



Calibration and Uncertainty Analysis of Freundlich and Langmuir Isotherms Using the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) Approach

Haniyeh Sharifi Moghadam¹, Saeed Alimohammadi^{2*}

1. MSc. Student, Dept. of Water Resources Engineering, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

2. Assoc. Prof., Dept. of Water Resources Engineering, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran (Corresponding Author) s_alimohammadi@sbu.ac.ir

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.48343.3443>

Original Paper

Abstract

Organic pollutants, such as dyes, widely used in textile, dyeing, and chemical industries, pose significant risks to human health and the environment if introduced into water resources. In modeling the transport of dissolved pollutants, three processes are commonly considered: advection, dispersion, and chemical mechanisms. Studies have shown that the third mechanism is often overlooked in practical modeling. Additionally, qualitative models are calibrated based on limited data, making their parameters subject to uncertainty. In this study, the Freundlich and Langmuir isotherms were analyzed. First, their parameters were estimated and calibrated using a simple optimization model. To analyze parameter uncertainty, a Bayesian approach employing the Markov Chain Monte Carlo method was adopted, utilizing the Metropolis-Hastings and Gibbs algorithms, and the results were compared. The study was conducted based on experimental data for the adsorption of Malachite Green onto activated carbon. While laboratory data allow for precise control of conditions, they may not fully represent field data due to scale and environmental constraints. Therefore, extending this research to field data could enhance the generalizability of the results and prove valuable in high-accuracy engineering designs and environmental management. The results indicated that the Langmuir isotherm performed better than the Freundlich isotherm at all temperatures, providing lower RMSE values. For instance, at 323 K, the Langmuir model demonstrated 13.55 units more accuracy than the Freundlich model. Confidence interval analysis revealed that the Metropolis-Hastings algorithm generally produced narrower and more symmetrical intervals, yielding more precise estimates. For example, for the K_L parameter of the Langmuir model at 323 K, the 95% confidence interval obtained using the Metropolis-Hastings algorithm was [0.03,0.04], compared to [0.007,0.05] with the Gibbs algorithm. However, the Gibbs algorithm exhibited a higher convergence speed, making it suitable for scenarios where computational efficiency is a priority. The Metropolis algorithm's runtime was 5.8 times that of the Gibbs algorithm. This study highlights the superiority of the Langmuir model and the Metropolis-Hastings algorithm in adsorption data analysis and uncertainty evaluation.

Keywords:
Freundlich Isotherm,
Langmuir Isotherm,
Bayesian Approach,
Markov Chain Monte
Carlo Method.



Received: July 13, 2024
Revised: Sep. 1, 2024
Accepted: Oct. 1, 2024

To cite this article:

Sharifi Moghadam, H. and Alimohammadi, S., 2024. Calibration and uncertainty analysis of Freundlich and Langmuir isotherms using the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) approach. *Water and Wastewater*, 35(4), 23-48.
<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.48343.3443>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction

Groundwater undergoes various processes that influence the transport and removal of dissolved solutes. Transport mechanisms include advection, dispersion, diffusion, adsorption, and biodegradation. In modeling organic contaminants, determining adsorption isotherms and estimating their parameters is essential (Fetter et al., 2017).

One of the main challenges in this field is uncertainty, which is categorized into aleatory (intrinsic) and epistemic (subjective) types (Der Kiureghian and Ditlevsen, 2009). This study examines two types of epistemic uncertainty: model uncertainty (selection of the adsorption isotherm) and parametric uncertainty (estimation of isotherm parameters), with a primary focus on parametric uncertainty.

Deterministic modeling assumes fixed parameters, while probabilistic modeling accounts for parameter uncertainty by incorporating statistical distributions. Bayesian inference using the Markov Chain Monte Carlo¹ method is a suitable approach for parameter estimation and uncertainty analysis (Gelman et al., 2013). Algorithms such as Metropolis-Hastings (M-H) and Gibbs sampling are commonly employed to assess the uncertainty of groundwater flow model parameters. The MCMC method enables the integration of prior knowledge with observational data, making it effective for contaminant transport modeling (Ades and Lu, 2003).

In this study, a set of data is used within the MCMC framework to determine the distribution of adsorption parameters for groundwater contaminants based on a deterministic model. This model utilizes adsorption data of malachite green onto activated carbon, as presented by Kumar (2006).

2. Methodology

Adsorption isotherms are equations that describe the equilibrium state of adsorption. The Freundlich isotherm is a nonlinear model with no upper limit for adsorption, whereas the Langmuir isotherm assumes a limited number of adsorption sites, restricting the maximum adsorption capacity

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

The posterior distribution is derived using Bayes' theorem. When data are limited, the posterior

¹ Markov Chain Monte Carlo (MCMC)

distribution resembles the prior, but as more data become available, it converges towards the likelihood function (Bolstad and Curran, 2017).

This study employs a bivariate normal distribution as the proposal function. Additionally, the likelihood function, based on normally distributed errors in concentration data, is presented.

3. Discussion and results

Initially, 50,000 iterations were considered; however, to ensure better convergence and sampling quality, the total number of iterations was increased to 100,000, with the first 10,000 designation as the "Burn Up" phase to remove initial effects.

A tuning factor of 0.4 was applied in the Metropolis-Hastings algorithm to reduce sample dependence and improve convergence. Convergence was evaluated using cumulative mean and autocorrelation criteria, confirming the efficiency and accuracy of the sampling process.

3.1. Metropolis-Hastings algorithm

The RMSE values for the Langmuir isotherm are lower than those for the Freundlich isotherm, indicating better accuracy. The mode of RMSE in the probabilistic model is often lower than the deterministic model, suggesting the MCMC method provides better parameter estimates. At 323 K, the error in the Freundlich model is 2.38 times higher than in the Langmuir model.

3.2. Gibbs algorithm

In Gibbs sampling, since all samples are accepted and there are no restrictions on accepting values, the execution speed decreases by 82.8% compared to the Metropolis-Hastings algorithm. The average RMSE obtained from the Gibbs algorithm is 96.6. The confidence intervals obtained from the Metropolis-Hastings algorithm fall within the intervals of the Gibbs algorithm and are significantly narrower (Fig. 1).

4. Conclusions

This study evaluated the calibration of parameters for the Freundlich and Langmuir isotherms using both deterministic and probabilistic methods. Based on RMSE values, the Langmuir model outperformed the Freundlich model at all temperatures. At 313 K, the mean error difference was 9.37 units, and at 333 K, it increased to 14.63 units.

The Trace Plot of the Metropolis-Hastings and Gibbs algorithms revealed significant differences in sampling behavior and convergence. Gibbs generally exhibited a smoother pattern and faster convergence, while Metropolis-Hastings showed more fluctuations due to its proposed distribution and sample rejection mechanism.



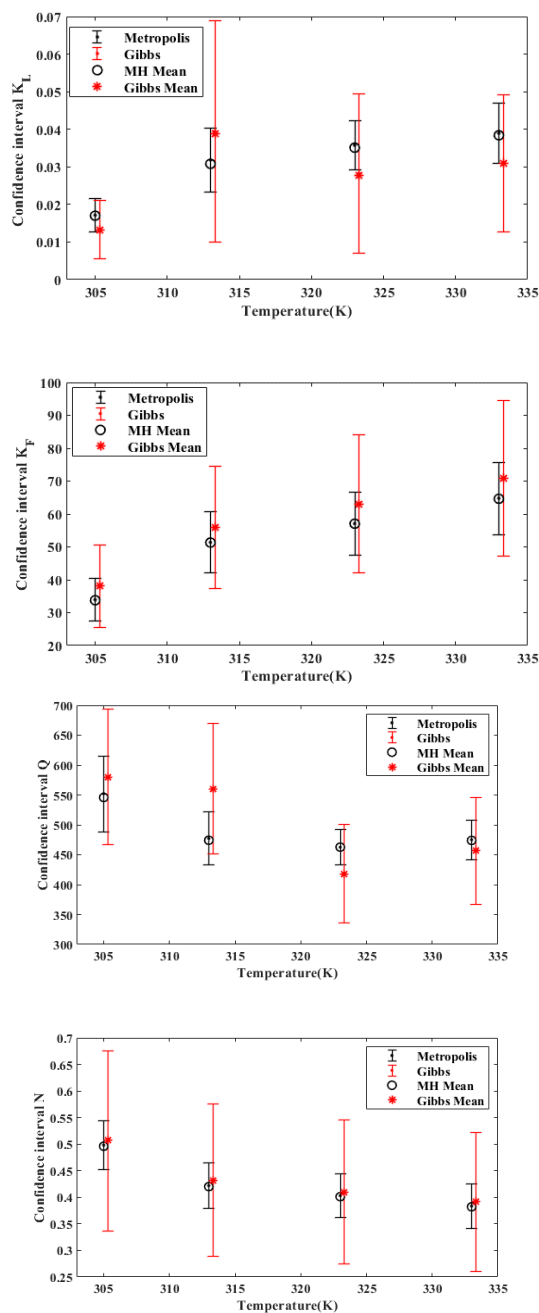


Fig. 1. Confidence interval of each parameter under investigation at each temperature

The Metropolis-Hastings algorithm produced narrower, more symmetric confidence intervals compared to Gibbs, which occasionally resulted in wider intervals and suggested lower accuracy. Gibbs sampling converged to the target distribution more quickly, Metropolis-Hastings exhibited slower convergence due to the additional proposal distribution calculation. Metropolis-Hastings was 5.8 times slower than Gibbs.

Overall, the Langmuir isotherm with the Metropolis-Hastings algorithm showed the best performance. The study suggests that future research should explore more complex models involving additional variables and heavier computations, such as groundwater flow models for pollutant source identification. Using real experimental and field data could improve model accuracy and applicability for industrial and environmental process optimization.





واسنجی و تحلیل عدم قطعیت ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمیر به روش مونت کارلو زنجیر مارکوف

هانیه شریفی مقدم^۱، سعید علی‌محمدی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی منابع آب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی منابع آب، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران (نویسنده مسئول)
s_alimohammadi@sbu.ac.ir



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.483434.3443>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
 ایزوترم فرندلیچ، ایزوترم لانگمیر، رویکرد بیزی، روش مونت کارلو زنجیر مارکوف

آلاینده‌های آلی، مانند رنگ‌ها که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، رنگرزی و شیمیایی به کار می‌روند، در صورت ورود به منابع آبی می‌توانند خطرات جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست ایجاد کنند. در مدل‌سازی انتقال آلاینده‌های محلول، سه فرایند جابه‌جایی، انتشار و مکانیسم‌های شیمیایی معمولاً استفاده می‌شوند. بررسی‌ها نشان داد که در عمل مکانیسم سوم در مدل‌سازی‌های واقعی کمتر مورد توجه بوده و در اکثر موارد از آن صرف‌نظر شده است. از سویی مدل‌های کیفی بر اساس داده‌های محدودی کالیبره می‌شوند و پارامترهای آنها تحت تأثیر عدم قطعیت هستند. در این پژوهش دو ایزوترم فرندلیچ و لانگمیر بررسی شد و ابتدا با استفاده از یک مدل ساده بهینه‌سازی کالیبره شده و پارامترهای آنها برآورد شدند. به‌منظور تحلیل عدم قطعیت پارامترهای ایزوترم‌ها، از رویکرد بیزی به روش مونت کارلو زنجیر مارکوف با دو الگوریتم متروپلیس-هستینگز و گیبس استفاده و نتایج با هم مقایسه شدند. این پژوهش بر اساس داده‌های آزمایشگاهی جذب مالاشیت سبز توسط کربن فعال انجام شد که اگرچه امکان کنترل دقیق شرایط را فراهم می‌کند، اما ممکن است به دلیل محدودیت در مقیاس و شرایط محیطی، نماینده کامل داده‌های میدانی نباشد. بنابراین، گسترش این پژوهش به داده‌های صحرائی می‌تواند به تعمیم‌پذیری نتایج بیشتر کمک کند و در طراحی‌های مهندسی و مدیریت زیست‌محیطی که نیاز به دقت بیشتری دارند، کاربرد داشته باشد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که ایزوترم لانگمیر در تمامی دماها عملکرد بهتری نسبت به فرندلیچ دارد و مقدار RMSE کمتری ارائه داده است. به‌عنوان نمونه، در دمای ۳۲۳ کلوین، مدل لانگمیر ۱۳/۵۵ واحد دقت بیشتری نسبت به فرندلیچ دارد. همچنین، تحلیل بازه‌های اطمینان نشان داد که الگوریتم متروپلیس-هستینگز در اکثر موارد بازه‌های باریک‌تر و متقارن‌تری تولید کرده و تخمین‌های دقیق‌تری ارائه داده است. به‌عنوان مثال، برای پارامتر K_L مدل لانگمیر در دمای ۳۲۳ کلوین، بازه اطمینان ۹۵ درصد با الگوریتم متروپلیس-هستینگز (۰/۰۳ تا ۰/۰۴) و با الگوریتم گیبس (۰/۰۷ تا ۰/۰۵) به‌دست آمد. با این حال، الگوریتم گیبس سرعت هم‌گرایی بیشتری داشته و در شرایطی که کاهش حجم محاسبات الویت داشته باشد، مناسب است. سرعت اجرای الگوریتم متروپلیس ۵/۸ برابر الگوریتم گیبس است. این پژوهش برتری مدل لانگمیر و الگوریتم متروپلیس-هستینگز را در تحلیل داده‌های جذب و ارزیابی عدم قطعیت نشان می‌دهد.



دریافت: ۱۴۰۳/۴/۲۳

اصلاح: ۱۴۰۳/۶/۱۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۱۰

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

شریفی مقدم، ه.، علی‌محمدی، س.، ۱۴۰۳، واسنجی و تحلیل عدم قطعیت ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمیر به روش

مونت کارلو زنجیر مارکوف، آب و فاضلاب، ۳۵(۴)، ۴۸-۲۳.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.483434.3443>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



۱- مقدمه

املاح محلول در آب‌های زیرزمینی تحت فرایندهای مختلفی قرار می‌گیرند که این فرایندها می‌توانند باعث انتقال یا حذف این املاح از آب‌های زیرزمینی شوند. فرایندهای حاکم بر انتقال مواد محلول شامل جابه‌جایی، انتشار، پخش، جذب سطحی و تجزیه زیستی است. املاح بر روی سطوح دانه‌های معدنی و کربن آلی موجود در مواد آبخوان جذب شده و تحت رسوبات شیمیایی، در معرض تجزیه زیستی و غیرزیستی قرار می‌گیرند. همچنین، این املاح در واکنش‌های کاهش و اکسایش نیز شرکت می‌کنند (Fetter et al., 2017). در مدل‌سازی کیفی آلاینده‌های آلی، تعیین نوع ایزوترم‌های جذب و برآورد پارامترهای آنها ضروری است. یک مشکل عمده در توصیف دقیق فرایندهای انتقال و جذب آلاینده‌ها، ناشی از عدم قطعیت است. در یک دسته‌بندی کلی، عدم قطعیت به دو نوع ذاتی^۱ و ذهنی^۲ دسته‌بندی می‌شود. عدم قطعیت ذاتی به تغییرپذیری ذاتی رویدادها مربوط است. در مقابل، عدم قطعیت ذهنی، ناشی از کمبود دانش و اطلاعات از پدیده موردنظر است (Der Kiureghian and Ditlevsen, 2009).

در مسئله مورد بررسی، دو نوع عدم قطعیت ذهنی وجود دارد: ۱- عدم قطعیت مدل (نوع ایزوترم انتخابی) و ۲- عدم قطعیت پارامتری (برآورد پارامترهای ایزوترم). گرچه در این بررسی به هر دو مورد پرداخته شده، اما تمرکز اصلی بر عدم قطعیت پارامتری بوده است.

