

Andrzej HOLICZER

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ ELEKTRYCZNY

Pomiary mikrosteżeń jonów chlorkowych w roztworach wodnych z użyciem nieliniowego algorytmu estymacji stanu

Mgr inż. Andrzej HOLICZER

Od 2004 roku asystent na Wydziale Elektrycznym Politechniki Białostockiej. Główny nurt rozwoju naukowego jest ukierunkowany na cyfrowe przetwarzanie sygnałów. Posiadane umiejętności z zakresu elektroniki aplikacyjnej umożliwiły stworzenie licznych implementacji algorytmów do rzeczywistych systemów pomiarowych. Aktualnie posiada otwarty przewód doktorski oraz jest autorem kilkunastu artykułów opublikowanych głównie w pismach zagranicznych.



e-mail: a.holiczer@pb.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono metodę pomiaru mikrosteżeń jonów chlorkowych w roztworach wodnych. Zaproponowano nową metodę detekcji punktu końcowego miareczkowania kulometrycznego przy użyciu nieliniowego estymatora stanu. W tym celu opracowano uproszczony model dynamiczny procesu wyjściowego elektrod detekcyjnych oraz ulepszono algorytm detekcji punktu przebiecia krzywej miareczkowania. Uzyskane rezultaty badań potwierdzają skuteczność zastosowanej metody, zwłaszcza przy pomiarach niskich steżeń, względem ogólnie stosowanej metody komparacyjnej.

Słowa kluczowe: kulometria, mikrosteżenia jonów chlorkowych, estymacja nieliniowa, krzepki algorytm.

Measurements of chloride ion microconcentration in water solutions with use of the nonlinear state estimation algorithm

Abstract

The paper deals with problems of chloride ion microconcentration measurements. It extends the previously made achievements [1, 5, 8] and proposes a nonlinear solution for more precise measurements. There are various chloride ion measurement methods, the most common of which is the potentiometric one using ion-selective electrodes (ISE). The other, much simpler and cheaper, is amperostatic coulometric titration with current source supplied detection electrodes (Figs. 1 and 2). It is based mainly on the Faraday principles (1) and Nernst equation. The main problem connected with chloride ion concentration measurement, is accurate determination of the titration end-point. The METHODS presented in [1] are not efficient for low measurement ranges, since the unknown titration process initial conditions affect the measurement result. That is why a nonlinear state estimation algorithm (Fig. 5) is proposed. Due to complex titration curve equations (2) some simplifications have been made (4). The proposed algorithm is capable of detecting unknown signals, so even a simplified system model should be sufficient. The proposed second derivative estimator combined with the titration curve intersection point detection algorithm makes it possible to take measurements with better repeatability and lower detection limit compared with methods presented in [1]. The further research should be aimed at the algorithm optimisation and implementation to a real measurement system in order to construct and realise a prototype of the chloride ion concentration meter.

Keywords: coulometry, chloride ion microconcentration, nonlinear estimation, robust algorithm.

1. Wstęp

Potrzeba pomiaru steżeń jonów chlorkowych w roztworach wodnych znajduje swoje podłoże w wielu dziedzinach nauki. W przemyśle, z uwagi na częstotliwość występowania tegoż jonu, jest on w większości procesów wysoce niepożądany i dlatego istnieje potrzeba monitorowania jego steżenia. Sztańdarowym przykładem powyższego przypadku jest woda pracująca w obiegu elektrowni,

gdzie od jej czystości zależy żywotność turbiny. Również przemysł budowlany stawia pewne wymagania konstrukcjom żelbetowym pod względem granicznego steżenia jonu chlorkowego, którego nadmiar może być przyczyną korozji zbrojenia. W medycynie zaś steżenie chlorków oraz jonu sodowego w pocie niemowlęcia może służyć wczesnej diagnozie mukowiscydozy.

Pomiary mikrosteżeń substancji w roztworach wodnych są związane z potrzebą eliminacji zakłóceń zarówno o charakterze stochastycznym, jak i deterministycznym. Oprócz szumu pomiarowego towarzyszącego niemalże każdej próbie zamiany wielkości mierzonej na wielkość elektryczną mogą występować również addytywne sygnały wpływające o nieznanym charakterze.

