

OPISYWANIE IZOTERM SORPCJI WYBRANYMI RÓWNIANAMI Z WYKORZYSTANIEM PROGRAMU EXCEL

Zbigniew Zdrojewski, Stanisław Peroń

Institut Inżynierii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Streszczenie. Praca przedstawia analizę możliwości wykorzystania programu EXCEL do aproksymowania danych empirycznych wybranymi równaniami w kontekście porównania tych dopasowań z uzyskanymi przez program STATISTICA. Wyniki symulacji wykazały, że metoda Gradient zastosowana w EXCELU nie daje wyników porównywalnych do metody Newtona w EXCELU czy programu STATISTICA. Zastosowanie równań Oswina, Halseya i GAB daje w obu programach dla ustalonych procedur identyczne wyniki stałych, a zastosowanie równania Hendersona powoduje uzyskanie dwóch różnych krzywych otrzymanych poprzez zastosowanie obu programów.

Słowa kluczowe: wilgotność względna, zawartość wody, aproksymacja, równania, błędy

Wykaz oznaczeń

A, B, C	– stałe w równaniach (tabela),
df	– stopnie swobody (liczba pomiarów minus liczba stałych w równaniu),
M_{exp}, M_{calc}	– zawartość wody, z pomiarów lub obliczona $\text{kgH}_2\text{O kg d.b.}^{-1}$ [%],
N	– liczba punktów pomiarowych,
P	– błąd względny procentowy, dla zawartości wody M lub wilgotności wzgl. φ
RE	– błędy względne aproksymacji w programach EXCEL i STATISTICA [%],
SE	– błąd standardowy zawartości wody M lub wilgotności względnej φ
$SUMA$	– wartość funkcji straty, dla zawartości wody M lub wilgotności wzgl. φ
T	– temperatura [$^{\circ}\text{C}$],
$\varphi_{exp}, \varphi_{calc}$	– wilgotność względna, z pomiarów lub obliczona

Wstęp i cel pracy

Wykresy izoterm sorpcji zawierają punkty pomiarowe i krzywą dopasowaną w programie komputerowym. Różne programy wykorzystują różne metody, co przedstawia tabela 1. Łącznie w 4 programach wykorzystywanych jest 9 metod. W programach EXCEL i STATISTICA żadne z metod nie pokrywają się. Dodatkowo w programie EXCEL należy samemu założyć początkowe wartości obliczanych stałych. W literaturze tematyka różnych wyników dopasowania przez różne programy komputerowe praktycznie nie istnieje. Pierwsze porównania przedstawił Zdrojewski i in. [2002, 2004] i dotyczyły one programów SAS i STATISTICA. Wykazane zostało, że rozbieżności w dopasowaniu tymi programami mogą sięgać nawet 40% w odniesieniu do niektórych równań i metod obliczeniowych.

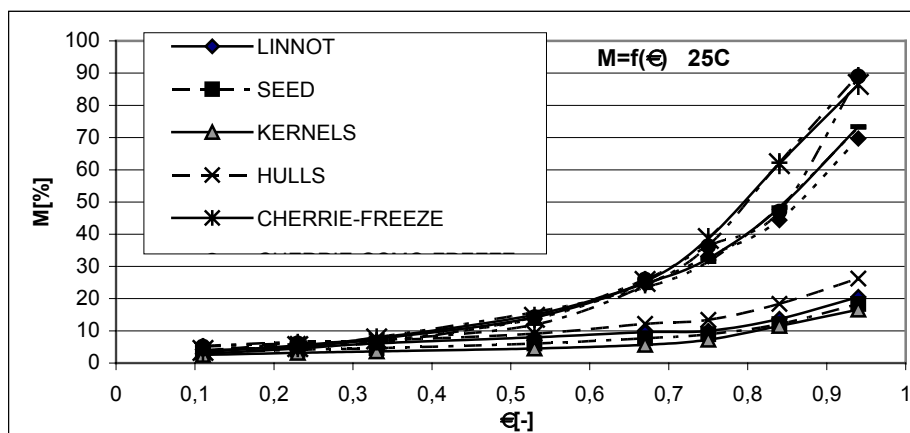
Tabela 1. Metody regresji nieliniowej wykorzystywane przez różne programy matematyczne
 Table 1. Nonlinear regression methods used by different mathematical programs