در مدل‌سازی قطعی، یک معادله دیفرانسیل جزئی، به روش عددی یا تحلیلی برای مجموعه معینی از مقدار ورودی، پارامترها و شرایط مرزی حل شده و مقدار خروجی به دست می‌آید. در این مدل‌ها، پارامترها تک مقداری و مشخص هستند (Zheng and Bennett, 2002) در مقابل در مدل‌سازی احتمالاتی، عدم قطعیت پارامترها در نظر گرفته شده و مقدار خروجی متناسب با مقدار پارامترهای ورودی حاصل می‌شوند. به عبارتی در این نوع مدل‌سازی، عدم قطعیت داده‌های ورودی مدل (پارامترها)، به عدم قطعیت مقدار خروجی منتهی می‌شود (Loaiciga et al., 1993).

ماهیت احتمالاتی این نوع مدل‌سازی به دلیل وجود عدم قطعیت در پارامترها است که معمولاً به صورت یک توزیع آماری

مشخص می‌شوند. در مسائل، برآورد پارامترها، واسنجی مدل و حل معکوس، عباراتی هستند که کمابیش مفهوم یکسانی دارند و منظور از آنها استفاده از مدل یا معادله موردبررسی، برای برآورد پارامترها است. در مدل‌سازی احتمالاتی، زمانی که مسئله برآورد پارامترهای مدل باشد، نتیجه به صورت یک توزیع احتمالاتی برای پارامتر موردنظر به دست می‌آید.

در بحث آمار دو رویکرد وجود دارد، رویکرد کلاسیک یا فراوانی‌گرا^۳ و رویکرد بیزی^۴. در رویکرد بیزی از تئوری بیز برای به‌روزرسانی توزیع پدیده موردنظر استفاده می‌شود. تفاوت اساسی این دو رویکرد در خصوص پارامترهای یک توزیع آماری یا یک مدل شبیه‌سازی، در این است که در رویکرد فراوانی‌گرا، مقدار پارامتر قطعی و معین است، اما در رویکرد بیزی، پارامتر یک متغیر تصادفی است (Bolstad and Curran, 2017). با استفاده از استنتاج بیزی می‌توان به تحلیل مسائل پیچیده پرداخت و نتیجه نهایی را به صورت یک توزیع آماری ارائه داد. مجموعه دانش و اطلاعات تحلیل‌گر در خصوص پارامتر موردبررسی قبل از استفاده از داده‌ها، باور نامیده می‌شود که به صورت یک توزیع که پیشین^۵ نام دارد ارائه می‌شود. ترکیب توزیع پیشین با داده‌ها بر اساس تئوری بیز به توزیع پسین^۶ پارامتر منجر می‌شود. توزیع پسین، عدم قطعیت در پیش‌بینی‌ها و خروجی‌ها را تعیین می‌کند.

در مسائل پیچیده‌ای که مدل‌های چند پارامتری به کار می‌روند، استفاده از روش‌های عددی برای ارزیابی معادله انتگرالی قاعده بیز ضروری است. به این منظور از روش‌های موسوم به مونت‌کارلو زنجیر مارکوف^۷ استفاده می‌شود (Gelman et al., 2013).

روش MCMC هزاران نمونه از مقدار پارامتر را از یک زنجیره مارکوف که به دقت طراحی شده، تولید می‌کند. این زنجیره به یک توزیع ثابت هم‌گرا می‌شود. این توزیع برای استنتاج آماری، تحلیل عدم قطعیت پارامترها و ارزیابی اثرات آنها بر پیش‌بینی مدل قابل استفاده است. روش MCMC یک رویکرد دقیق برای حل مسئله برآورد پارامترها (واسنجی) در چارچوب بیزی ارائه می‌کند که از

³ Frequentist

⁴ Bayesian

⁵ Prior

⁶ Posterior

⁷ Markov Chain Monte Carlo (MCMC)

¹ Aleatory

² Epistemic



بهینه‌سازی به تقریب پیوسته‌ای از توزیع پسین دست می‌یابد. در نتایج پژوهش آیت‌الفرقیه که به محاسبه توزیع پسین پارامترهای منبع آلودگی نقطه‌ای در آب‌های زیرزمینی و واریانس نویز پرداخته بود، مشخص شد که هر دو روش به توزیع پسین یکسانی هم‌گرا می‌شوند، اما VB به دلیل سرعت بالاتر برای تحلیل‌های سریع مناسب‌تر است و MCMC برای ارزیابی دقیق‌تر توزیع‌های پسین ترجیح داده می‌شود. VB محاسبات سریع‌تر و کارآمدتری دارد، اما از نظر دقت نسبت به MCMC ضعیف‌تر است (Ait-El-[Lu, 2003](#)).

[Equih et al., 2020](#)

استنتاج بیزی با رویکرد MCMC برای هر توزیع احتمال پیوسته تک متغیره قابل اجرا است. اگرچه این روش برای ادغام اطلاعات از منابع مختلف و مدیریت عدم قطعیت‌ها مناسب است، اما به تنهایی به‌عنوان یک ابزار کامل برای تصمیم‌گیری در نظر گرفته نمی‌شود (Wu et al., 2020).

در سال‌های اخیر روش‌های ترکیبی جدید مبتنی بر MCMC برای شناسایی پارامترهای منبع آلودگی در آب‌های زیرزمینی به موضوع قابل بررسی تبدیل شده است. جیانگ و همکاران از ترکیب مدل جانشین با دقت محلی^۷ در مناطق حساس، الگوریتم بهینه‌سازی ازدحامی بهبود یافته چندهدفه^۸ برای تخمین اولیه پارامترهای منبع آلودگی، شبیه‌سازی MCMC و یک فرایند بازخورد به‌روزرسانی تطبیقی^۹ برای بهبود دقت مدل در نقاط بحرانی استفاده کردند و نتایج نشان دادند که روش پیشنهادی، خطای مجذور میانگین مربعات^{۱۰} را تا ۷۱/۳ درصد نسبت به روش‌های معمول MCMC کاهش می‌دهد و استفاده از MOFEPSO موجب افزایش سرعت شبیه‌سازی MCMC به میزان ۱۴۸ برابر شده و شناسایی دقیق و مؤثر پارامترها را امکان‌پذیر می‌سازد (Jiang et al., 2021).

این پژوهش، مجموعه‌ای از داده‌ها در یک چارچوب MCMC برای تعیین توزیع پارامترهای جذب آلاینده آب زیرزمینی مبتنی بر چگالی (مدل قطعی) را نشان می‌دهد. در این مدل از داده‌های

ترکیب دانش پیشین و داده‌های جدید بهره می‌برد (Ades and [Lu, 2003](#)).

در پژوهش‌های مربوط به جریان آب زیرزمینی می‌توان با استفاده از روش MCMC و الگوریتم‌های مختلفی مانند الگوریتم متروپلیس-هستینگز^۱، تطبیقی و گیبس عدم قطعیت پارامترها و تأثیر آنها بر پیش‌بینی‌های مدل جریان آب زیرزمینی را بررسی کرد. در پژوهشی که حسن و همکاران انجام دادند، برای هدایت هیدرولیکی و نرخ شارژ مجدد^۲، توزیع‌های نرمال و یکنواخت غیر اطلاعاتی^۳ به‌عنوان پیشین انتخاب شد که هر دو نتایج مشابهی در پسین داشتند. آنها همچنین رویکرد شرطی‌سازی متوالی با داده‌های شیمیایی، هد هیدرولیکی و مگنوتلوریک^۴ را آزمودند که به کاهش قابل توجه عدم قطعیت منجر شده و نیاز به ترکیب مجموعه داده‌ها یا استفاده از احتمال چندمتغیره را کاهش می‌دهد (Hassan et al., 2000).

استفاده از روش MCMC، امکان در نظر گرفتن هم‌زمان عدم قطعیت پارامترهای ورودی و مشاهدات را فراهم می‌کند. بولانژ و همکاران از این ویژگی در مدل‌سازی انتقال آفت‌کش‌ها استفاده کردند. طبق نتایج، عدم قطعیت‌های موجود در نرخ انحلال و ضریب جذب آفت‌کش Mefenacet^۵ به میزان قابل توجهی کاهش یافته و غلظت مفاست در آب و خاک برنج با دقت بالایی نسبت به مجموعه داده‌های موجود بازتولید شده است. پیاده‌سازی الگوریتم متروپلیس-هستینگز در مدل PCPF-1 نیز به‌عنوان رویکردی نوین و مفید ارزیابی شده است (Boulangue et al., 2017). در این روش در صورتی که دانش اضافی در مورد توزیع‌های پیشین پارامترهای ورودی یا داده‌های مشاهده‌ای در دسترس قرار گیرد، امکان به‌روزرسانی توزیع پیشین وجود دارد.

در استنتاج بیزی در شرایطی که محاسبات پیچیده یا زمان‌بر هستند، برای محاسبه توزیع پسین از رویکرد بیزی واریاسیونی^۶ استفاده می‌شود. روش MCMC با نمونه‌برداری تصادفی توزیع پسین را تقریب می‌زند، در حالی که روش VB با تکنیک‌های

¹ Metropolis- Hastings Algorithm (M-H)

² Recharge

³ Non-Informative

⁴ Magnetotellurics

^۵ یکی از مواد دسته بنزوتیازول‌ها و کربوکسامید سوم (به عنوان آنتی‌بیوتیک و علفکش)

⁶ Variational Bayes (VB)

⁷ Locally Accurate Surrogate Model

⁸ Multi-Objective Fitness-Elite Particle Swarm Optimization (MOFEPSO)

⁹ Adaptive Update Feedback

¹⁰ Root Mean Square Error (RMSE)



جذب مالاشیت سبز که توسط کربن فعال جذب شده و توسط کومار (Kumar, 2006) ارائه شده، استفاده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- ایزوترم‌ها

ایزوترم‌های جذب، معادلاتی هستند که وضعیت تعادل جذب را توصیف می‌کنند. این معادلات زمانی کاربرد دارند که پس از تماس فاز حاوی جاذب با جذب‌شونده به مدت کافی و در دمای ثابت، سیستم به حالت تعادل برسد. پارامترهای مختلف و فرض ترمودینامیکی اساسی این مدل‌های تعادلی اغلب بینشی در مورد مکانیسم جذب، ویژگی‌های سطحی و پیوستگی جاذب ارائه می‌دهند. برخی از معادلات ایزوترم که می‌توانند سیستم‌های جذب جامد-مایع را توضیح دهند عبارت‌اند از معادلات ایزوترم لانگمیر^۱، فرندلیچ^۲، سیپس^۳، توث^۴، ردلیچ-پیترسون^۵، دوبینین-رادوسکوویچ^۶ و هارینس ژورا^۷ (Gurses et al., 2004, Ho et al., 2002).

انتخاب ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمیر در این پژوهش به دلیل کاربرد گسترده آنها در فرایندهای جذب و رفتار جاذب‌ها در سیستم‌های آبی زیرزمینی انجام شد. این ایزوترم‌ها به دلیل توانایی در توصیف فرایند جذب در شرایط مختلف از جمله جذب تک‌جزئی و جذب سطحی، انتخاب مناسبی برای بررسی فرایند جذب آلاینده‌ها در محیط‌های طبیعی و صنعتی به‌شمار می‌روند (Ho et al., 2004, Wong, 2003).

جذب می‌تواند به‌صورت تجربی با اندازه‌گیری مقداری از املاح که توسط یک رسوب، خاک یا سنگ خاص جذب شده، تعیین شود. مقدار کمی از املاح در غلظت‌های مختلف به‌خوبی با جامد ترکیب شده و مقدار املاح حذف شده تعیین می‌شود. ظرفیت جامد برای حذف املاح تابعی از غلظت املاح است.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

¹ Langmuir

² Freundlich

³ Sips

⁴ Toth

⁵ Redlich-Peterson

⁶ Dubinin-Radushkevich

⁷ Harkins-Jura

که در آن

C_0 غلظت اولیه (mg/L)، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، V حجم محلول (L)، W جرم خشک جاذب (g) و q_e مقدار آلاینده جذب شده توسط جاذب (mg/g) است (Fetter et al., 2017).

نتایج آزمایش بر روی شکلی به نام ایزوترم رسم می‌شود که غلظت املاح را در مقابل مقدار جذب شده بر روی سطح جامد نشان می‌دهد. اگر فرایند جذب در مقایسه با سرعت جریان سریع باشد، املاح با فاز جذب شده به حالت تعادل می‌رسد. این فرایند را می‌توان با ایزوترم جذب تعادلی^۸ توصیف کرد، ولی اگر فرایند جذب در مقایسه با سرعت جریان سیال آهسته باشد، املاح ممکن است با فاز جذب شده به تعادل نرسد و برای توصیف فرایند به یک مدل جذب جنبشی^۹ نیاز است. در اینجا آزمایش‌ها در شرایط متعادل انجام شدند. اگر یک رابطه خطی بین مقدار املاح جذب شده به جامد (C^*) و غلظت املاح (C) وجود داشته باشد، ایزوترم را ایزوترم جذب خطی گویند که با معادله زیر توصیف می‌شود

$$C^* = K_d C \quad (2)$$

که در آن

شیب معادله ایزوترم خطی را با K_d نشان داده و به آن ضریب توزیع می‌گویند (Fetter et al., 2017).

دو محدودیت برای ایزوترم خطی وجود دارد. نخست اینکه مقدار املاح قابل جذب در جامد را محدود نمی‌کند، یعنی حد بالایی برای جذب جرم املاح ندارد و دوم اینکه اگر در داده پراکنده‌گی وجود داشته باشد ممکن است به اشتباه به‌عنوان یک رابطه خطی تعبیر شود. وقتی مجموعه داده‌ها محدود باشد، ایزوترم‌های جذب غیرخطی را می‌توان به اشتباه به‌عنوان ایزوترم‌های جذب خطی تفسیر کرد. این ایزوترم عموماً در غلظت‌های کم استفاده می‌شود.

ایزوترم تعادلی عمومی‌تر، ایزوترم جذب فرندلیچ است که با رابطه غیرخطی زیر تعریف می‌شود

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

⁸ Equilibrium Sorption Isotherm

⁹ Kinetic Sorption Model



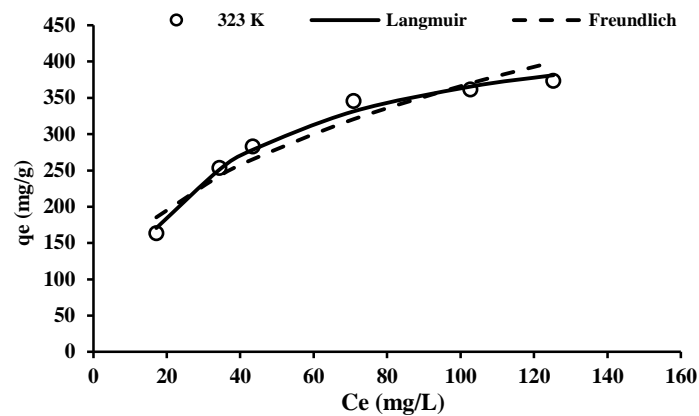


Fig. 1. Experimental data and nonlinear Langmuir and Freundlich isotherms at 323 K

شکل ۱- داده‌های تجربی و ایزوترم‌های غیرخطی لانگمیر و فرندلیچ در دمای ۳۲۳ کلوین

قابل جذب توسط جامد (mg/g) (Fetter et al., 2017).