Istnieje liczna grupa metod pomiarowych umożliwiających określenie steżenia jonu chlorkowego w roztworze wodnym. Najbardziej rozpowszechnioną jest metoda potencjometryczna z użyciem elektrody jonoselektywnej (ISE). Dolna granica zakresu pomiarowego elektrod do pomiaru steżenia (aktywności) jonu chlorkowego wynosi 50 $\mu\text{mol Cl}^-/\text{l}$ (1,8 ppm) [7]. Łatwiejsze w obsłudze i zdecydowanie tańsze w eksploatacji pod względem konstrukcyjnym jak i eksploatacyjnym są przyrządy pomiarowe funkcjonujące w oparciu o metodę amperometrycznego miareczkowania kulometrycznego.

W [1] i [8] wskazano potrzebę zastosowania metody detekcji punktu końcowego miareczkowania kulometrycznego opartej na poszukiwaniu maksimum pierwszej pochodnej przebiegu czasowego na wyjściu czujnika pomiarowego lub poszukiwaniu punktu zerowego drugiej pochodnej tego przebiegu. Celem niniejszego artykułu jest próba wykorzystania nieliniowego estymatora stanu do oceny przebiegu zmienności krzywej miareczkowania kulometrycznego, a co za tym idzie dokładniejszego wyznaczenia punktu końcowego. Korzystając z rzeczywistych danych pomiarowych zostanie dokonana symulacyjna weryfikacja opracowanego algorytmu oraz przeprowadzone badania mające na celu potwierdzenie lepszych właściwości metrologicznych modelu miernika wyposażonego w nieliniowy estymator.

2. Podstawy metody kulometrycznej

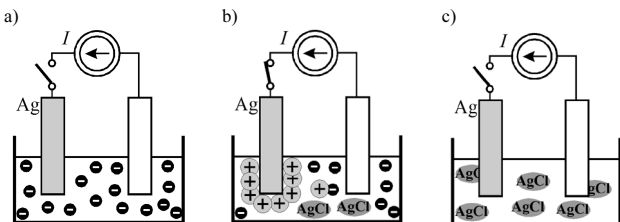
Celem niniejszych rozważań jest przybliżenie zjawisk fizykochemicznych wykorzystywanych w kulometrii do wyznaczania steżenia wybranego jonu w roztworze wodnym. Podstawą wszystkich metod kulometrycznych są prawa elektrolizy Faradaya, który ujął zależności między ilością substancji wydzielonych na elektrodach w trakcie procesu elektrolizy, a wielkością ładunku przepływającego przez układ, w postaci dwóch praw elektrolizy [2], [3]. Ogólnie można je zapisać w postaci jednego równania:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}, \quad (1)$$

gdzie: m – masa substancji wydzielonej na elektrodzie, M – masa atomowa, cząsteczkowa lub jonowa wydzielonej substancji, z – liczba elektronów biorących udział w reakcji elementarnej (wartościowość), Q – ładunek elementarny zużyty na wydzielenie substancji na elektrodzie.

Metody kulometryczne polegają zatem na pomiarze ładunku elektrycznego, który przepływając przez roztwór elektrolitu powoduje przebieg reakcji chemicznej. Wykorzystuje się głównie do przeprowadzenia miareczkowania kulometrycznego, w którym elektrolitycznie generowany odczynnik reaguje z substancją oznaczaną [2, 3]. Spośród kulometrycznych metod określania steżenia jonów chlorkowych, najbardziej rozpowszechniona jest metoda amperostaticzna (z wymuszeniem prądowym elektrod generacyj-

nych), występująca w postaci tzw. miareczkowania kulometrycznego. Istotą pomiaru stężenia jonów chlorkowych metodą kulometryczną jest reakcja chemiczna zachodząca pomiędzy anionami chlorkowymi a generowanymi elektrolitycznie kationami srebrnymi (rys. 1a) [1].