Programy obliczeniowe	Metody								
	Marquardt	Gaus-Newton	Levenb-Marquardt.	Quasi Newton	Newton	Gradient	Hooke Jeeves	Rosen-brock	Sympleks
SAS	x	x			x	x			
Statistica 5				x			x	x	x
Statistica 6		x	x	x			x	x	x
Excel					x	x			

Oznacza to, że na wykresach można zobaczyć nie jedną, ale dwie krzywe opisujące te same punkty pomiarowe. Skoro program EXCEL jest w Polsce bardzo rozpowszechniony, a w literaturze zagranicznej bardzo rzadko jest on cytowany jako wykorzystywany przy dopasowywaniu różnych danych eksperymentalnych dowolnymi równaniami, celem niniejszej pracy było przeanalizowanie możliwości wykorzystywania EXCELA do opracowywania izoterm sorpcji.

Metodyka porównań wyników aproksymacji programami EXCEL i STATISTICA

Do analizy obu programów zaczerpnięto dane eksperymentalne z literatury [Yu L., Mazza G., Jayas D.S., 1999, Mazza G., Jayas D.S., 1991 spośród szeregu możliwości tak, aby reprezentowały one różne przebiegi punktów pomiarowych, co ilustruje rysunek 1.



Rys. 1. Dwa przykłady izoterm sorpcji (wiśnie-cherries freeze i ziarna słonecznika-kernels) wzięte do analizy z literatury

Fig. 1. Two examples of isotherm sorption (cherries freeze and sunflower kernel), taken to the analysis from literature

Opisywanie izoterm sorpcji...

Warunek taki spełniały wiśnie suszone sublimacyjnie (cherries freeze) i ziarna słonecznika (sunflower kernels). Oznaczone one będą odpowiednio w dalszej analizie jako przykład 1 i przykład 2.

Otrzymane podczas eksperymentu dane, można opisać równaniami przedstawiającymi zależność równowagowej wilgotności powietrza φ od równowagowej zawartości wody M lub równaniami przedstawiającymi zależność odwrotną. Odrębny podział dotyczy z kolei uwzględnienia lub nie, zależności od temperatury. W niniejszej analizie zastosowano równania uwzględniające wpływ temperatury, przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Zależności zawartości wody M i wilgotności względnej φ oraz błędy estymacji- wzięte do analizy

Table 2. Equations for moisture content M – relative humidity φ relationships and estimation coefficients - taken to the analysis

Równania	
Autor	Wilgotność względna φ [-] lub zawartość wody M [kgH ₂ O kg d.b. ⁻¹ , %]
Równanie Hendersona zmodyfikowane	$\varphi = 1 - \exp[-A*(T+C)M^B]$
Równanie Chung-Pfosta zmodyfikowane	$\varphi = \exp\left[-\frac{A}{T+C} \exp\left(\frac{-BM}{100}\right)\right]$
Równanie Halseya zmodyfikowane	$\varphi = \exp[-\exp(A+B*T)*M^{-C}]$
Równanie Oswina zmodyfikowane	$\varphi = \frac{1}{\left[\frac{A+BT}{M}\right]^C + 1}$
Równanie Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) zmodyfikowane	$M = \frac{A\left(\frac{C}{T}\right)B\varphi}{(1-B\varphi)\left[1-B\varphi+\left(\frac{C}{T}\right)B\varphi\right]}$
Błędy dopasowania:	
$P(M) = \frac{100}{N} * \sum \left[\frac{ M_{\text{exp}} - M_{\text{calc}} }{M_{\text{exp}}} \right]$	$P(\varphi) = \frac{100}{N} * \sum \frac{ \varphi_{\text{exp}} - \varphi_{\text{calc}} }{\varphi_{\text{exp}}}$
$SEM = \sqrt{\frac{\sum (M_{\text{exp}} - M_{\text{calc}})^2}{df}}$	$SE\varphi = \sqrt{\frac{\sum (\varphi_{\text{exp}} - \varphi_{\text{calc}})^2}{df}}$