در این پژوهش از داده‌های تجربی پژوهش کومار که در سال ۲۰۰۶ انجام شده، استفاده شد. رنگ استفاده شده در آزمایش‌های مالاشیت سبز (C.I.42000)، یک ترکیب آلی است که به‌طور سنتی به‌عنوان رنگ برای صنایعی مانند ابریشم، چرم و کاغذ و به‌عنوان یک ضد میکروب در آبی‌پرووری استفاده می‌شود. محلول‌های رنگی با حل کردن مقدار وزن شده رنگ در ۱ لیتر آب مقطر و پودر کربن فعال به‌عنوان جاذب استفاده شد. آزمایش‌های جذب با تماس ۰/۰۱ گرم کربن فعال با ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ در فلاسک‌های مخروطی در چهار دمای محلول مختلف ۳۰۵، ۳۱۳، ۳۲۳ و ۳۳۳ کلوین انجام شد (Kumar, 2006).

شکل ۱ داده‌های تجربی و منحنی تعادل پیش‌بینی شده را با استفاده از روش غیرخطی برای ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ در دمای ۳۲۳ کلوین نشان می‌دهد. تخمین مقدار برای پارامترهای ایزوترم‌های موردنظر در جدول ۱ آورده شده است. طبق مقدار

که در آن

K_F ثابت ایزوترم فرندلیچ (L/mg) و n پارامتر بدون بعدی است که نشان‌دهنده شدت جذب است.

ایزوترم جذب فرندلیچ نیز همان مشکل ایزوترم جذب خطی را دارد، یعنی هیچ حد بالایی برای مقدار املاح قابل جذب در آن وجود ندارد. بنابراین در استفاده از آن باید مراقب بود که معادله فراتر از محدودیت‌های داده‌های تجربی برون‌یابی نشود.

برای حل مشکل دو ایزوترم قبلی، ایزوترم لانگمیر ارائه شد. ایزوترم جذب لانگمیر با این مفهوم ایجاد شد که یک سطح جامد دارای تعداد محدودی محل جذب است. وقتی تمام محل‌های جذب پر شد، سطح دیگر املاح را از محلول جذب نمی‌کند.

$$q_e = \frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

که در آن

K_L ثابت ایزوترم لانگمیر (L/mg)، Q حداکثر مقدار املاح

جدول ۱- تخمین مقدار قطعی پارامترهای ایزوترم‌ها (Kumar, 2006)

Table 1. Estimated definite values of isotherm parameters (Kumar, 2006)

		Temperature (K)			
		305	313	323	333
Langmuir	K_L (L/mg)	0.0198	0.0289	0.0328	0.0375
	Q (mg/g)	509	481	474	478
	R^2	0.955	0.983	0.988	0.98
Freundlich	K_F (L/mg)	37.4	55	61.9	69.6
	$1/n$	0.478	0.407	0.386	0.369
	R^2	0.902	0.929	0.934	0.917



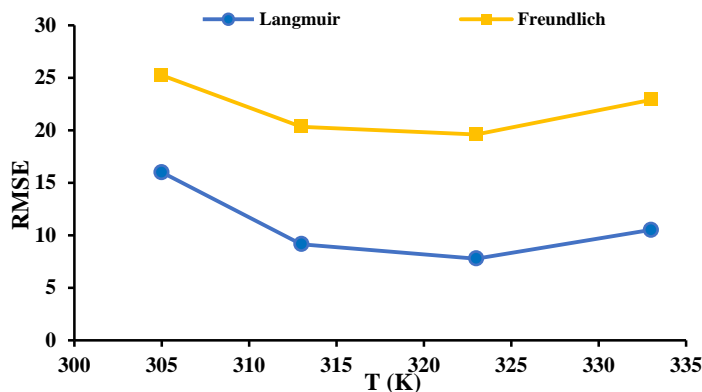


Fig. 2. RMSE values for Langmuir and Freundlich isotherms

شکل ۲- مقدار RMSE برای ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ

جدول ۲- توزیع‌های اولیه برای پارامترهای ایزوترم‌ها

Table 2. Initial distributions for isotherm parameters

Variance distribution σ^2	Mean distribution of μ	Model parameter distribution	Parameter	Isotherm
$S * Inv - \chi^2(k)$	$N(m_{K_L}, s_{K_L}^2)$	$N(\mu_{K_L}, \sigma_{K_L}^2)$	K_L	Langmuir
$S * Inv - \chi^2(k)$	$N(m_Q, s_Q^2)$	$N(\mu_Q, \sigma_Q^2)$	Q	
$S * Inv - \chi^2(k)$	$N(m_{K_F}, s_{K_F}^2)$	$N(\mu_{K_F}, \sigma_{K_F}^2)$	K_F	Freundlich
$S * Inv - \chi^2(k)$	$N(m_{1/n}, s_{1/n}^2)$	$N(\mu_{1/n}, \sigma_{1/n}^2)$	1/n	

محدودیت‌هایی مواجه بوده است. با این حال، پیشرفت در توسعه مدل‌ها و الگوریتم‌های پیشرفته، این روش را به یکی از حوزه‌های پژوهشی مهم تبدیل کرده است. در تحلیل‌های ساده، توزیع‌های پسین که اساس استنتاج‌های بیزی را تشکیل می‌دهند، می‌توانند به صورت تحلیلی محاسبه شوند، اما در موارد پیچیده‌تر، این توزیع‌ها با استفاده از روش MCMC قابل محاسبه هستند (Vrugt and Ter Braak, 2011). چنانچه معادله کلی ایزوترم به صورت $U(\theta)$ نوشته شود، که در آن θ بیانگر بردار پارامترهای معادله ایزوترم است، آنگاه برای مجموعه‌ای از مشاهدات (نتیجه آزمایش)، معادله ۵ را خواهیم داشت

$$I = U(\theta) + \varepsilon \quad (5)$$

که در آن

ε عبارت خطا است که فرض می‌شود یک متغیر تصادفی نرمال با میانگین صفر و واریانس σ_ε^2 است.

ضریب تعیین^۱ در جدول ۱ و مقدار RMSE در شکل ۲، ایزوترم لانگمیر تطابق بهتر و خطای کمتری نسبت به ایزوترم فرندلیچ دارد. مقدار RMSE حاصل از مقدار قطعی برای هر پارامتر در جدول ۲ ارائه شده است.

۲-۲- رویکرد بیزی و روش مونت‌کارلو زنجیر مارکوف

آمار بیزی رویکردی است که با استفاده از تئوری بیز، احتمال فرضیه‌ها را بر اساس شواهد جدید به‌روزرسانی می‌کند. برخلاف آمار کلاسیک که فرضیات را ثابت در نظر می‌گیرد، آمار بیزی فرضیات را به‌طور پویا با داده‌های تازه تطبیق می‌دهد. تئوری بیز، دانش پیشین در مورد پارامترهای یک مدل را با داده‌های مشاهده شده و خروجی مدل ترکیب می‌کند (Donovan and Mickey, 2019).

در گذشته، استفاده از تئوری بیز در پژوهش‌های مرتبط با آب‌های زیرزمینی به دلیل پیچیدگی‌های محاسباتی با

¹ Coefficient of Determination



۲-۲-۱- چگالی‌های پیشین

برای مدل‌های ایزوترم، پارامترهای بررسی شده شامل K_F , Q , K_L و n هستند که مقدار آلاینده جذب شده را تعیین می‌کنند. در مرور پژوهش‌های گذشته، توزیع نرمال در بسیاری از موارد به عنوان توزیع پیشین استفاده شده است. مقایسه‌هایی میان توزیع‌های پیشین نرمال و یکنواخت در برخی پژوهش‌ها نشان داده است که توزیع نرمال در توصیف داده‌ها اغلب عملکرد بهتری دارد. به عنوان مثال، برای هدایت هیدرولیکی و غلظت آلاینده‌ها (Ayub et al., 2019, Michalak and Kitanidis, 2003, Zhou et al., 2018)

برای نفوذپذیری و ویسکوزیته (Pan et al., 2020) توزیع پیشین نرمال و برای پارامترهای منبع آلاینده (Ait-El-Fquih et al., 2020) توزیع پیشین یکنواخت به کار برده‌اند. در این پژوهش با توجه به نبود اطلاعات دقیقی از چگالی پیشین پارامترها، از توزیع پیشین نرمال استفاده شد. مقدار توزیع پیشین پارامترهای ایزوترم‌ها در جدول ۳ آمده است. این مقدار در محدوده مقدار قطعی هستند که در متن بیان شد.

۲-۲-۲- تابع چگالی پیشنهادی

در MCMC، هدف تولید دنباله‌ای از نمونه‌ها از یک توزیع هدف است که نمونه‌برداری مستقیم از آن دشوار است. چگالی پیشنهادی، یک توزیع احتمال است که برای تولید نمونه‌های پیشنهادی جدید در طول فرایند MCMC انتخاب می‌شود. سپس این نمونه‌های پیشنهادی بر اساس معیارهای خاصی پذیرفته یا رد می‌شوند. چگالی پیشنهادی معمولاً برای ساده‌سازی فرایند نمونه‌گیری انتخاب می‌شود. در این پژوهش، از یک توزیع نرمال دو متغیره مطابق معادله ۷ به عنوان تابع چگالی پیشنهادی استفاده شد (Hassan et al., 2009)

در رویکرد بیزین، بردار θ به عنوان متغیر تصادفی با تابع چگالی احتمال معلوم، در نظر گرفته می‌شود. این تابع چگالی عدم قطعیت پارامترهای θ را بیان می‌کند. قبل از بررسی داده‌ها، دانش موجود در مورد θ را می‌توان در توزیع پیشین $P(\theta)$ خلاصه کرد. توزیع پسین مجموعه پارامترها، $P(\theta|I)$ را می‌توان با استفاده از قضیه بیز به صورت معادله ۶ به دست آورد

$$P(\theta|I) = \frac{P(\theta)P(I|\theta)}{P(I)} = \frac{P(\theta)P(I|\theta)}{\int P(\theta)P(I|\theta)d\theta} \quad (6)$$

که در آن

$P(\theta|I)$ تابع درست‌نمایی^۱ نام دارد که توزیع داده‌های غلظت را توصیف می‌کند. $P(I)$ یک ثابت تناسب برای $P(\theta|I)$ است. زمانی که داده‌ها و اطلاعات موجود محدود باشند، توزیع پسین، $P(\theta|I)$ شکلی شبیه به توزیع پیشین $P(\theta)$ به خود می‌گیرد. اما هنگامی که مجموعه داده‌ها بزرگ باشد، توزیع پسین بیشتر تحت تأثیر داده‌ها قرار می‌گیرد و شکلی شبیه توزیع درست‌نمایی خواهد داشت (Bolstad and Curran, 2017).

در بسیاری از مسائل بیزین، توزیع‌های پسین ممکن است بسیار پیچیده و غیرقابل محاسبه به صورت تحلیلی باشند. در چنین شرایطی، روش‌های نمونه‌برداری مانند MCMC استفاده می‌شوند. این روش به کمک یک فرایند تصادفی سیستماتیک، زنجیره‌ای از نمونه‌ها را ایجاد می‌کند که در نهایت به توزیع پسین پارامترها هم‌گرا می‌شود، به‌ویژه در مدل‌های چندبعدی که محاسبه تحلیلی توزیع پسین بسیار دشوار یا حتی غیرممکن است. در حالی که تحلیل مونت‌کارلو سنتی عدم قطعیت پارامترهای مدل را به پیش‌بینی‌ها منتقل می‌کند، فرایند MCMC عدم قطعیت را از داده‌ها به سمت پارامترهای مدل بازمی‌گرداند و این تفاوت در رویکرد به ارزیابی عدم قطعیت پارامترها کمک می‌کند.

¹ Likelihood

$$g(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi\sigma_{x_1}\sigma_{x_2}\sqrt{1-\rho_{x_1x_2}^2}} \times \exp \left[-\frac{\frac{(x_1 - \mu_{x_1})^2}{\sigma_{x_1}^2} - \frac{2\rho_{x_1x_2}(x_1 - \mu_{x_1})(x_2 - \mu_{x_2})}{\sigma_{x_1}\sigma_{x_2}} + \frac{(x_2 - \mu_{x_2})^2}{\sigma_{x_2}^2}}{2(1-\rho_{x_1x_2}^2)} \right] \quad (7)$$



جدول ۳- توزیع پیشین برای پارامترها
Table 3. Prior distribution for parameters

Temperature (K)		305		313		323		333	
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
Langmuir	K_L	0.011	0.004	0.035	0.011	0.025	0.007	0.028	0.008
	Q	526	52.6	508.5	50.85	379.2	37.92	415.	41.500
Freundlich	K_F	26.04	3.906	39.76	5.965	44.75	6.713	50.32	7.548
	$1/n$	0.360	0.054	0.307	0.046	0.291	0.044	0.278	0.042

دیگر، الگوریتم گیبس زمانی که توزیع‌های شرطی کامل^۱ به‌سادگی قابل نمونه‌برداری باشند، بسیار مؤثر است، اما در مدل‌های با هم‌بستگی بالا و پیچیده ممکن است با مشکلاتی روبه‌رو شود.

۳-۲- الگوریتم متروپلیس - هستینگز

الگوریتم متروپلیس - هستینگز با یک بردار پارامتر اولیه به‌طور دلخواه انتخاب شده $\theta = \theta^0$ می‌شود. یک مقدار پیشنهادی θ^* برای θ از چگالی پیشنهادی، با توجه به مقدار فعلی θ^i از θ تولید می‌شود. سپس یک احتمال پذیرش α با توجه به مقدار θ^i و θ^* چگالی پیشنهادی و مدل محاسبه می‌شود. احتمال پذیرش α که دارای معادله ۱۰ است، تعیین می‌کند که آیا مقدار پیشنهادی θ^* پذیرفته می‌شود (Bolstad and Curran, 2017)

$$\alpha = \min\left(\frac{P(\theta^*) \times P(I|\theta^*) \times q(\theta|\theta^*)}{P(\theta) \times P(I|\theta) \times q(\theta^*|\theta)}\right) \quad (10)$$

که در آن

$P(I|\theta)$ درست‌نمایی، $P(\theta)$ توزیع پیشین θ و $q(\theta|\theta')$ چگالی توزیع پیشنهادی است. اگر توزیع پیشنهادی متقارن باشد (یعنی $q(\theta|\theta') = q(\theta'|\theta)$) از ترم آخر صرف‌نظر می‌شود. مقدار پیشنهادی θ^* با احتمال α پذیرفته می‌شود و برای θ_{i+1} در نظر گرفته می‌شود؛ در غیر این صورت θ_{i+1} روی θ_i تنظیم می‌شود.

۴-۲- الگوریتم گیبس

مانند سایر الگوریتم‌های MCMC، نمونه‌برداری گیبس نیز یک

^۱ در الگوریتم گیبس، توزیع‌های شرطی کامل (Full Conditional Distributions) به توزیع‌هایی گفته می‌شود که برای هر متغیر در مدل توزیع احتمال آن متغیر با در نظر گرفتن مقدار دیگر متغیرها به عنوان ثابت، محاسبه می‌شود. الگوریتم گیبس نمونه‌برداری از این توزیع‌های شرطی را به کار می‌برد تا توزیع پسین را به‌طور مؤثر شبیه‌سازی کند.

که در آن

μ_{x_1} و σ_{x_1} به ترتیب میانگین انحراف معیار x_1 ، μ_{x_2} به ترتیب میانگین انحراف معیار x_2 ، و $\rho_{x_1x_2}$ ضریب هم‌بستگی x_1 و x_2 است.