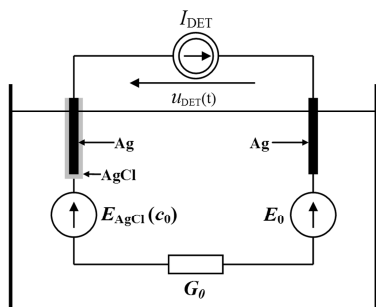


Rys. 1. Kolejne etapy procesu miareczkowania kulometrycznego anionów chlorkowych za pomocą kationów srebrnych (a – początek miareczkowania, b – stan pośredni, c – koniec miareczkowania) [1]

Fig. 1. Successive stages of chloride anion coulometric titration using silver cations (a – titration beginning, b – intermediate stage, c – end of titration) [1]

W trakcie przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit pomiarowy na powierzchni anody powstają kationy srebrne Ag^+ (rys. 1b). Kationy te przechodzą do elektrolitu tworząc z jonami Cl^- trudno rozpuszczalny chlorek srebrny $AgCl$. W rezultacie, w trakcie procesu, zmniejsza się liczba jonów chlorkowych, znajdujących się w miareczkowanym roztworze. W punkcie końcowym miareczkowania (rys. 1c) w roztworze miareczkowanym nie ma już jonów chlorkowych, lecz pojawia się nadmiar jonów srebrnych, co jest wykrywane przez układ detekcji punktu końcowego (nieprzedstawiony na rysunku). Początkowe stężenie jonów chlorkowych znajdujących się w badanej próbce można obliczyć na podstawie praw elektrolizy Faradaya, znając stechiometrię reakcji będącej podstawą miareczkowania oraz ilość ładunku, jaki przepłynął przez badany roztwór w trakcie pomiaru [1].

Głównym problemem, który towarzyszy pomiarowi stężenia jonu chlorkowego metodą kulometryczną jest prawidłowe i jednoznaczne wykrycie punktu końcowego miareczkowania. W wyniku prac oraz licznych analiz przeprowadzonych w [1] opracowano układ oraz kryterium detekcji tegoż punktu oparte o porównaniu napięcia na elektrodach detekcyjnych $u_{DET}(t)$ (rys. 2 i 3) z doświadczalnie określoną, stałą wartością napięcia komparacji. Ponadto w [1] wykazano, iż najbardziej optymalną metodą detekcji punktu końcowego jest detekcja punktu przegięcia krzywej miareczkowania przy prądowym zasilaniu elektrod detekcyjnych. Schemat takiego układu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat zastępczy układu elektrod detekcyjnych zasilanych ze źródła prądowego [1]

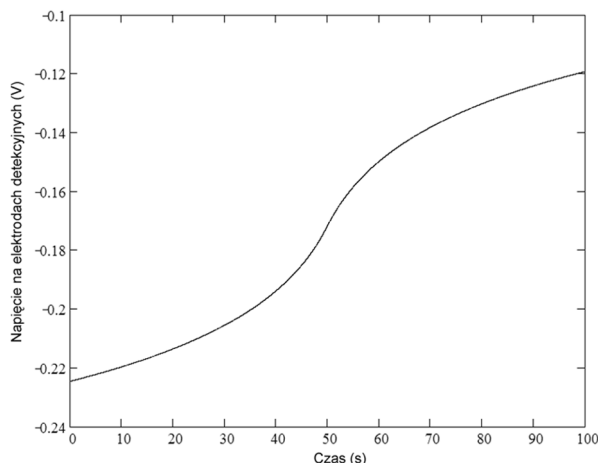
Fig. 2. Equivalent scheme of detection electrodes with current source supply [1]

Kinetyka procesu miareczkowania z zastosowaniem powyższego układu detekcyjnego może zostać zapisana w postaci [1]:

$$u_{DET}(t) = \left[E_0 + \frac{I_{DET}}{G_0} - \frac{R \cdot T}{F \cdot \log(e)} \cdot \left(-\log \left[\frac{V_e \cdot \sqrt{K_{SO}(T, J)} + c \cdot V_p - \frac{I_{GEN}}{F} \cdot t}{V_e + V_p} \right] \right) \cdot \left[1(t) - 1(t - t_{K_{SO}}) \right] + \left(-\log \left[\frac{(V_e + V_p) \cdot K_{SO}(T, J)}{(V_e + V_p) \cdot \sqrt{K_{SO}(T, J)} + \frac{I_{GEN}}{F} \cdot (t - t_{K_{SO}})} \right] \right) \cdot 1(t - t_{K_{SO}}) \right] \quad (2)$$