Tabela ta przedstawia również analizowane błędy dopasowań – błąd względny procentowy P oraz błąd standardowy SE w zastosowaniu do wilgotności powietrza φ lub zawartości wody M .

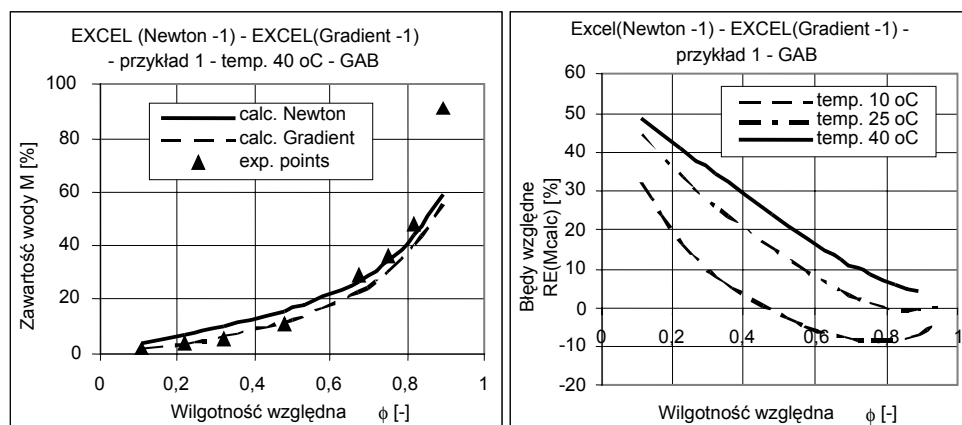
Analizę porównawczą wyników aproksymacji punktów pomiarowych równaniami przy użyciu programów obliczeniowych STATISTICA 6 (metoda funkcji straty) i EXCEL przeprowadzono przez określenie błędów względnych RE obliczania zawartości wody M (równanie 2) lub wilgotności względnej powietrza φ (równanie 2)

$$RE(M) = (\text{Obliczone } M_{\text{EXCEL}} - \text{Obliczone } M_{\text{STATISTICA}}) / \text{Obliczone } M_{\text{STATISTICA}} * 100\% \quad (1)$$

$$RE(\phi) = (\text{Obliczone } M_{\text{EXCEL}} - \text{Obliczone } M_{\text{STATISTICA}}) / \text{Obliczone } M_{\text{STATISTICA}} * 100\% \quad (2)$$

Wyniki porównań

Wyniki obliczeń w zastosowaniu do równania GAB przedstawia tabela 3 oraz rysunek 2. Analizując tabelę można zauważyć, że wartości startowe równe 0 nie przyniosą rozwiązania w ogóle. Metoda Gradient dobiera natomiast dla obu przykładów stałe do równań zawsze inne, aniżeli metoda Newton w EXCELU czy program STATISTICA np. wsp. A równy dla Gradientu i Newtona odpowiednio 15,46 i 13,01 lub 2,71 i 1,759). Odpowiada to też różnicom we współczynnikach dopasowania, ale odnośnie współczynnika determinacji R^2 to różnice między 84,4 i 86,9 dla przykładu 1 i 92,0 i 93,7 dla przykładu 2 nie są tak duże. Jednak przebieg krzywych sorpcji i błędów względnych na rysunku 2 jest jednak bardzo wyraźna. Można zatem stwierdzić, że dla obu przykładów zastosowanie metody Newtona i wartości startowych 0,1 pozwala uzyskać prawie identyczne wyniki.