ماتریس کوواریانس عبارت است از

$$\text{Cov}(x_1, x_2) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \rho\sigma_1\sigma_2 \\ \rho\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{pmatrix} \quad (8)$$

۳-۲-۲- تابع درست‌نمایی

تابع درست‌نمایی، یکی از اجزای اصلی در رویکردهای بیزی است که برای محاسبه احتمال مشاهده داده‌ها بر اساس مقدار مشخصی از پارامترها به کار می‌رود. در معادله ۹، تابع درست‌نمایی ارائه شده، مشابه تابعی است که توسط (Ayub et al., 2019) استفاده شده است

$$P(I|\theta) = \frac{1}{(2\pi\sigma_\epsilon^2)^{N_i/2}} \exp\left\{-\frac{\sum_{j=1}^{N_i} [I-U(\theta)]^2}{2\sigma_\epsilon^2}\right\} \quad (9)$$

که در آن

N_i تعداد نقاط داده موجود، σ_ϵ^2 واریانس عبارات خطا، I مقدار مشاهداتی و $U(\theta)$ تابعی برای مقدار محاسباتی است. این تابع فرض می‌کند که خطاهای بین I و $U(\theta)$ به‌صورت نرمال (گاوسی) توزیع شده‌اند.

هر دو الگوریتم متروپلیس - هستینگز و گیبس ابزارهای قدرتمندی برای نمونه‌برداری از توزیع‌های پیچیده هستند، اما انتخاب الگوریتم مناسب بستگی به ویژگی‌های مدل و توزیع‌های شرطی دارد. الگوریتم متروپلیس - هستینگز با انعطاف‌پذیری بالا در انتخاب توزیع پیشنهادی و استفاده از نسبت‌های توزیع هدف به‌ویژه در توزیع‌های پیچیده و چندبعدی کاربرد دارد. از طرف



تحلیل نهایی کنار گذاشته شد تا فرایند نمونه برداری تنها بر داده‌های معتبر متمرکز باشد.

برای بهینه‌سازی عملکرد الگوریتم متروپلیس-هستینگز، از ضریب تیونینگ 0.4 برای هر زنجیره استفاده شد. این تنظیمات به کاهش وابستگی میان نمونه‌ها کمک کرده و هم‌گرایی را سریع‌تر و دقیق‌تر ممکن ساخت. علاوه بر این، ارزیابی هم‌گرایی با استفاده از معیارهای میانگین تجمعی و خود هم‌بستگی انجام شد که نشان‌دهنده کارایی و دقت زیاد فرایند نمونه برداری بود. این رویکرد به انتخاب پارامترهای بهینه و اجرای مؤثر الگوریتم کمک شایانی کرده است. با توجه به شباهت کار برای چهار دمای آزمایش ایزوترم‌ها، در این پژوهش شکل‌ها فقط برای دمای 323 کلوین آمده است.

۳-۱- الگوریتم متروپلیس-هستینگز

هیستوگرام‌ها این امکان را می‌دهند که توزیع‌های احتمالی پارامترهای مدل بر اساس داده‌های موجود مشاهده شوند و ارزیابی دقیق‌تری از ویژگی‌های پسین مدل ارائه دهند.

شکل‌های $a-3$ و $b-3$ به ترتیب Trace Plot پارامترهای K_L و Q ایزوترم لانگمیر، شکل‌های $c-3$ و $d-3$ هیستوگرام فراوانی توزیع پسین حاشیه‌ای و شکل 4 هیستوگرام توزیع پسین هم‌زمان حاصل از الگوریتم متروپلیس-هستینگز را نشان می‌دهند. مشاهده هم‌پوشانی‌ها و توزیع‌های دوگانه در هیستوگرام هم‌زمان می‌تواند اطلاعات مفیدی در مورد مدل و پراکندگی پارامترها در اختیار ما قرار دهد.

نتایج اجرای الگوریتم متروپلیس-هستینگز برای ایزوترم فرندلیچ در شکل‌های 5 و 6 آمده است. این محاسبات برای سایر دماها نیز به طرز مشابه انجام شده و نتایج در جدول 4 و 5 خلاصه شده است.

شکل 7 توزیع چگالی پیشین و پسین را برای پارامترهای ایزوترم لانگمیر به تصویر می‌کشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، توزیع پسین که با استفاده از الگوریتم متروپلیس-هستینگز محاسبه شده است، نسبت به توزیع پیشین تفاوت قابل توجهی دارد و افزایش چولگی در آن مشهود است. این تغییر نشان‌دهنده تأثیر داده‌های مشاهده‌ای بر به‌روزرسانی توزیع پارامترها و تعدیل مقدار احتمالی آنها در فرایند استنباط بیزی است.

زنجیره مارکوف از نمونه‌ها تولید می‌کند که هر کدام با نمونه‌های مجاور هم‌بستگی دارند، در نتیجه در صورت تمایل به نمونه‌های مستقل باید دقت شود. نمونه‌گیری گیبس زمانی قابل اجرا است که توزیع هم‌زمان به‌طور صریح مشخص نباشد یا نمونه برداری مستقیم از آن دشوار باشد و نتوان یک توزیع پیشنهادی در نظر گرفت، اما توزیع شرطی هر متغیر مشخص است. نمونه‌گیری از روی یک توزیع احتمال شرطی (هدف) انجام می‌شود و در هر مرحله، نمونه تولید شده پذیرفته می‌شود ($\theta_{t+1} = \theta^*$). مقدار مورد انتظار اولیه هر متغیر را می‌توان با میانگین‌گیری در تمام نمونه‌ها تقریب زد، ولی نیازی به تعیین دقیق مقدار اولیه برای اولین متغیر نمونه‌گیری شده نیست. برای تابع توزیع احتمال شرطی، می‌توان از توزیع نرمال دو متغیره مطابق معادلات 11 تا 13 استفاده کرد (Kaipio and Somersalo, 2006). فرض کنید که X و Y دو متغیر نرمال دو متغیره با توزیع مشترک $N(\mu, \Sigma)$ هستند که $\mu = [\mu_X, \mu_Y]$ میانگین بردار و Σ ماتریس کواریانس است که به صورت معادلات 11 ، 12 و 13 تعریف می‌شود

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_X^2 & \sigma_{XY} \\ \sigma_{XY} & \sigma_Y^2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$E[X_1 | x_2] = \mu_1 + \rho_{12}(\sigma_1/\sigma_2)(x_2 - \mu_2) \quad (12)$$

$$\text{Var}[X_1 | x_2] = \sigma_1^2(1 - \rho_{12}^2) \quad (13)$$

۳- نتایج و بحث

در هر تکرار MCMC، مقدار پارامترهای تولید شده در مدل ایزوترم استفاده شده و مقدار غلظت جذب شده به دست می‌آید. سپس تفاضل این مقدار از مشاهدات محاسبه می‌شوند تا مقدار خطا به دست آید. این مقدار خطا سپس در معادله 9 برای به دست آوردن درست‌نمایی $P(I | \theta)$ استفاده می‌شود که در معادله 10 برای محاسبه احتمال پذیرش α مورد نیاز است.

در ابتدا، $50,000$ تکرار برای اجرای الگوریتم در نظر گرفته شد، اما برای اطمینان از هم‌گرایی دقیق‌تر و بهبود کیفیت نمونه برداری، این تعداد به $100,000$ افزایش یافت. تعداد کل تکرارهای الگوریتم به $100,000$ تنظیم شد که شامل $10,000$ تکرار ابتدایی به‌عنوان مرحله "Burn Up" بود. این مرحله برای حذف اثرات اولیه و دستیابی به تعادل الگوریتم طراحی شده و از



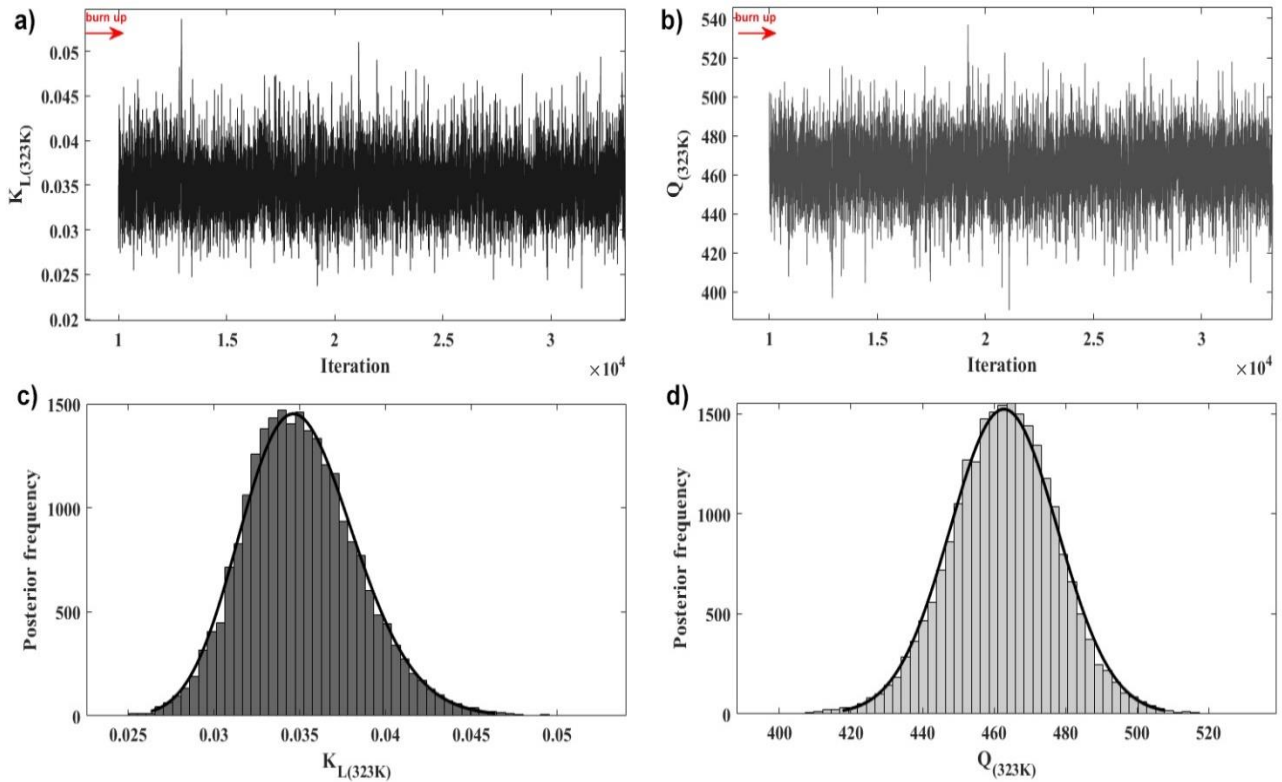


Fig. 3. Trace Plot of (a) KL, (b) Q and frequency histogram of the marginal posterior distribution of (c) KL and (d) Q with the Metropolis-Hastings algorithm

شکل ۳- Trace Plot (a) KL، (b) Q، هیستوگرام فراوانی توزیع پسین حاشیه‌ای (c) KL و (d) Q با الگوریتم متروپلیس- هستینگز

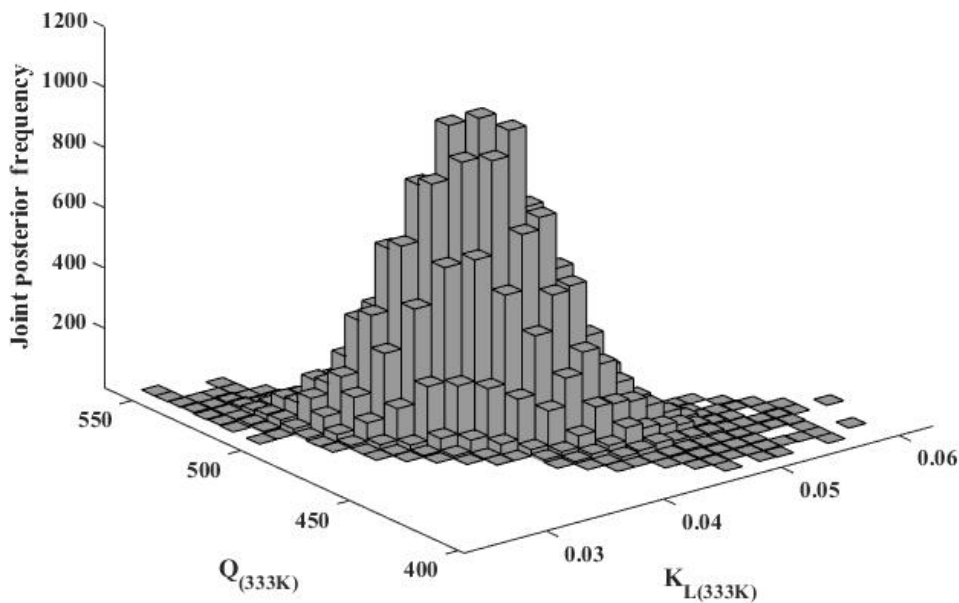


Fig. 4. Histogram of the joint posterior of KL and Q of the Metropolis-Hastings algorithm

شکل ۴- هیستوگرام پسین هم‌زمان KL و Q الگوریتم متروپلیس- هستینگز



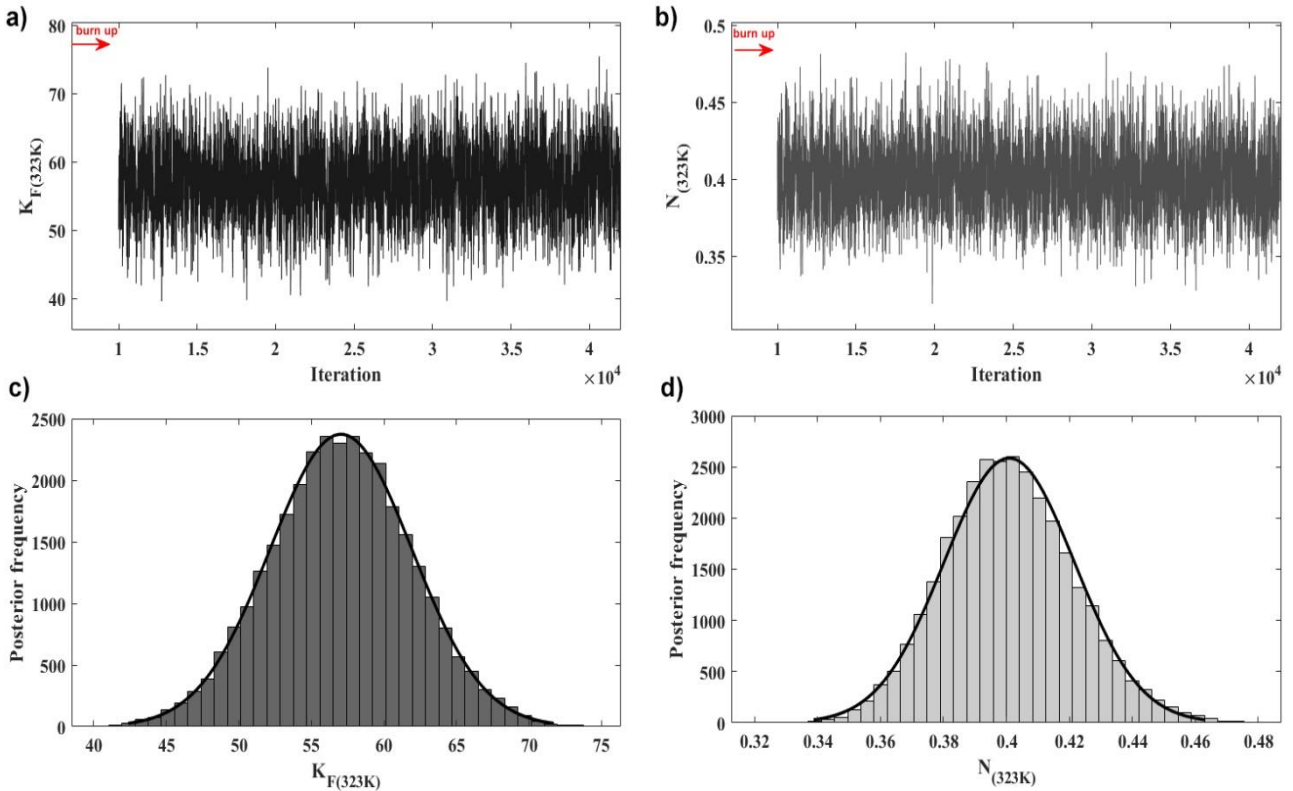


Fig. 5. Trace Plot of (a) k_F , (b) $1/n$, frequency histogram of marginal posterior distribution of (c) k_F and (d) $1/n$ with Metropolis-Hastings algorithm