gdzie: $K_{SO} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ($T = 298 \text{ K}$) – iloczyn rozpuszczalności, $I_{GEN} = 9,648 \text{ mA}$ – natężenie prądu generacyjnego, $I_{DET} = 5 \text{ }\mu\text{A}$ – natężenie prądu detekcyjnego, $V_e = 50 \text{ ml}$ – objętość elektrolitu, $V_p = 5 \text{ ml}$ – objętość próbki, $c = 1 \text{ mmol/l}$ – stężenie jonu chlorkowego, $G_0 = 200 \text{ mS}$ – przewodność roztworu, $E_0 = 200 \text{ mV}$ – siła elektromotoryczna elektrody odniesienia, $T = 298 \text{ K}$ – temperatura roztworu.

Prezentację graficzną przebiegu zależności (2) przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Przebieg czasowy krzywej miareczkowania kulometrycznego

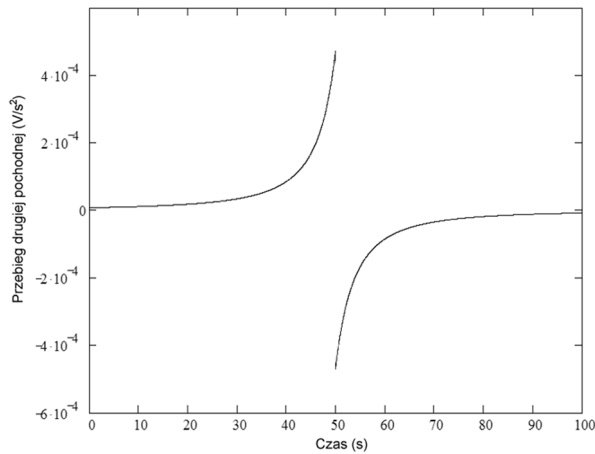
Fig. 3. Coulometric titration curve

Jak wspomniano wcześniej (pkt 1) istnieje możliwość wyznaczenia końcowego punktu miareczkowania poprzez wyznaczenie wartości zerowej (punktu nieciągłości) drugiej pochodnej przebiegu czasowego określonego równaniem (2). Analityczny zapis drugiej pochodnej przedstawia równanie (3), a prezentację graficzną rys. 4.

$$\frac{d^2}{dt^2} u_{DET}(t) = \frac{R \cdot T \cdot I_{GEN}^2}{F^3} \left\{ \frac{1(t) - 1\left(t - \frac{c \cdot V_p \cdot F}{I_{GEN}}\right)}{(V_e + V_p) \sqrt{K_{SO}} + c \cdot V_p - \frac{I_{GEN}}{F} \cdot t} + \frac{1\left(t - \frac{c \cdot V_p \cdot F}{I_{GEN}}\right)}{(V_e + V_p) \sqrt{K_{SO}} + \frac{I_{GEN}}{F} \left(t - \frac{c \cdot V_p \cdot F}{I_{GEN}}\right)} \right\} \quad (3)$$

Nieciągłość drugiej pochodnej przebiegu miareczkowania (rys. 4) wynika z samego modelu zjawiska (2), do którego opisu użyto funkcji skokowej Heaviside'a. Z uwagi na to, iż wzory opisujące samą krzywą miareczkowania, jak i jej drugą pochodną są dosyć

skomplikowane oraz nieciągłość drugiej pochodnej zdecydowano się podjąć próbę uproszczenia zaproponowanego w [1] modelu.



Rys. 4. Przebieg czasowy drugiej pochodnej krzywej miareczkowania kulometrycznego

Fig. 4. Second derivative of coulometric titration curve

Zwracając uwagę na charakter krzywej miareczkowania (rys. 3) wokół punktu jej przebiegu można zauważyć, iż istnieje możliwość jej aproksymacji za pomocą wielomianu stopnia trzeciego. W tym celu dokonano serii rejestracji przebiegów miareczkowania w układzie, jak na rys. 2. Przy zachowaniu warunków opisanych równaniem (2), za pomocą procedury estymacji nieliniowej ustalono współczynniki wielomianu trzeciego stopnia w przedziale czasowym $t \in [40 \text{ s}, 60 \text{ s}]$. Błąd średniokwadratowy tak otrzymanej estymaty (liczony jako odchylenie standardowe reszt odniesione do pełnego zakresu napięć na wyjściu przetwornika) wyniósł zaledwie 0,33%, zatem był on na tyle mały, iż można stwierdzić, iż stosowanie tak przyjętego przybliżenia do dalszych badań może dać w efekcie końcowym pozytywne rezultaty.

