	3.161	0.984
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	96.243	$B_P$ (-)	0.2197	1.739	0.995
4	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	65.685	$B_G$ (-)	0.2295	2.336	0.984
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	70.630	$B_P$ (-)	0.2295	1.260	0.995
5	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	4.030	$B_G$ (-)	0.3061	0.193	0.969
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	3.633	$B_P$ (-)	0.4865	0.124	0.987
6	$A_G$ (cm <sup>3</sup> /g)	6.083	$B_G$ (-)	0.0970	0.130	0.991
	$A_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	5.984	$B_P$ (-)	0.0970	0.125	0.992

\*  $A_G$  i  $B_G$  – parametry dopasowane oprogramowaniem Grapher,  $A_P$  i  $B_P$  – parametry dopasowane metodą numeryczną z wykorzystaniem języka Python

co prowadzi do różnych wartości. Warto jednak zauważyć, że w Pythonie (np. przy użyciu `scipy.optimize.curve_fit`) wartości startowe nie są obowiązkowe – biblioteka może je automatycznie oszacować, co prowadzi do bardziej niezależnego dopasowania modelu. Analizując dopasowanie parametru stałej równowagi adsorpcji ( $B$ ) zauważalne jest niemal identyczne dopasowanie dla próbek 2, 3, 4 oraz 6. W przypadku próbek 1 oraz 5 różnica w dopasowanych wartościach jest widoczna. W obu przypadkach Grapher daje niższe wartości.

RMSE (Root Mean Squared Error) jest jedną z najczęściej stosowanych miar do oceny jakości dopasowania modelu. Mówi nam, jak duży jest średni błąd między wartościami przewidywanymi przez model a rzeczywistymi danymi [Montgomery i Runger, 2014]. Im niższa wartość RMSE (bliska 0), oznacza, że model dobrze został dopasowany do danych, ponieważ błędy między wartościami rzeczywistymi a modelowymi są małe. Analizując parametr RMSE dla sprawdzanych dopasowań, każdorazowo obserwowana jest niższa wartość dla dopasowania przez Python, co wskazuje na dopasowanie modelu bliższych wartościom eksperymentu.

Współczynnik determinacji ( $R^2$ ) informuje nas o tym, jaka część zmian wartości (zmiennej objaśnianej) jest wynikiem zmian wartości  $X$  (zmiennej wyjaśniającej) i została poprawnie przewidziana przez model. Jest więc miarą stopnia, w jakim model pasuje do próby [Zeliaś i in., 2002]. Współczynnik determinacji przyjmuje wartości z przedziału  $[0;1]$ . Wartość  $R^2$  bliska lub równa 1 oznacza, że model wyjaśnia całą zmienność danych, czyli przewidywane wartości są takie same jak wartości rzeczywiste, natomiast  $R^2$  bliskie lub równe 0 oznacza, że model nie wyjaśnia żadnej zmienności w danych, czyli przewidywania są średnie i nie lepsze od prostego modelu, który zawsze przewiduje średnią wartość.

#### 4. Wnioski

Porównanie dwóch metod pozwala na ocenę ich zalet i ograniczeń w kontekście analizy danych. Grapher jest programem łatwym w obsłudze i idealnym do prostych analiz oraz wizualizacji, szczególnie gdy użytkownik chce szybko zobaczyć efekty dopasowania funkcji. Z kolei podejście numeryczne w Pythonie jest bardziej zaawansowane i może być stosowane w bardziej skomplikowanych przypadkach. Można pisać skrypty, które automatycznie przetwarzają duże zbiory danych, dopasowują modele i analizują wyniki. Dodatkowo, funkcje SciPy pozwalają na szeroką integrację z innymi narzędziami Python (np. NumPy, Pandas), co umożliwia pełną automatyzację procesów analizy danych. Grapher natomiast wymaga manualnego wprowadzania danych i ręcznego dopasowania modeli, co bywa czasochłonne, zwłaszcza w przypadku dużych zestawów danych. Narzędzia graficzne lepiej sprawdzają się w analizie mniejszych zbiorów danych, gdyż ich wydajność może spadać przy bardzo dużych zbiorach. Możliwość automatyzacji jest ograniczona, a proces analizy danych jest bardziej statyczny. Pakiet SciPy oferuje zaawansowane narzędzia do oceny jakości dopasowania modelu, w tym obliczanie macierzy kowariancji, oceny błędów oszacowanych para-