شکل ۵- Trace Plot (a) k_F ، (b) $1/n$ ، هیستوگرام فراوانی توزیع پسین حاشیه‌ای (c) k_F و (d) $1/n$ با الگوریتم متروپلیس- هستینگز

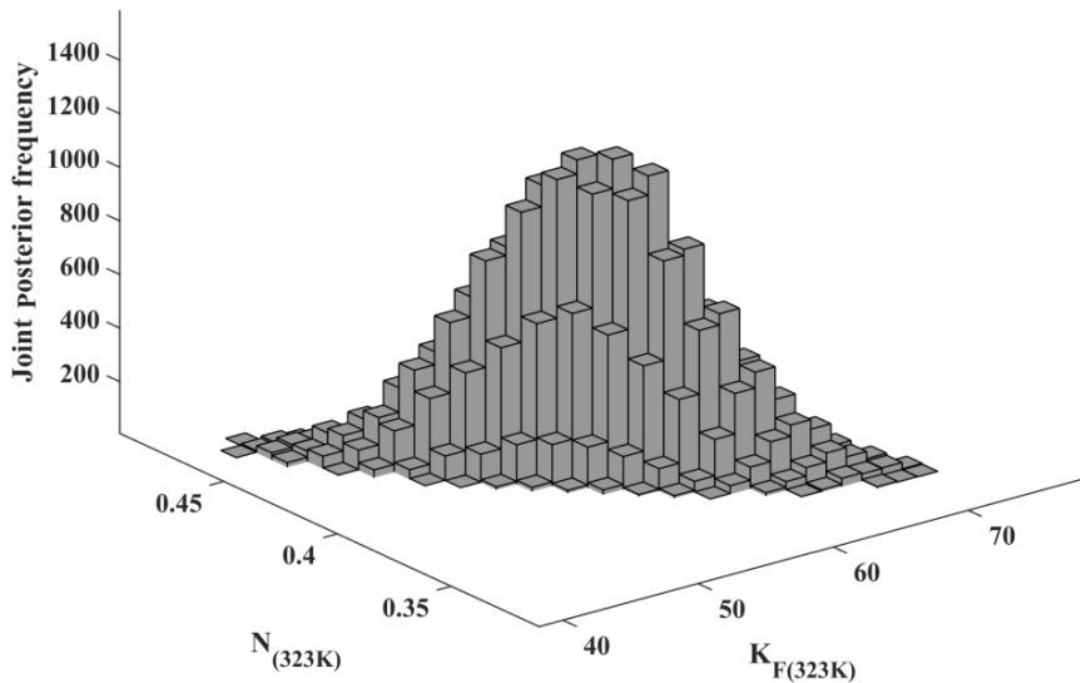


Fig. 6. Histogram of the joint posterior of K_F and $1/n$ from the Metropolis-Hastings algorithm

شکل ۶- هیستوگرام پسین هم‌زمان k_F و $1/n$ از الگوریتم متروپلیس- هستینگز



جدول ۴- مشخصه‌های آماری توزیع پسین پارامترهای ایزوترم لانگمیر

Table 4. Statistical characteristics of the posterior distribution of Langmuir isotherm parameters

T	Mean		Standard deviation		Median		Mode		Skewness	
	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q
305	0.0170	545.760	0.0022	32.2564	0.0169	543.514	0.016	544.63	0.1802	0.409
313	0.0308	474.248	0.0043	22.0642	0.0305	473.401	0.03	473.82	0.7738	0.280
323	0.0351	462.730	0.0033	15.0325	0.0349	462.955	0.035	462.84	0.4046	-0.078
333	0.0384	473.933	0.0041	16.4715	0.0383	473.636	0.038	473.78	0.3002	0.093

جدول ۵- مشخصه‌های آماری توزیع پسین پارامترهای ایزوترم فرندلیچ

Table 5. Statistical characteristics of the posterior distribution of Freundlich isotherm parameters

T	Mean		Standard deviation		Median		Mode		Skewness	
	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n
305	33.77	0.50	3.30	0.02	33.73	0.50	33.75	0.5	0.08	0.16
313	51.30	0.42	4.67	0.02	51.31	0.42	51.3	0.42	0.03	0.19
323	57.04	0.40	4.89	0.02	57.04	0.40	57.04	0.4	0.00	0.19
333	64.62	0.38	5.62	0.02	64.60	0.38	64.61	0.38	0.12	0.07

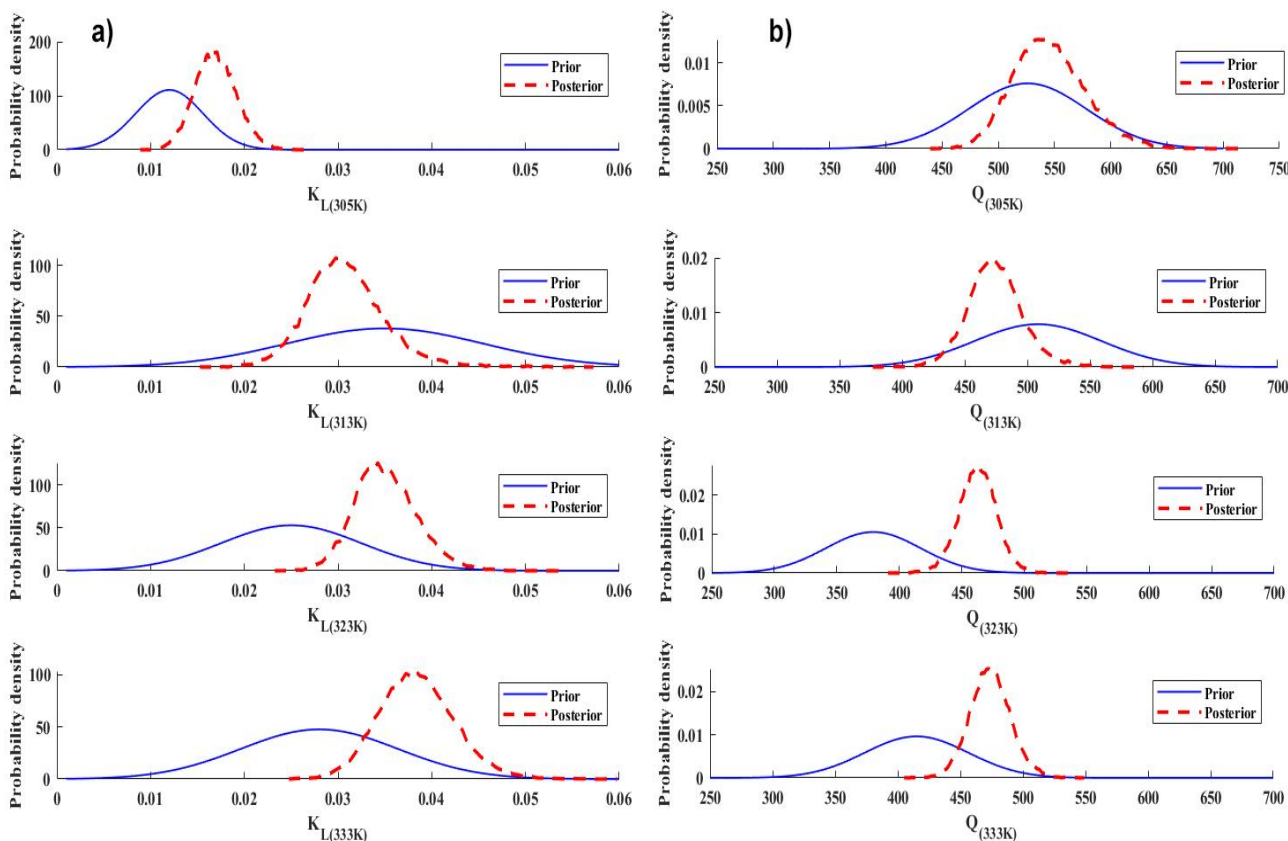


Fig. 7. Prior and posterior distribution density for Langmuir isotherm a) K_L parameter, b) Q parameter at all temperatures

شکل ۷- چگالی توزیع پیشین و پسین برای ایزوترم لانگمیر (a) پارامتر K_L , (b) پارامتر Q در همه دماها



۲-۳- الگوریتم گیبس

در نمونه‌گیری با الگوریتم گیبس، از آنجایی که همه نمونه‌ها پذیرفته می‌شوند و هیچ محدودیتی برای پذیرش مقدار وجود ندارد، سرعت اجرای برنامه تا ۸۲/۸ درصد نسبت به الگوریتم متروپلیس-هستینگز کاهش یافته است. شکل‌های ۹ و ۱۰ نتایج حاصل از نمونه‌گیری با الگوریتم گیبس برای ایزوترم لانگمیر و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ برای ایزوترم فرنلیچ است. مشخصه‌های آماری توزیع‌های پسین پارامترها نیز در جدول ۸ و ۹ قابل مشاهده است.

تفاوت در نتایج هیستوگرام فراوانی توزیع پارامترها، (Trace Plot) و بازه‌های اطمینان حاصل از دو الگوریتم مورد بررسی در نمودارهای ارائه شده مشهود است. به‌عنوان نمونه، در شکل ۱۳، هیستوگرام توزیع پسین حاشیه‌ای حاصل از الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس برای پارامتر K_L ارائه شده است. این نتایج نشان می‌دهد که الگوریتم متروپلیس-هستینگز به دلیل رد بیشتر نمونه‌ها در طی فرایند نمونه‌برداری، تعداد نمونه‌های کمتری تولید کرده و پراکندگی محدودتری دارد. به همین دلیل، میانگین RMSE به ازای مقدار پذیرفته شده در این الگوریتم برابر با ۹/۸۱ بوده که کمتر از مقدار ۹۶/۶ به دست آمده از الگوریتم گیبس است.

در شکل ۱۴، بازه‌های اطمینان بیزی برای پارامترهای هر دو ایزوترم در چهار دمای مختلف ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که در همه موارد، بازه‌های اطمینان به دست آمده از الگوریتم متروپلیس-هستینگز درون بازه‌های مربوط به الگوریتم گیبس قرار گرفته و به‌طور قابل توجهی باریک‌تر هستند.

در دو مورد که این وضعیت مشاهده نمی‌شود (K_L, Q) در ۳۱۳ کلونین)، بازه‌های متروپلیس-هستینگز همچنان محدودتر باقی می‌مانند، مقدار در جداول ۶ و ۱۰ قابل مشاهده است. این تفاوت به ساختار الگوریتم متروپلیس-هستینگز بازمی‌گردد؛ در این الگوریتم، مقدار تولید شده برای پارامترهای مدل ایزوترم تحت یک فرایند غربالگری و پذیرش مبتنی بر معیارهای اعتبارسنجی قرار می‌گیرند. این فرایند کنترلی به‌طور مؤثری از پذیرش داده‌های غیر معتبر جلوگیری کرده و به تولید بازه‌های اطمینان دقیق‌تر منجر می‌شود.

بازه‌های اعتبار بیزی مشابه حدود اطمینان در آمار کلاسیک هستند، اما تفاوتی اساسی دارند. در آمار کلاسیک، حدود اطمینان معمولاً یک بازه حول یک برآورد تک مقداری (مثل میانگین یا مد) است که نشان‌دهنده احتمال برآورد صحیح در یک سطح مشخص (مثلاً ۹۵ درصد) است. اما در روش بیزی، یک بازه یا دامنه از مقدار ممکن برای پارامتر ارائه می‌شود که این بازه‌ها بر اساس توزیع پسین محاسبه می‌شوند و به ما می‌گویند که کدام مقدار برای پارامتر مورد نظر، با توجه به داده‌ها و مدل، محتمل‌تر هستند.

گسترده‌گی این بازه‌ها (یعنی فاصله بین حد پایین و بالا) نشان‌دهنده میزان عدم قطعیت در برآورد پارامتر است. هرچه این بازه گسترده‌تر باشد، به این معنا است که عدم قطعیت بیشتری در مورد پارامتر وجود دارد و احتمال برآورد دقیق‌تر پارامتر کاهش می‌یابد. در جدول ۶، بازه‌های اعتبار بیزی برای پارامترهای مختلف ارائه شده‌اند تا این عدم قطعیت‌ها برای هر پارامتر به‌طور واضح نشان داده شوند.

در تحلیل نتایج مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فرنلیچ با الگوریتم متروپلیس-هستینگز، RMSE به‌عنوان معیاری برای ارزیابی دقت پیش‌بینی‌ها محاسبه و هیستوگرام‌های مربوط به خطای ترسیم شده است. مقدار RMSE حاصل از مقدار قطعی برای هر پارامتر که در جدول ۲ ارائه شده بود. میانگین و مد RMSE حاصل از الگوریتم متروپلیس-هستینگز، برای هر دما و ایزوترم در جدول ۷ محاسبه شده است.

به‌طور کلی، مقدار RMSE برای ایزوترم لانگمیر در تمامی دماها کمتر از ایزوترم فرنلیچ است که نشان می‌دهد مدل لانگمیر در پیش‌بینی پارامترها دقت بالاتری نسبت به مدل فرنلیچ دارد. مقایسه مقدار مد و میانگین برای هر پارامتر نشان می‌دهد که در بسیاری از موارد، مقدار مد RMSE مدل احتمالاتی حتی از مقدار RMSE مدل قطعی نیز کمتر است. این می‌تواند نشانه این باشد که روش MCMC به‌خوبی توزیع پسین پارامترها را مدل‌سازی کرده و احتمالاً به برآوردهای بهتری از پارامترها دست یافته است. میانگین توزیع خطا در دمای ۳۲۳ کلونین در مدل فرنلیچ ۲/۳۸ برابر مدل لانگمیر است. شکل ۸ هیستوگرام فراوانی خطای RMSE برای ایزوترم‌های (a) لانگمیر و (b) فرنلیچ در دمای ۳۲۳ کلونین را نشان می‌دهد.