Należy znaleźć skuteczną metodę estymacji drugiej pochodnej przebiegu czasowego krzywej miareczkowania pochodzącego z układu detektora z prądowym zasilaniem elektrod. Metoda detekcji powinna być odporna na występujące w przebiegu szumy i anomalie pomiarowe oraz nieznanne wymuszenia wynikające z uproszczeń przyjętego modelu. Należy zatem opracować estymator stanu spełniający wyżej wymienione kryteria.

3. Model dynamiczny procesu

Równanie kinetyczne procesu miareczkowania (2) ze względu na swoją złożoność zostało uproszczone do modelu dynamicznego opisanego za pomocą wielomianu stopnia trzeciego. Z uwagi na to, iż proponowany w dalszej części artykułu algorytm będzie miał charakter dyskretny model obiektu może zostać zapisany zgodnie z następującym równaniem:

$$x(k+1) = \begin{bmatrix} 1 & T_d & \frac{T_d^2}{2} & \frac{T_d^3}{6} \\ 0 & 1 & T_d & \frac{T_d^2}{2} \\ 0 & 0 & 1 & T_d \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} x(k) + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} u(k) + w(k+1) \quad (4)$$

gdzie: $x(k)$ – wektor stanu, $u(k)$ – nieznaną funkcją, $w(k+1)$ – szum własny obiektu o macierzy kowariancyjnej $Q(k+1)$.

Równanie obserwacji natomiast będzie miało postać:

$$y(k) = [1 \ 0 \ 0 \ 0]x(k) + \gamma(k)v(k) \quad (5)$$

gdzie: $\gamma(k)$ – zmienna modelująca zakłócenie anomalne występujące w nieznaną chwilę czasu, $v(k)$ – szum pomiarowy o wariancji $R(k)$.

Kilku słów uwagi wymaga określenie macierzy kowariancyjnych szumów własnych obiektu $Q(k)$ oraz pomiarowych $R(k)$. O ile wariancja szumu pomiarowego powinna zostać szacowana przed każdym pomiarem na podstawie wstępnej analizy sygnału pochodzącego z czujnika, o tyle szumy własne zostaną przyjęte apriorycznie. Po przeprowadzeniu serii eksperymentów wstępnych oszacowano poszczególne elementy macierzy (6).

$$Q(k) = \begin{bmatrix} 10^{-6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Opisana w powyższy sposób macierz wynika z określonych założeń; przyjęto, iż zarówno pierwsza, jak i trzecia pochodna sygnału wejściowego będą miały charakter deterministyczny. Natomiast zarówno na estymatę sygnału wejściowego, jak i jego drugą pochodną służącą do detekcji punktu przebiegu będą miały wpływ sygnały o charakterze stochastycznym.

4. Estymator stanu

Proponowany w niniejszym artykule estymator stanu był już prezentowany w [4, 5]. Został on z powodzeniem zastosowany w dynamicznych procesach pomiarowych zachodzących w fotometrze płomieniowym [6], dlatego zdecydowano się podjąć próbę wykorzystania jego właściwości również na polu elektrochemii. Równanie estymacji stanu może zostać zapisane jako:

$$\hat{x}(k+1/k+1) = \Phi(k+1, k)\hat{x}(k/k) + p(1|k)K'(k)z(k) \quad (6)$$

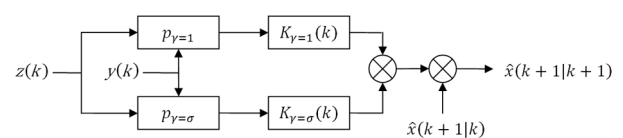
gdzie: $\hat{x}(k/k)$ – estymata wektora stanu, $\Phi(k+1, k)$ – macierz przejścia, $p(1|k)$ – prawdopodobieństwo znajdowania się kanału pomiaru w stanie normalnym, $K'(k)$ – macierz wzmocnień, $z(k)$ – proces innowacyjny.