metrów oraz innych statystyk dopasowania. Dzięki temu użytkownik może precyzyjnie ocenić, jak dobrze model pasuje do danych. Narzędzia typu Grapher umożliwiają wizualne ocenianie dopasowania, oferując ograniczone możliwości w zakresie szczegółowych obliczeń błędów czy jakości dopasowania. Większość z nich pozwala na wyświetlanie linii regresji, ale nie oferują narzędzi do obliczania błędów parametrycznych czy analiz statystycznych.

Język Python poza pakietem SciPy, współpracuje z bibliotekami do tworzenia wykresów (np. Matplotlib, Seaborn), które oferują zaawansowane opcje wizualizacji [Hunter, 2007]. Jednak narzędzia typu Grapher oferują bardzo łatwą i intuicyjną możliwość tworzenia wykresów, co czyni je bardziej odpowiednimi do prezentacji wizualnych wyników. Szeroka gama opcji wizualizacyjnych sprawia, że są one świetnym wyborem do szybkich prezentacji danych.

Podsumowując, należy zaznaczyć, że oba porównywane narzędzia skutecznie radzą sobie z dopasowaniem izoterm sorpcji. Python okazuje się bardziej odpowiedni do zaawansowanej analizy matematycznej oraz dopasowywania złożonych modeli izoterm. Dzięki możliwości automatyzacji obliczeń, analizy błędów dopasowania oraz integracji z wieloma bibliotekami stanowi solidne narzędzie dla użytkowników poszukujących precyzji i elastyczności. Z kolei oprogramowania komercyjne typu Grapher cechują się większą intuicyjnością i lepiej sprawdzają się przy szybkiej wizualizacji danych. Ostateczny wybór narzędzia zależy od złożoności analizowanego przypadku oraz oczekiwań użytkownika.

## Literatura

- [1] Rokem A.: A short course about fitting models with the scipy.optimize module. *Journal of Open Source Education*, 2018, 1 (2). DOI: <https://doi.org/10.21105/jose.00016>
- [2] Virtanen P., Gommers R., Oliphant T.E., Haberland M., Reddy T., Cournapeau D., Burovski E., Peterson P., Weckesser W., Bright J., Walt S.J., Brett M., Wilson J., Millman K.J., Mayorov N., Nelson A.R.J., Jones E., Kern R., Larson E., Carey C.J., Polat I., Feng Y., Moore E.W., VanderPlas J., Laxalde D., Perktold J., Cimrman R., Henriksen I., Quintero E.A., Harris Ch.R., Archibald A.M., Ribeiro A.H., Pedregosa F., Mulbregt P. & SciPy 1.0 Contributors: SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nat Methods*, 2020, 17, 261-272. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>
- [3] Langmuir I.: The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40 (9), 1361–1403. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- [4] Skoczylas N., Pajdak A.: Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach. *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, 2014, 16, 3-4.
- [5] Montgomery D.C., Runger G.C.: *Applied Statistics and Probability for Engineers*. Wiley, 2014, ISBN: 9781118744123
- [6] Zeliaś A., Pawełek B., Wanat S.: *Metody statystyczne. Zadania i sprawdziany*. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa, 2002, ISBN: 83-208-1368-9.
- [7] Hunter J.D.: Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering*, 2007, 9 (3), 90-95. DOI: <https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55>

## Comparison of Selected Tools for Fitting Sorption Isotherms

### Abstract

In this paper, a comparison of two approaches to fitting sorption isotherms was performed: graphical (using the Grapher tool) and numerical (using the SciPy library in Python). The Langmuir isotherm fitting was analyzed based on measurement data obtained for different sorption materials. The quality of the fit was assessed based on the coefficient of determination ( $R^2$ ) and the root mean square error (RMSE). The results showed that although both tools provide satisfactory fitting, the numerical approach offers higher precision.

**Keywords:** sorption isotherm; isotherm fitting; graphical fitting methods; numerical fitting methods