Rys. 2. Wpływ użytych metod na rezultaty aproksymacji– dla równania GAB

Fig. 2. Influence of used methods on the approximations results – for GAB equation

W literaturze dotyczącej porównania dopasowań równań do punktów pomiarowych przy wykorzystaniu programów SAS i STATISTICA [Zdrojewski 2002] stwierdzono, że dla równań Halseya i Oswina uzyskiwano identyczne lub bardzo podobne wyniki dopasowań dla obu programów. I w porównaniach z wykorzystaniem programu EXCEL (tabela 3) widać podobnie, że nie ma wpływu to, czy stosujemy metodę Newtona czy metodę Gradientu. Nie ma również znaczenia dla metody Halseya to, czy wartości startowe założymy 0 czy 0,1. Stałe i współczynniki dopasowania będą pokrywały się z wynikami z programu STATISTICA.

Wartości startowe wynoszące 1 lub (co trudne do wytłumaczenia) równe 0,5, nie pozwalają w ogóle uzyskać rozwiązania.

Opisywanie izoterm sorpcji...

W odniesieniu do równania Oswina, identycznych wyników dla różnych wartości startowych i dla różnych metod nie uzyskano w pełni. Jednak wartości startowe równe 0,1 pozwoliły uzyskać identyczne wyniki, jak te z wykorzystaniem programu STATISTICA - bez względu na to czy zastosowano metodę Newtona, czy metodę Gradientu,

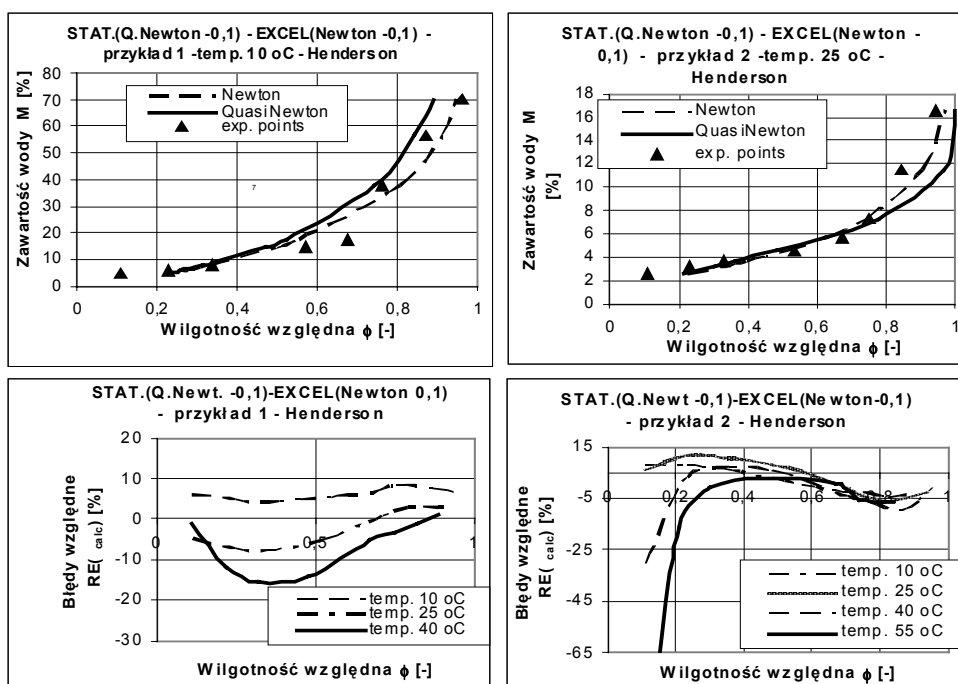
Analizę możliwość wykorzystania programu EXCEL do aproksymacji izoterm sorpcji równaniem Hendersona, przedstawiają tabela 3 i rysunek 3.