جدول ۶- بازه اعتبار بیزی ایزوترم‌ها با الگوریتم متروپلیس- هستینگز

Table 6. Bayesian validity interval of isotherms with the Metropolis-Hastings algorithm

Temperature (K)		305		313		323		333	
		Bayesian confidence interval							
		Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound
Langmuir	K_L	0.0128	0.0215	0.0234	0.0403	0.0292	0.0423	0.0309	0.0469
	Q	488.695	615.37	432.776	521.14	432.589	492.154	442.149	507.840
Freundlich	K_F	27.444	40.383	42.130	60.565	47.436	66.696	53.752	75.766
	1/n	0.451	0.545	0.379	0.465	0.362	0.444	0.341	0.425

جدول ۷- مشخصه‌های آماری توزیع RMSE ایزوترم لانگمیر و فرندلیچ در دماهای مختلف بر اساس نتایج الگوریتم متروپلیس- هستینگز

Table 7. Statistical characteristics of the RMSE distribution of Langmuir and Freundlich isotherms at different temperatures based on the results of the Metropolis-Hastings algorithm

Temperature	305		313		323		333	
	Mean	Mode	Mean	Mode	Mean	Mode	Mean	Mode
Langmuir	20.40	15.54	11.37	8.90	9.81	7.70	12.62	10.40
Freundlich	29.778	23.911	24.028	19.553	23.362	18.934	27.259	22.027

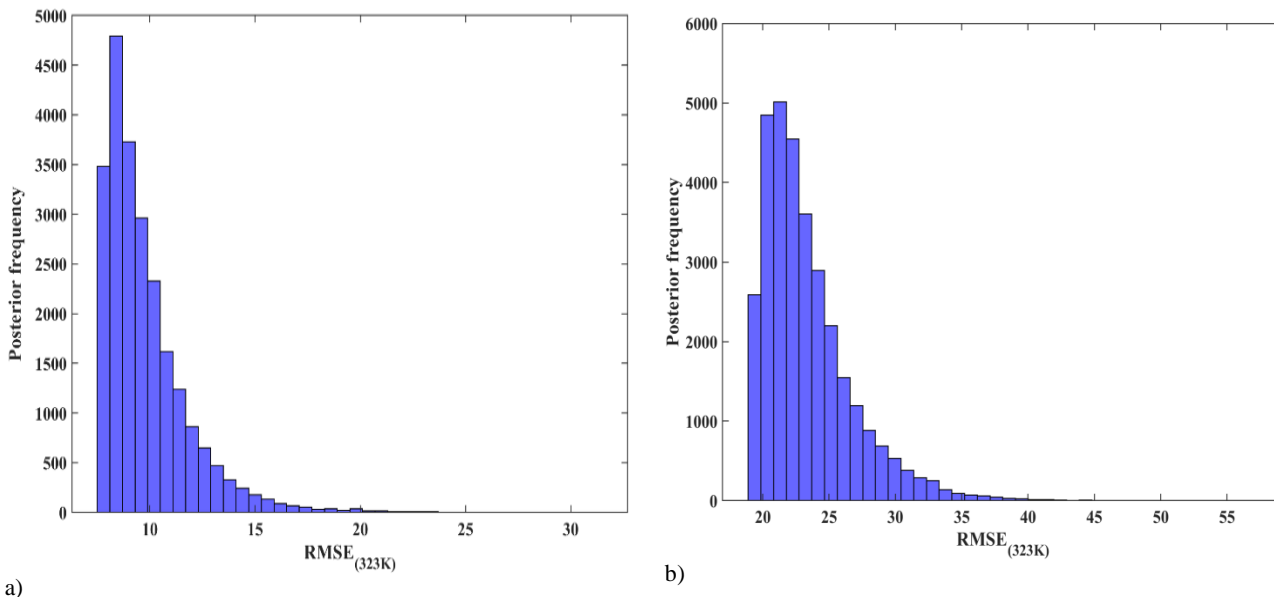


Fig. 8. RMSE error frequency histogram for the parameters of the isotherms a) Langmuir and b) Freundlich at a temperature of 323 K

شکل ۸- هیستوگرام فراوانی خطای RMSE برای پارامترهای ایزوترم (a) لانگمیر و (b) فرندلیچ در دمای ۳۲۳ کلوین



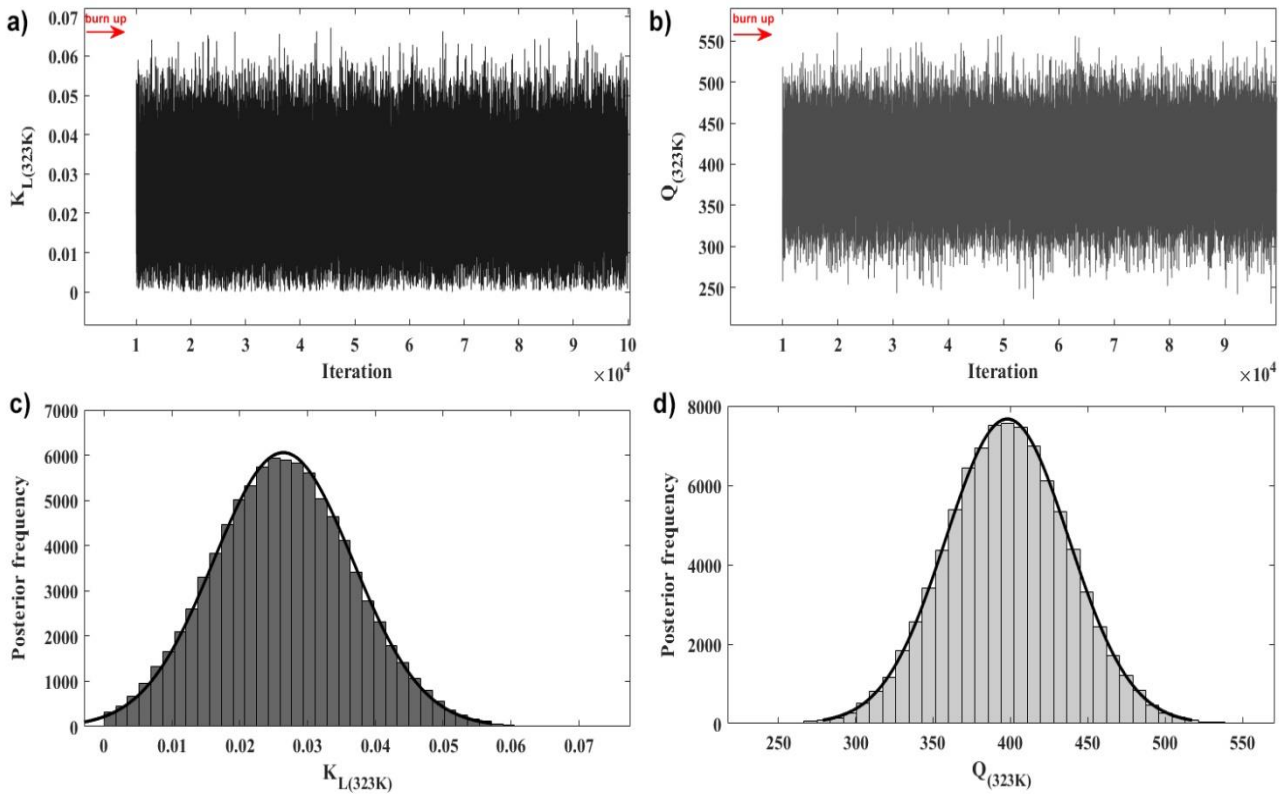


Fig. 9. Trace Plot of (a) K_L , (b) Q and the frequency histogram of the marginal posterior distribution of (c) K_L and (d) Q with the Gibbs algorithm

شکل ۹- Trace Plot (a) K_L , (b) Q , هیستوگرام فراوانی توزیع پسین حاشیه‌ای (c) K_L و (d) Q با الگوریتم گیبس

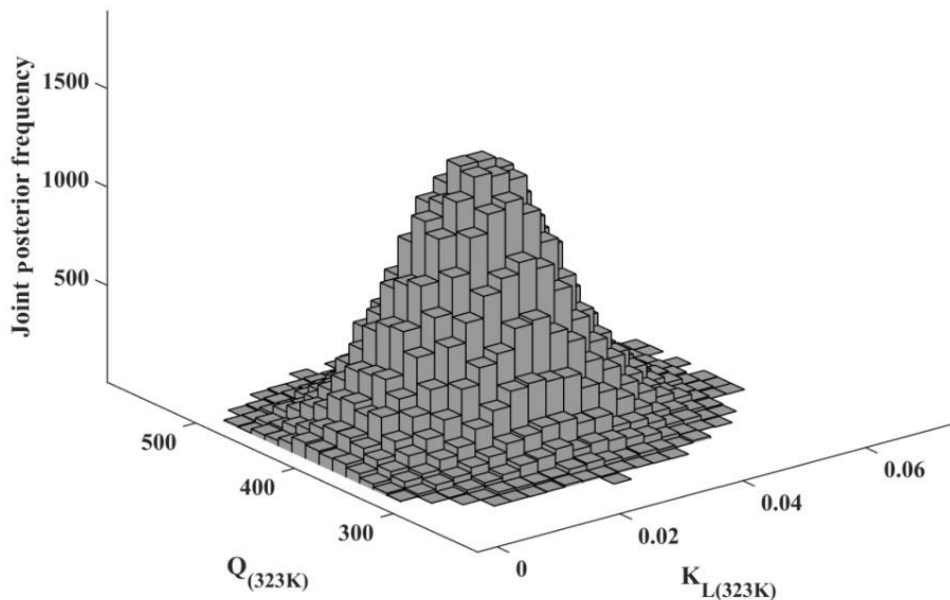


Fig. 10. Histogram of the joint posterior of K_L and Q with the Gibbs algorithm

شکل ۱۰- هیستوگرام پسین هم‌زمان K_L و Q با الگوریتم گیبس



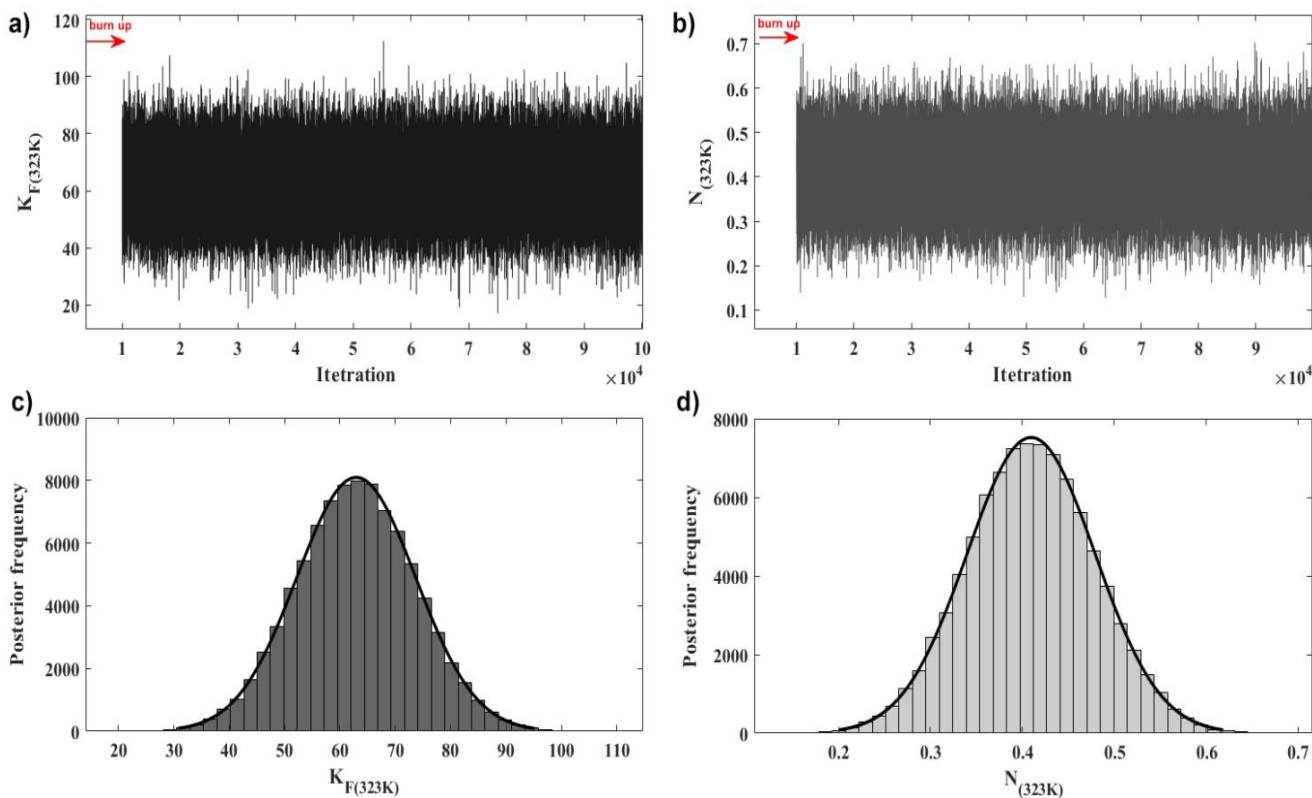


Fig. 11. Trace Plot of (a) k_F , (b) $1/n$, frequency histogram of marginal posterior distribution of (c) k_F and (d) $1/n$ with Gibbs algorithm

شکل ۱۱- Trace Plot (a) k_F , (b) $1/n$, هیستوگرام فراوانی توزیع پسین حاشیه‌ای (c) k_F و (d) $1/n$ با الگوریتم گیبس

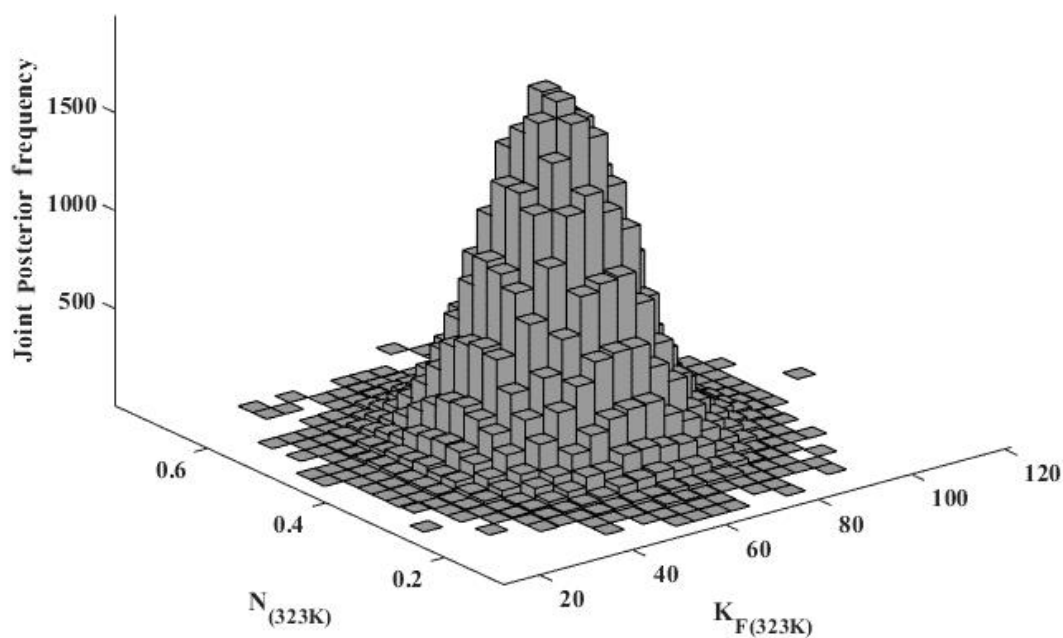


Fig. 12. Histogram of the joint posterior of K_F and N

شکل ۱۲- هیستوگرام پسین هم‌زمان K_F و N



جدول ۸- مشخصه‌های آماری توزیع پسین پارامترهای ایزوترم لانگمیر گیبس

Table 8. Statistical characteristics of the posterior distribution of Langmuir-Gibbs isotherm parameters

T	Mean		Standard deviation		Median		Mode		Skewness	
	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q	K_L	Q
305	0.0132	580.067	0.0039	57.927	0.0132	580.205	0.013	580.13	0.0171	0.004
313	0.0388	560.430	0.0151	55.949	0.0387	560.485	0.038	560.45	0.1071	-0.009
323	0.0278	417.895	0.0108	41.759	0.0276	417.940	0.027	417.91	0.1027	0.014
333	0.0309	457.359	0.0092	45.586	0.0308	457.503	0.03	457.43	0.0264	-0.012