Prawdopodobieństwo braku anomalii $p(1|k)$ jest kalkulowane na z wykorzystaniem łańcuchów Markowa:

$$p(1|k) = p_{1\sigma}P(\gamma(k-1) = \sigma | Y_1^{k-1}) + p_{11}P(\gamma(k-1) = 1 | Y_1^{k-1}) \quad (7)$$

gdzie: $p_{1\sigma}$, p_{11} – aprioryczne prawdopodobieństwa przejść łańcucha Markowa ze stanu anomalous do normalnego ($\sigma \rightarrow 1$) oraz normalnego do normalnego ($1 \rightarrow 1$), $P(\gamma(k-1))$ – rozkłady gęstości prawdopodobieństwa kanału pomiarowego.

Graficzna reprezentacja nieliniowej estymacji stanu z wykorzystaniem równań (6) oraz (7) została przedstawiona na rys. 5.



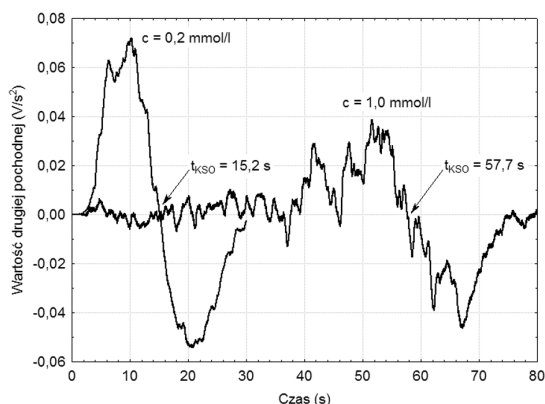
Rys. 5. Schemat blokowy nieliniowego estymatora stanu
Fig. 5. Block diagram of the nonlinear state estimator

Przedstawiony estymator został zrealizowany w środowisku programistycznym MATLAB. Jako sygnał wejściowy $y(k)$ przyjęto zarejestrowane wcześniej serie krzywych miareczkowania dla różnych stężeń jonu chlorkowego.

5. Badania symulacyjne

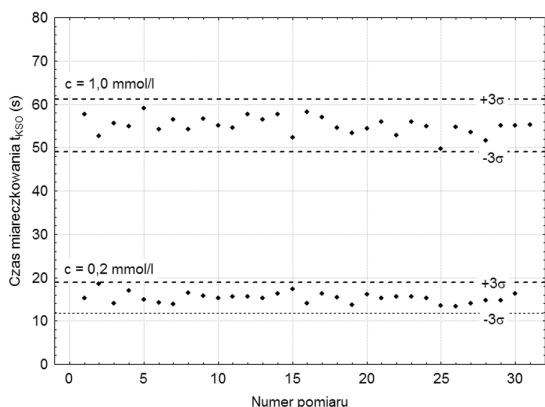
Celem badań symulacyjnych jest potwierdzenie poprawności działania zaproponowanego algorytmu, a co za tym idzie również weryfikacja modelu. Wykonano dwie serie po 30 pomiarów każda, w których po cyklu przygotowania elektrolitu podstawowego dodano 5 ml roztworu jonu chlorkowego o stężeniu $c = 0,2$ mmol/l i $1,0$ mmol/l.

Jak wspomniano wcześniej dotychczas stosowana metoda detekcji punktu końcowego miareczkowania opierała się na komparacji sygnału wyjściowego detektora ze stałą, przyjętą a priori wartością, która była wyznaczana na podstawie badań [1]. Metoda ta sprawdzała się jedynie w przypadku większych stężeń jonów chlorkowych wówczas gdy napięcie na wyjściu detektora w chwili $t = 0$ było niezależne od czynników zewnętrznych. Problem pojawił się w momencie, gdy rozpoczęto badania w zakresie mniejszych stężeń, gdy napięcie początkowe krzywej miareczkowania nie było stałe i zmieniało się w zależności od nieznanymi czynników zewnętrznych [1]. Dlatego w przypadku niskich stężeń bardziej poprawną zdaje się być metoda bezpośredniej detekcji punktu przegięcia krzywej miareczkowania. Na rys. 6 przedstawiono estymatę drugiej pochodnej wykonaną za pomocą proponowanego algorytmu.