Tabela 3. Wpływ wartości startowych i użytych metod na rezultaty aproksymacji
Table 3. Influence of start points and used methods on the approximations results

Program	Metody	Stałe w równaniach				Współczynniki dopasowania			
		Startowe			Obliczone	Suma	R ²	SEM	P
		A	B	C					
Przykład 1 (cherries freeze) - Równanie GAB									
		0,1- 1	13,01	0,896	117,7	2288	86,9	10,4	47,0
		0,5	3,75	1,267	0,598	22310	19,1	32,6	80,4
		0,1	15,46	0,881	39,20	2712	84,4	11,3	26,5
		0,5	3,51	1,268	0,617	22326	19,1	32,6	80,3
		1	15,98	0,874	42,63	2636	84,8	11,2	29,6
STAT	Q.-Newt.	0,1	13,01	0,896	117,7	2288	86,9	10,4	47,0
Przykład 2 (sunflower kernels) - Równanie GAB									
		0,1	1,759	0,981	145298	78,9	93,7	1,65	17,0
		0,5	1,756	0,982	29489	79,0	93,7	1,65	16,9
		1	1,758	0,982	106487	78,9	93,7	1,65	17,0
		0,1	2,71	0,949	29,84	140,4	92,0	2,20	38,8
		0,5	2,56	0,953	37,76	131,9	92,1	2,13	36,8
		1	2,44	0,957	43,14	127,6	92,3	2,09	36,0
STAT	Q.-Newt.	0,1	1,757	0,981	1,07E+6	78,9	93,3	1,65	16,9

Program	Metody	Stałe w równaniach				Współczynniki dopasowania			
		Startowe			Obliczone	Suma	R ²	SEφ	P
		A	B	C					
Przykład 1 (cherries freeze) - Równanie HALSEYA									
EXCEL	Newt./Grad.	0 - 0,1	1,915	-0,0050	0,876	0,063	96,7	0,0549	14,6
EXCEL	Newt./Grad.	0,5 - 1	Brak rozwiązania						
STAT.	Q.-Newt.	0,1	1,915	-0,0049	0,876	0,063	96,7	0,0549	14,6
Przykład 1 - Równanie OSWINA									
		0,1-0,5-1	13,48	-0,0167	1,219	0,060	96,9	0,0533	14,5
		0,1 - 1	13,48	-0,0167	1,219	0,060	96,9	0,0533	14,5
		0,5	13,41	-0,0143	1,219	0,060	96,9	0,0533	14,5
		1 0 1	13,33	-0,0116	1,219	0,060	96,9	0,0533	14,6
STAT	Q-Newton	0,1	13,48	-0,0167	1,219	0,060	96,9	0,0533	14,5
Przykład 2 - Równanie OSWINA									
EXCEL	Newt./Grad	0-0,5-1	Brak rozwiązania						
EXCEL	Newt./Grad	0,1 -101	5,477	-0,034	2,585	0,087	96,9	0,0547	11,7
STAT	Q-Newton	0,1	5,476	-0,033	2,585	0,087	96,5	0,0547	11,7

Program	Metody	Stałe w równaniach				Współczynniki dopasowania			
		startowe		obliczone		Suma	R ²	SEM	P
		A	B	C					
Przykład 1 (cherries freeze) - Równanie HENDERSONA									
EXCEL	Newton	0- 0,1-0,5	0,0475	-0,0583	2,006	0,096	95,3	0,0675	18,0
		0	0,0539	-0,0563	0,206	0,110	95,9	0,0724	17,1
	Gradient	0,1	0,0523	-0,0560	0,505	0,105	95,8	0,0708	16,7
		0,5	0,0568	-0,0858	0,510	0,105	95,8	0,0708	16,9
STAT	Q-Newt	0,1	0,00050	0,796	140,9	0,090	95,3	0,0655	-----
Przykład 2 (sunflower kernels) - Równanie HENDERSONA									
EXCEL	Newton	0- 0,1-0,5	0,1006	0,262	-1,445	0,165	93,5	0,0755	20,2
		0 - 0,1	0,1004	0,262	-1,440	0,165	93,5	0,0755	20,2
	Gradient	0,5	0,1037	0,249	-1,421	0,166	93,4	0,0756	20,2
STAT		Q-Newt	0,1	0,00058	1,741	56,64	0,172	93,1	0,0906