جدول ۹- مشخصه‌های آماری توزیع پسین پارامتر K_F ایزوترم فرندلیچ گیبسTable 9. Statistical characteristics of the posterior distribution of the K_F parameter of the Freundlich-Gibbs isotherm

T	Mean		Standard deviation		Median		Mode		Skewness	
	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n	K_F	1/n
305	38.036	0.507	6.436	0.086	38.033	0.507	38.1	0.5	0.007	-0.014
313	55.945	0.432	9.511	0.073	55.956	0.432	56.07	0.42	0.008	0.006
323	62.941	0.410	10.732	0.070	62.931	0.410	62.36	0.41	0.005	0.005
333	70.797	0.392	12.038	0.066	70.798	0.392	70.07	0.4	0.007	-0.003

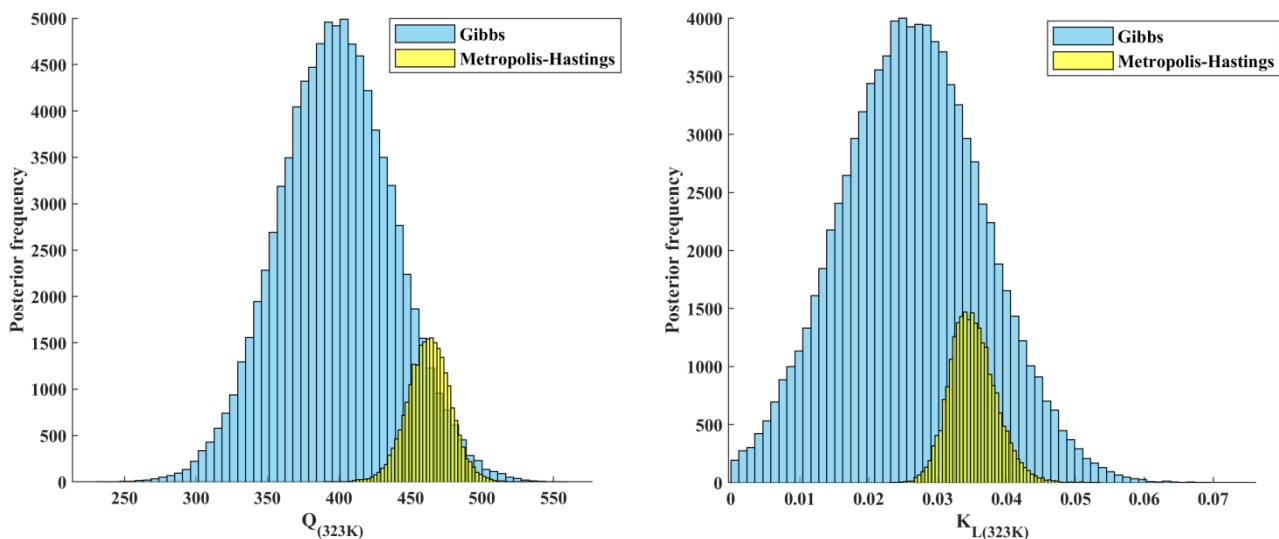


Fig. 13. Histogram resulting from the Metropolis-Hastings and Gibbs algorithms for the Langmuir isotherm at 323 K

شکل ۱۳- هیستوگرام حاصل از الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس برای ایزوترم لانگمیر در دمای ۳۲۳ کلوین



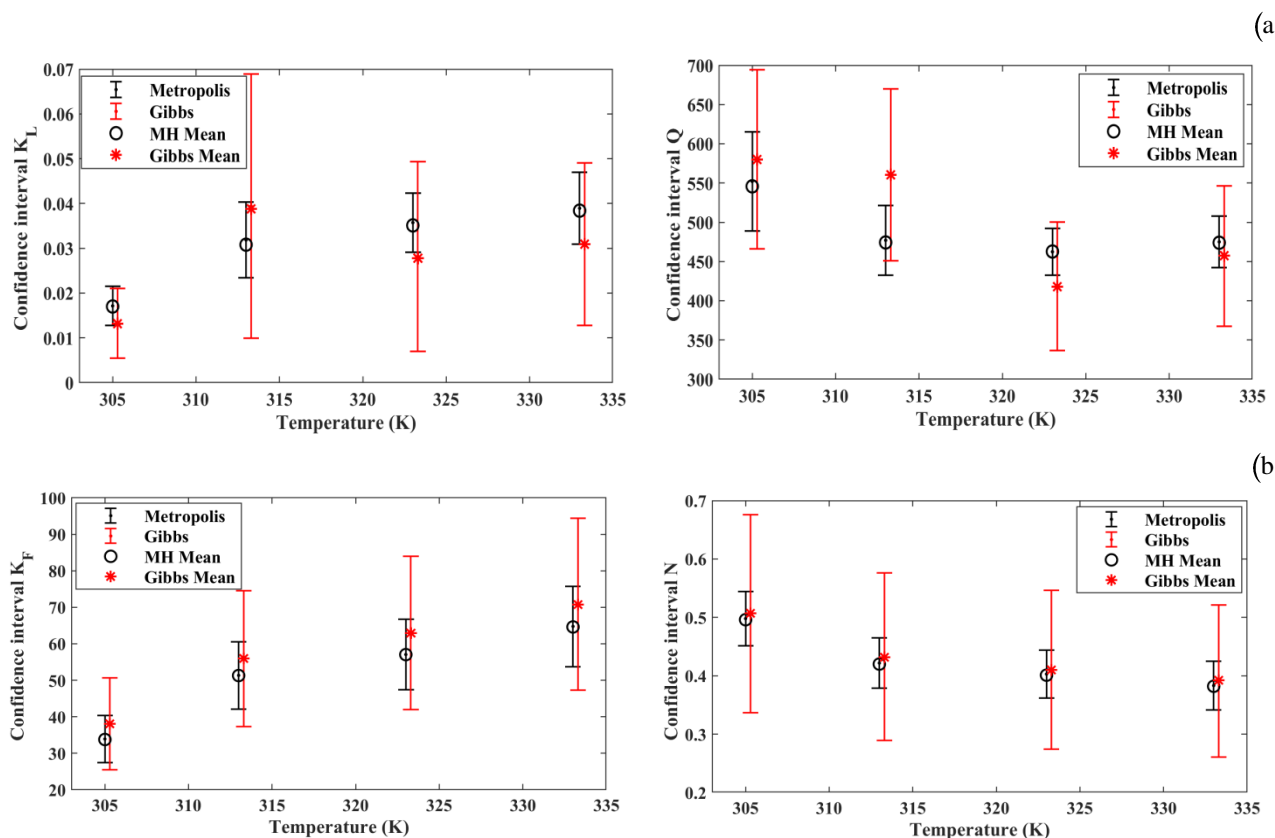


Fig. 14. Confidence intervals obtained from the Metropolis-Hastings and Gibbs algorithms at all four temperatures studied, a) Langmuir isotherm and b) Freundlich isotherm

شکل ۱۴- بازه‌های اطمینان حاصل از الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس در هر چهار دمای مورد بررسی، (a) ایزوترم لانگمیر و (b) ایزوترم فرندلیج

جدول ۱۰- بازه اطمینان بیزی ایزوترم‌ها با الگوریتم گیبس

Table 10. Bayesian confidence interval of isotherms with Gibbs algorithm

Temperature (K)		305		313		323		333	
		Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound	Lower bound	Upper bound
Langmuir	K_L	0.0055	0.0210	0.0099	0.0689	0.0070	0.0493	0.0128	0.0491
	Q	466.356	694.20	450.967	670.10	336.561	500.214	367.383	546.123
Freundlich	K_F	25.443	50.697	37.366	74.556	42.016	84.023	47.308	94.423
	$1/n$	0.337	0.676	0.289	0.576	0.274	0.546	0.261	0.521

تا ۵۰ درصد باشد. این محدوده بهینه به دلیل توازن بین داشتن پذیرش بیش از حد (که منجر به کند شدن هم‌گرایی) و پذیرش کمتر است (Gelman et al., 2013). نرخ پذیرش نشان می‌دهد که در الگوریتم متروپلیس-هستینگز چند درصد از نمونه‌های پیشنهادی را پذیرفته است. نرخ پذیرش برای ایزوترم لانگمیر و فرندلیج در

۳-۳- تحلیل هم‌گرایی

برای تحلیل هم‌گرایی و کارایی الگوریتم دو مفهوم بررسی می‌شود: ۳-۳-۱- نرخ پذیرش^۱: نرخ پذیرش برای الگوریتم متروپلیس-هستینگز در شبیه‌سازی مونت‌کارلو به‌طور معمول باید در حدود ۲۰

¹ Acceptance Rate



محاسبه می‌شود، به این معنا که میانگین مقدار از ابتدا تا نقطه n محاسبه می‌شود. در شکل ۱۵-a میانگین تجمعی برای پارامتر K_L با الگوریتم متروپلیس-هستینگز و شکل ۱۵-b با الگوریتم گیبس نمایش داده شده است. برای هر دو ایزوترم لانگمیر و فرنلچ، میانگین تجمعی تمامی پارامترها به مقدار ثابتی هم‌گرا شده‌اند.

برای ارزیابی کمی هم‌گرایی زنجیره‌ها، میانگین تغییرات نهایی میانگین تجمعی که عبارت است از متوسط اختلاف میان میانگین تجمعی در ۵۰۰۰۰ نمونه انتهایی و مقدار نهایی میانگین تجمعی (میانگین تجمعی در داده ۹۰،۰۰۰ ام)، محاسبه می‌شود. مقدار کوچک نشان‌دهنده هم‌گرایی بهتر و پایداری بیشتر زنجیره‌ها هستند. در جدول ۱۱ مقدار میانگین تغییرات نهایی میانگین تجمعی برای زنجیره‌های ایزوترم‌های لانگمیر و فرنلچ در دمای ۳۲۳ کلوین را نشان می‌دهند که این زنجیره‌ها در انتهای فرایند نمونه‌گیری به پایداری قابل‌قبولی دست یافته‌اند. با این حال، مقایسه میانگین تغییرات نهایی میانگین تجمعی در الگوریتم متروپلیس-هستینگز و گیبس نشان می‌دهد که هم‌گرایی در متروپلیس-هستینگز کندتر رخ می‌دهد. این موضوع می‌تواند ناشی از پذیرش کمتر نمونه‌ها و حرکت آهسته‌تر زنجیره در فضای نمونه‌گیری باشد.

دمای ۳۲۳ به ترتیب برابر ۰/۲۷ و ۰/۳۳ حاصل شد که مقدار مناسبی بود و نشان‌دهنده این است که تابع توزیع پیشنهادی مناسب بوده و نمونه‌برداری به خوبی انجام شده است.

۳-۲- معیارهای بررسی هم‌گرایی

میانگین تجمعی^۱: میانگین تجمعی ابزار مؤثری برای ارزیابی ثبات و هم‌گرایی زنجیره‌های مارکوف است. زمانی که شکل میانگین تجمعی به یک مقدار ثابت نزدیک شود و نوسانات آن کاهش یابد، می‌توان نتیجه گرفت که زنجیره به هم‌گرایی رسیده است. این رفتار نشان‌دهنده آن است که زنجیره به توزیع پایدار خود دست یافته است و نمونه‌ها دیگر تحت تأثیر شرایط اولیه نیستند. میانگین تجمعی به صورت معادله ۱۴ تعریف می‌شود

$$X_i \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} = \bar{X}_n \quad (14)$$

که در آن

X_i مقدار داده‌ها در هر نقطه i ، n تعداد نمونه‌ها و \bar{X}_n میانگین تجمعی تا نقطه n است. در واقع، میانگین تجمعی به‌طور پیوسته

¹ Cumulative Mean

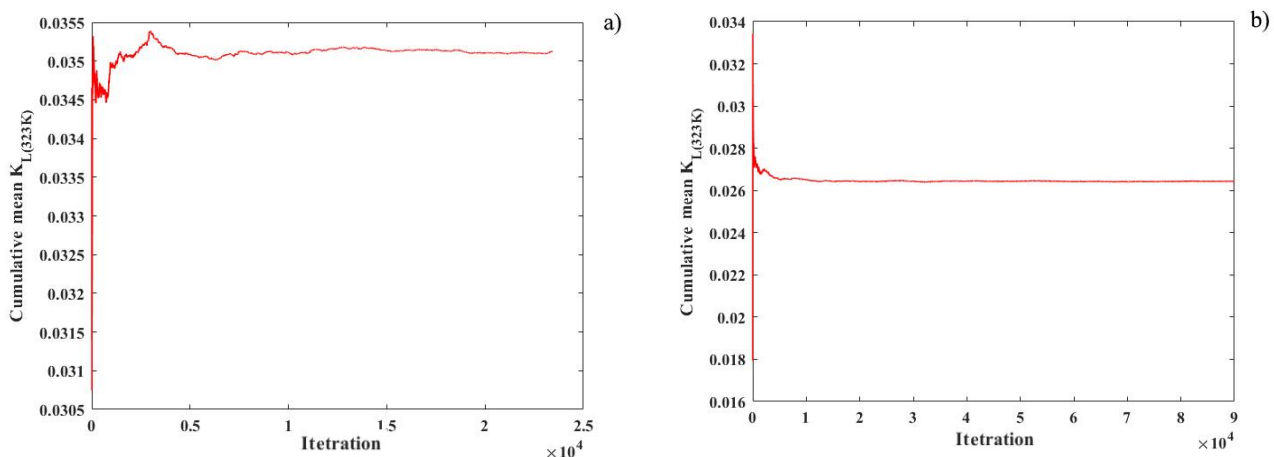


Fig. 15. Cumulative average for the Langmuir isotherm parameter at 323°C calculated with the a) Metropolis-Hastings and b) Gibbs algorithm

شکل ۱۵- میانگین تجمعی برای پارامتر ایزوترم لانگمیر در دمای ۳۲۳ که با (a) الگوریتم متروپلیس-هستینگز و (b) گیبس



جدول ۱۱- میانگین تغییرات نهایی میانگین تجمعی

Table 11. Average final changes in cumulative average

Algorithm	K_L	Q	K_F	1/n
Metropolis- Hastings	8.87E-06	0.08339	0.037993	0.000171
Gibbs	5.44E-06	0.0086854	0.006046	2.6E-05

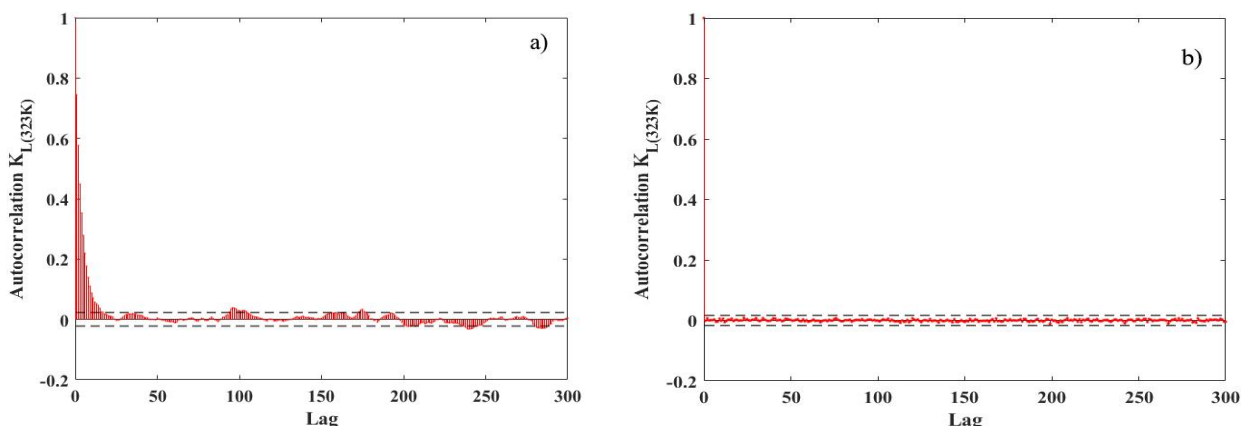


Fig. 16. Autocorrelation of Langmuir isotherm parameter at 323°C with a) Metropolis-Hastings and b) Gibbs algorithm

شکل ۱۶ - خود هم‌بستگی پارامتر ایزوترم لانگمیر در دمای ۳۲۳ با (a) الگوریتم متروپلیس- هستینگز و (b) گیبس

تعریف می‌شود (Dunn, 2014)

$$\rho_k = \frac{\sum_{i=1}^{n-k} (\bar{X} - X_i)(\bar{X} - X_{i+k})}{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2} \quad (15)$$

که در آن

ρ_k خود هم‌بستگی در تأخیر k مقدار داده‌ها و \bar{X} میانگین n تعداد کل داده‌ها است. به‌طور معمول، خود هم‌بستگی برای تأخیرهای کوچک (مثلاً $k=1$) بالا است و با افزایش k خود هم‌بستگی کاهش می‌یابد.