Rys. 6. Estymaty drugich pochodnych krzywych miareczkowania kulometrycznego

Fig. 6. Second derivative estimates of coulometric titration curves



Rys. 7. Badania powtarzalności i progu wykrywalności

Fig. 7. Repeatability and detection limit tests

Detekcja punktu końcowego miareczkowania odbywa się w przedziale czasu pomiędzy osiąganymi przez krzywe wartościami maksymalnymi i minimalnymi na zasadzie znalezienia wartości równej lub w przybliżeniu równej 0. Posiadając opracowany algorytm estymacji drugiej pochodnej oraz detekcji jej przejścia przez wartość 0 wykonano serię symulacji korzystając z danych uzyskanych w wyniku przeprowadzonych eksperymentów. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 7.

W celu weryfikacji otrzymanych rezultatów badań dokonano ich porównania z innymi sposobami detekcji: metodą komparacyjną oraz estymacji drugiej pochodnej z wykorzystaniem tradycyjnego filtru Kalmana. Wyniki porównania przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Wyniki badań progu wykrywalności oraz powtarzalności dla różnych metod detekcji punktu końcowego miareczkowania

Tab. 1. Detection limit and repeatability test results for various titration end-point detection methods

Metoda	Próg wykrywalności	Współczynnik zmienności
Komparacyjna	80,7 $\mu\text{mol/l}$	3,78 %
Estymacyjna (filtr Kalmana)	85,5 $\mu\text{mol/l}$	3,95 %
Estymacyjna (filtr nieliniowy)	70,6 $\mu\text{mol/l}$	3,73 %

Współczynnik zmienności jest określany jako stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej. W większości przyrządów pomiarowych dobrej klasy nie powinien on przekraczać 1 %. Stąd może nasuwać się wniosek, iż w przyszłości należy przeprowadzić zmiany konstrukcyjne przetwornika pomiarowego, gdyż zastosowanie zaawansowanych metod przetwarzania sygnałów tylko nieznacznie polepsza właściwości metrologiczne miernika.

6. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano model systemu pomiarowego umożliwiającego pomiary mikrosteżeń jonu chlorkowego w roztworach wodnych. Zastosowana metoda estymacji nieliniowej polepszyła właściwości metrologiczne (próg wykrywalności) modelu miernika, a także spowodowała, iż punkt końcowy miareczkowania jest wyznaczany metodą definicyjną jako punkt przegięcia krzywej. Uzyskane rezultaty potwierdzają uniwersalność oraz poprawność działania opracowanego algorytmu. Dalsze prace należy prowadzić w kierunku ulepszenia wstępnie założonego modelu dynamicznego procesu miareczkowania oraz dokonać implementacji algorytmu do rzeczywistego systemu pomiarowego, aby możliwe było wykonanie prototypu miernika.

Praca została wykonana w Politechnice Białostockiej w ramach projektu S/WE/1/05, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

7. Literatura

- [1] Bajko B.: Pomiar mikrosteżeń jonów chlorkowych metodą miareczkowania kulometrycznego w zastosowaniu do badań w procesach przemysłowych. Rozprawa doktorska. Politechnika Białostocka, Białystok 2005.
- [2] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN, Warszawa 2008.
- [3] Kocjan R. (red.): Chemia analityczna. Analiza instrumentalna. PZWL, 2002.
- [4] Holiczer A.: Nonlinear estimation method used for disturbances suppression in measurement systems. EMD'2007 Białystok, September 19-21, 2007.
- [5] Holiczer A.: "Discrete Kalman filter used for disturbances elimination in chloride concentration measurement system". EMD'2008, Vilnius, September 25-26, 2008.
- [6] Holiczer W., Holiczer A.: Application of nonlinear estimation method in a flame photometer as the way to the metrological parameters enhancement. EMD'2007 Białystok, September 19-21, 2007.
- [7] Thermo Fisher Scientific: Chloride Ion Selective User Guide. 2009.
- [8] Holiczer W.: Kulometryczna metoda pomiaru stężenia jonu chlorkowego – optymalizacja systemu pomiarowego w aspekcie zmniejszenia progu wykrywalności. VIII Konferencja Naukowa COE 2004, Wrocław, 27–30. czerwca 2004 r.