Rys. 3. Przebieg izoterm sorpcji i błędów względnych – dla równania Hendersona
 Fig. 3. Different isotherm curves and comparative errors – for Henderson equation

W żadnym z obu analizowanych przykładów, nawet dla wartości startowych 0,1 i metody Newtona dla EXCELA, nie uzyskano zadowalających porównań uzyskanych stałych do równań i współczynników dopasowania. Mimo identycznych lub bardzo podobnych

współczynników determinacji R^2 uzyskuje się różne przebiegi krzywych obliczeniowych. Jedyny wydaje się być wniosek, że nie ma możliwości uzyskania w obu programach identycznych dopasowań równania Hendersona do punktów pomiarowych.

Wnioski

1. W analizowanym zakresie, wbrew uprzedzeniom badaczy, program EXCEL może być wykorzystywany do aproksymacji izoterm sorpcji równaniami GAB, Halsey i Oswin stosując wartości startowe 0,1 oraz metodę Newton.
2. Metoda Gradient dla wszystkich równań dawała wartości stałych prawie identyczne lub różniące się znacznie, stąd powinna być stosowana w ograniczonym zakresie.
3. Dla równania Hendersona nie ma możliwości uzyskania identycznych współczynników, takich jak otrzymanych z wykorzystaniem programu STATISTICA i skutkuje to dwoma krzywymi na wykresie dla tych samych danych eksperymentalnych. Błędy porównawcze wynoszą do 60%.

Bibliografia

- Yu L., Mazza G., Jayas D.S.** 1999. Moisture Sorption Characteristics of Freeze-dried, Osmo-freeze-dried, and Osmo-air-dried Cherries and Blueberries. Transactions of the ASAE Vol. 42(1). pp.141-147.
- Mazza G., Yajas D.S.** 1991. Equilibrium Moisture Characteristics of Sunflower Seeds. Hulls and Kernels, Transactions of the ASAE Vol. 34(2). pp. 534-538.
- Zdrojewski Z., Peroń S.** 2002. Errors in sorption isotherms approximation with selected equations and application of different computational programs. Acta Agrophysica, 77. pp. 167-177.
- Zdrojewski Z., Peroń S., Gugala M.** 2004. Opisywanie izoterm sorpcji równaniem Hendersona wykorzystując standardowe i niestandardowe ustawienia programów SAS I STATISTICA. Acta Agrophysica, Vol.3(3). pp. 631-642.

DESCRIBING OF SORPTION ISOTHERMS WITH SELECTED EQUATIONS USING THE EXCEL SPREADSHEET

Abstract. The paper presents an analysis of possibilities to use the EXCEL spreadsheet to approximate empirical data with selected equations in the context of comparing these matches to those obtained using the STATISTICA application. Simulation results have proven that the Gradient method used in EXCEL does not give results comparable to the Newton method in EXCEL, or to STATISTICA application. Using of the Oswin, Halsey and GAB equations gives identical outcomes as regards constants in both applications for fixed procedures, and as a result of using the Henderson equation we obtain two different curves, received when using both applications.

Key words: relative humidity, water content, approximation, equations, errors

Adres do korespondencji:

Zbigniew Zdrojewski; e-mail: zdrojewski@imr.ar.wroc.pl
Instytut Inżynierii Rolniczej
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
ul. Chełmońskiego 37/41
51-630 Wrocław