معمولاً برای بررسی خود هم‌بستگی، از شکل خود هم‌بستگی استفاده می‌شود که در آن خود هم‌بستگی برای تأخیرهای مختلف ترسیم می‌شود. شکل ۱۶ خود هم‌بستگی برای پارامتر K_L نمایش داده شده است. (a) با الگوریتم متروپلیس- هستینگز است که نشان می‌دهد تا تأخیر ۳۰ام خود هم‌بستگی زیاد بوده و بعد از آن به تدریج کم می‌شود تا در ۳۰۰ تأخیر مورد بررسی در محدوده اطمینان قرار می‌گیرد. در شکل گیبس این خود هم‌بستگی سریع‌تر رخ می‌دهد.

این دو معیار به پژوهشگر کمک می‌کنند تا اطمینان حاصل کنند که زنجیره‌ها به درستی به توزیع پایدار هم‌گرا شده‌اند و نتایج

خود هم‌بستگی^۱: خود هم‌بستگی معیاری است که نشان می‌دهد تا چه حد مقدار نمونه‌ها در زنجیره مارکوف به یکدیگر وابسته هستند. در روش‌های MCMC، وقتی که زنجیره مارکوف به هم‌گرایی نرسیده باشد، داده‌های تولیدی به‌طور خودکار وابسته به یکدیگر هستند و این وابستگی به‌صورت خود هم‌بستگی مثبت نمایان می‌شود. هنگامی که زنجیره به هم‌گرایی می‌رسد، خود هم‌بستگی باید به‌طور قابل توجهی کاهش یابد. در صورتی که نمونه‌ها به شدت با یکدیگر هم‌بسته باشند (یعنی خود هم‌بستگی بالایی داشته باشند)، به معنای کند بودن حرکت زنجیره به سمت توزیع پایدار است و نیاز به نمونه‌گیری‌های بیشتر است تا بتوان به برآوردهای دقیق‌تری از پارامترها رسید. با کاهش خود هم‌بستگی در طول زمان، می‌توان نتیجه گرفت که زنجیره به توزیع هدف هم‌گرا شده است و نمونه‌ها بیشتر مستقل از یکدیگر هستند. برای ارزیابی هم‌گرایی، معمولاً خود هم‌بستگی‌های جزئی در تأخیرهای (lag) مختلف بررسی می‌شوند. اگر خود هم‌بستگی در تأخیرهای طولانی‌تر به صفر نزدیک شود، نشانگر هم‌گرایی زنجیره به توزیع هدف است. خود هم‌بستگی برای یک سری از داده‌ها، به‌صورت معادله ۱۵

¹ Autocorrelation



(مقایسه شکل ۴ و ۱۰) که نشان‌دهنده دقت و ثبات مدل‌های به‌کاررفته است. تأیید این نیز در مقدار مد RMSE مشاهده شد که از مقدار میانگین کمتر بودند. به عبارت دیگر آن مقدار پارامتری که خطا به ازای آنها محاسبه می‌شود و حداقل است، فراوانی بیشتر و در نتیجه در هیستوگرام هم‌زمان در قله قرار دارند.

با بررسی پارامترهای ایزوترم‌ها در تمامی دماها، مشاهده می‌شود که الگوریتم متروپلیس-هستینگز بازه‌های اطمینان باریک‌تر و مقارن‌تری در اکثر موارد ارائه داده است. ثبات عملکرد متروپلیس-هستینگز در دماهای مختلف بیشتر بوده و تخمین‌های دقیق‌تری دارد. در مقابل، الگوریتم گیبس گاهی بازه‌های وسیع‌تری تولید کرده است که نشان‌دهنده عدم دقت کافی آن است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که الگوریتم متروپلیس-هستینگز عملکرد بهتری نسبت به گیبس برای تمامی ایزوترم‌ها و دماهای مورد بررسی داشته است.

با توجه به نتایج تحلیل هم‌گرایی معیار خودهم‌بستگی، نمونه‌گیری گیبس سریع‌تر به توزیع هدف هم‌گرا شده است. در حالی که الگوریتم متروپلیس-هستینگز به دلیل نیاز به محاسبه توزیع پیشنهادی، سرعت هم‌گرایی کمتری دارد. سرعت اجرای الگوریتم متروپلیس ۵/۸ برابر الگوریتم گیبس است. بررسی‌ها نشان دادند که به‌طور کلی، ایزوترم لانگمیر (با الگوریتم متروپلیس-هستینگز) بهترین عملکرد را در بین ایزوترم‌ها دارد. با این حال، در مدل‌های پیچیده‌تر، در شرایطی که سرعت محاسبات اهمیت زیادی داشته باشد، الگوریتم گیبس می‌تواند انتخاب مناسب‌تری باشد.

استفاده از جاذب‌های مختلف برای حذف آلاینده‌ها، چالش‌های زیادی را در صنایع تصفیه آب به همراه دارد. این مدل‌ها به‌طور دقیق‌تری می‌توانند روند جذب و ظرفیت جاذب‌ها را پیش‌بینی کرده و به بهینه‌سازی فرایندهای تصفیه کمک کنند. به‌کارگیری این نتایج در طراحی سیستم‌های تصفیه پیشرفته می‌تواند باعث کاهش تأثیرات زیست‌محیطی و بهبود سلامت عمومی شود، زیرا حذف مؤثر آلاینده‌ها از منابع آب به‌ویژه در مناطق صنعتی می‌تواند تهدیدات زیست‌محیطی و بهداشتی را کاهش دهد.

پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های آینده مدل‌های پیچیده‌تری که شامل متغیرهای بیشتر و محاسبات سنگین‌تری (مانند مدل‌های جریان آب زیرزمینی شناسایی منابع آلاینده) هستند، به همراه الگوریتم‌های پیشرفته‌تر بررسی شوند. همچنین، استفاده از داده‌های

نمونه‌گیری قابل اطمینان است یا نمونه‌های به دست آمده نماینده خوبی از توزیع هدف هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، واسنجی پارامترهای دو ایزوترم فرندلیچ و لانگمیر به دو روش قطعی و احتمالاتی بررسی شد. در روش قطعی، با استفاده از حل معکوس، مقدار بهینه پارامترهای این ایزوترم‌ها برای داده‌های نمونه جذب مالاشیت سبز توسط کربن فعال در چهار دمای مختلف محاسبه شد. در ادامه به منظور واسنجی احتمالاتی پارامترها از رویکرد بیزی با بهره‌گیری از روش مونت‌کارلو زنجیره ماکوف و الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس استفاده شد.

بر اساس مقدار محاسبه شده برای معیار RMSE، مدل لانگمیر در مقایسه با مدل فرندلیچ در تمام دماها عملکرد بهتری نشان داده است. در دمای ۳۱۳ کلون اختلاف میانگین خطا ۹/۳۷ واحد و در دمای ۳۳۳ کلون این اختلاف به ۱۴/۶۳ واحد رسید.

شکل‌های Trace Plot الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس تفاوت‌های معناداری را در نحوه نمونه‌برداری و هم‌گرایی نشان می‌دهند. الگوریتم گیبس معمولاً الگوی حرکت منظم‌تر و سرعت هم‌گرایی بیشتری دارد که در شکل به صورت تراکم بیشتر نقاط حول مقدار هدف دیده می‌شود. در حالی که متروپلیس-هستینگز به دلیل ساختار توزیع پیشنهادی و احتمال رد برخی نمونه‌ها، نوسانات بیشتری دارد و زمان بیشتری برای رسیدن به هم‌گرایی نیاز دارد. گیبس فضای احتمالی را با روش مستقیم‌تر پوشش می‌دهد، اما در متروپلیس-هستینگز، پرش‌های بزرگ‌تر و حرکت گسترده‌تر زنجیره‌ها قابل مشاهده است. این تفاوت‌ها بازتاب‌دهنده کارایی بالاتر گیبس در مواجهه با مدل‌هایی با پارامترهای بیشتر است، در حالی که متروپلیس-هستینگز کارایی بیشتری در نمونه‌برداری از توزیع‌های پیچیده‌تر دارد.

هیستوگرام توزیع پسین حاصل از الگوریتم‌های متروپلیس-هستینگز و گیبس نشان می‌دهد که الگوریتم متروپلیس-هستینگز به دلیل رد بیشتر نمونه‌ها در طی فرایند نمونه‌برداری، تعداد نمونه‌های پذیرفته شده کمتری تولید کرده و پراکندگی محدودتری دارد. هیستوگرام توزیع پسین هم‌زمان نیز نشان‌دهنده این مورد است و همچنین نشان می‌دهد در فضای ۳ بعدی، توزیع‌های حاصل از الگوریتم متروپلیس-هستینگز، قله‌های واضح‌تر و متراکم‌تر دارد



۵-قدردانی

نویسندگان، از تمام افرادی که در روند این پژوهش همراهی کردند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنند.

آزمایشگاهی واقعی و شرایط میدانی می‌تواند به ارزیابی دقت و کاربردپذیری مدل‌ها در دنیای واقعی کمک کند و در بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی و محیط‌زیستی مؤثر باشد.

References

- Ades, A. and Lu, G., 2003. Correlations between parameters in risk models: estimation and propagation of uncertainty by Markov Chain Monte Carlo. *Risk Analysis: an International Journal*, 23, 1165-1172. <https://doi.org/10.1111/j.0272-4332.2003.00386.x>.
- Ait-El-Fquih, B., Giovannelli, J. F., Paul, N., Girard, A. and Hoteit, I., 2020. Parametric Bayesian estimation of point-like pollution sources of groundwater layers. *Signal Processing*, 168, 107339. <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2019.107339>.
- Ayub, R., Messier, K. P., Serre, M. L. and Mahinthakumar, K., 2019. Non-point source evaluation of groundwater nitrate contamination from agriculture under geologic uncertainty. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 33, 939-956. <https://doi.org/10.1007/s00477-019-01669-z>.
- Bolstad, W. M. and Curran, J. M., 2017. *Introduction to Bayesian Statistics*, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118593165>.
- Boulangé, J., Watanabe, H. and Akai, S., 2017. A Markov Chain Monte Carlo technique for parameter estimation and inference in pesticide fate and transport modeling. *Ecological Modelling*, 360, 270-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2017.07.011>.
- Der Kiureghian, A. and Ditlevsen, O., 2009. Aleatory or epistemic? Does it matter? *Structural Safety*, 31, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.strusafe.2008.06.020>
- Donovan, T. M. and Mickey, R. M., 2019. *Bayesian Statistics for Beginners: a Step-by-Step Approach*, Oxford University Press. 419 pages. [Link].
- Dunn, P. F., 2014. *Measurement and Data Analysis for Engineering and Science*. 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b16918>.
- Fetter, C. W., Boving, T. and Creamer, D., 2017. *Contaminant Hydrogeology*, 3rd Edition. Long Grove, IL, Waveland Press. 647 pages. [Link].
- Gelman, A., Carlin, J. B., Stern, H. S. and Rubin, D. B., 2013. *Bayesian Data Analysis*, 3rd Edition. Chapman and Hall/CRC. New York. <https://doi.org/10.1201/b16018>.
- Gurses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Acikyildiz, M. and Yalcin, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 310-314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.004>.
- Hassan, A. E., Bekhit, H. M. and Chapman, J. B., 2009. Using Markov Chain Monte Carlo to quantify parameter uncertainty and its effect on predictions of a groundwater flow model. *Environmental Modelling and Software*, 24, 749-763. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2008.11.002>.
- Ho, Y. S., Chiu, W. T., Hsu, C. S. and Huang, C. T., 2004. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*, 73, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.008>.
- Ho, Y. S., Porter, J. F. and McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141, 1-33. <https://doi.org/10.1023/A:1021304828010>.



- Jiang, X., Ma, R., Wang, Y., Gu, W., Lu, W. and Na, J., 2021. Two-stage surrogate model-assisted Bayesian framework for groundwater contaminant source identification. *Journal of Hydrology*, 594, 125955. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.125955>.
- Kaipio, J. and Somersalo, E., 2006. *Statistical and Computational Inverse Problems*, Springer Science and Business Media. New York, NY. <https://doi.org/10.1007/b138659>.
- Kumar, K. V., 2006. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 197-202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.018>.
- Loaiciga, H. A., Leipnik, R. B., Marifio, M. A. and Hudak, P. F., 1993. Stochastic groundwater flow analysis in the presence of trends in heterogeneous hydraulic conductivity fields. *Mathematical Geology*, 25, 161-176. <https://doi.org/10.1007/BF00893271>.
- Michalak, A. M. and Kitanidis, P. K., 2003. A method for enforcing parameter nonnegativity in Bayesian inverse problems with an application to contaminant source identification. *Water Resources Research*, 39, 1033. <https://doi.org/10.1029/2002WR001480>.
- Pan, Y., Zeng, X., Xu, H., Sun, Y., Wang, D. and Wu, J., 2020. Assessing human health risk of groundwater DNAPL contamination by quantifying the model structure uncertainty. *Journal of Hydrology*, 584, 124690. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124690>.
- Vrugt, J. A. and Ter Braak, C. J. F., 2011. DREAM_(D): an adaptive Markov Chain Monte Carlo simulation algorithm to solve discrete, noncontinuous, and combinatorial posterior parameter estimation problems. *Hydrology and Earth System Sciences*, 15, 3701-3713. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3701-2011>.
- Wong, Y. C. Szeto, Y. S., Cheung, W. H. and Mckay, G., 2003. Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan. *Langmuir*, 19, 7888-7894. <https://doi.org/10.1021/la030064y>.
- Wu, L., Ji, W. and Abourizk, S. M., 2020. Bayesian Inference with Markov Chain Monte Carlo-based numerical approach for input model updating. *Journal of Computing in Civil Engineering*, 34. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CP.1943-5487.0000862](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CP.1943-5487.0000862).
- Zheng, C. and Bennett, G. D., 2002. *Applied Contaminant Transport Modeling*, 2nd Edition. Wiley-Interscience New York. 656 pages. [Link].
- Zhou, J., Su, X. and Cui, G., 2018. An adaptive Kriging surrogate method for efficient joint estimation of hydraulic and biochemical parameters in reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 216, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.08.005>.

