

0.1 Erklärung der Igor Prozeduren

0.1.1 Allgemeines

Zum Verstehen der folgenden Anleitungen werden minimale Grundkenntnisse in IgorPro vorausgesetzt.

Mit der Prozedur <Prozedurenset_laden> werden sämtliche nötigen Makros in das Experiment geladen und ein benutzerfreundliches Menu unter "Macro" eingerichtet.

Fast alle IgorPro-Prozeduren benützen globale Variablen um die zuletzt benützten Eingaben - soweit sinnvoll - zu speichern. Implizit wird vorausgesetzt dass alle beteiligten Wellen gleich lang sind da die Punkte gemäss ihrem Index aus den Wellen extrahiert werden. Es werden fast ausschliesslich Makros - anstelle der wesentlich schnelleren Funktionen - verwendet. Globale Variablen werden nach dem alten System verwendet.

Insbesondere in den zwei Dutzend Prozedurseiten von <Impedance Utilities> sollte auf keinen Fall ein Window Macro einfach so per "Window Control" aktualisiert werden, da oft auch Prozeduraufrufe oder Zuweisungen enthalten sind, die dann eliminiert würden!

Fehler wegen <NumInList> rühren daher, dass die Prozedur früher eingebettet worden war; jetzt muss sie aus Wavemetrics Procedures:Utilities:StringUtilities geholt werden. Bei älteren IgorPro-Experimenten wird teilweise nach globalen Variablen verlangt, die erst in späteren Prozedurenversionen eingeführt wurden. In diesem Fall sind die Variablen manuell zu erzeugen ("variable /G Name" oder "string /G Name").

0.1.2 Laden von Dateien

Die Prozedur <ReadASCIIfile> dient zum Einlesen gebräuchlicher ASCII-Textformate aus unserem Labor. Sie enthält Filter für alle in der Gruppe gebrauchten ASCII-Spektroskopie-Spektrenformate können mehrere fortlaufend nummerierte Spektren aufs Mal geladen werden und entsprechend der Datenform (Absorption, Emission etc.) dargestellt werden. Alle eingelesenen Daten werden nach ihrer Ursprungsdatei benannt. Wenn die Ordnerstruktur nach dem Schema /Gerät/Datum/Datei aufgebaut ist, wird dies in einem Logfile festgehalten.

ACHTUNG: Die meisten weiteren Igor-Prozeduren für Spektren bauen auf den Konventionen dieser Prozedur auf (z.B. dass x-Wellen immer mit X, y-Wellen immer mit Y aufhören).

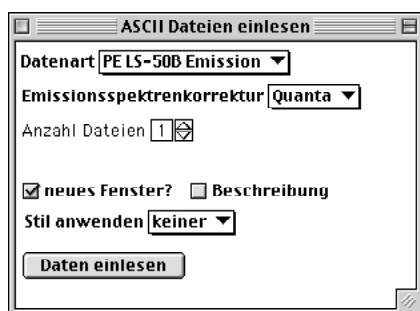


Fig. 0.1 Panel von ReadASCIIfiles

Mit einem Panel (Fig. 0.1) ist es möglich, eine sinnvolle Kontextselektivität zu erzeugen, aufbauend auf der Prozedur. So werden bei der Auswahl einer bestimmten Datenart auch nur die jeweils verfügbaren Option gezeigt oder auf sinnvolle Standardwerte gesetzt. Das Panel setzt nur auf <ReadASCIIFile> auf, das die Grundfunktionalitäten vorgibt.

Dateien im JCAMP-Format (vom Spekol 1100 via Aspect, Perkin Elmer Lamda 9 UV/VIS/NIR Spektrophotometer bei Siemens-Cerberus oder das JCAMP-OPUS vom Bruker Vector 33 FT-IR Spektrometer) werden mit der Prozedur <ReadJCAMPfile> gelesen. Für das Spekol-Format werden mittels der extrem nützlichen Funktion <ScanString> (analog scanf in C) aus dem Header die Tag-Informationen herausgelesen, so z.B. die Zeit, die in die Log_Zeit (String-Welle!) abgelegt wird. Die anderen JCAMP-Formate benutzen das <Load JCAMP-DX File> XOP von Wavemetrics.

0.1.3 Laden von Autolab-Dateien

Die Prozedur <ReadAutolabfiles> dient zum Einlesen der von der Autolab FRA oder GPES-Software generierten ASCII Dateien resp. Originaldaten.

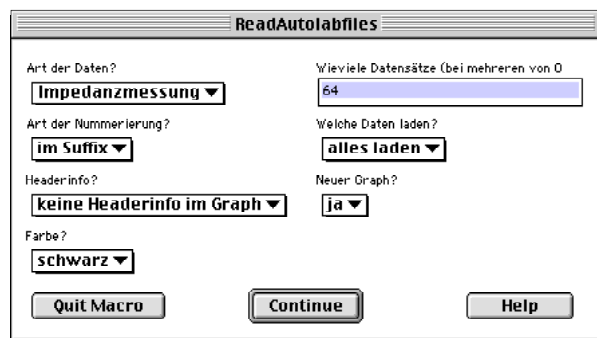


Fig. 0.2 Panel von ReadAutolabfiles

Die Option "Art der Daten" dient zum Unterscheiden zwischen den Daten "Impedanzmessung" (aus den .dfr-ASCII-Dateien konvertierte ASCII-Dateien), "Cyclische Voltammogramm" (exportierte ASCII-Datei) und "Chronoamperogramm" (Original-ASCII-Dateien). Die Herkunft der Daten sowie die Headerinformation werden in "Log_"-Wellen gespeichert, analog <ReadASCIIfile>. Im Falle einer "Impedanzmessung" wird in der Welle "Log_Zeit" die im Header enthaltene Anfangszeit des Impedanzspektrums abgelegt (Achtung: die so erhaltene Zeit ist systematisch um den Faktor 1.206 zu langsam).

Für die "Impedanzmessung" kann zwischen Numerierung "im Stamm" oder "im Suffix" unterschieden werden. Ersteres wird benutzt wenn einzelne Impedanzspektren fortlaufend numeriert sind (z.B. Imp1.p00, Imp2.p00 etc.), letzteres wenn die Spektren eines Time Scans exportiert werden (z.B. Imp1.p00, Imp1.p01 etc.). Beim Laden mehrerer Spektren wird vorausgesetzt, dass die Dateien mit der Nummer "0" bis "n-1" vorhanden sind, gleichgültig welche Datei der Serie im Finderdialo ausgewählt wurde.

Die Option "Welche Daten laden?" ermöglicht "alles laden" oder "keine Pot- und Curr-Welle laden" (d.h. das eingestellte/gemessene Potential oder Strom sowie die Zeit), damit diese Daten bei Nichtbedarf beim Laden weggelassen werden können. Beim Laden von Impedanzspektren werden

immer eine Impedanzwelle (Suffix "ZY") und eine Phasenwelle (Suffix "PY") aus Z' und Z" berechnet.

Die Auswahl "Farbe?" ist nur für cyclische Voltammogramme relevant und bestimmt die Grundfarbe, die sich mit fortlaufender Zahl der Segmente abschwächt.

Die geladenen Impedanzspektren können mit den <ImpedanceUtilities> weiterbearbeitet werden.

0.1.4 Bearbeiten von Impedanzspektren

Die IgorPro Prozedur <Impedance Utilities> entspricht einer vollausgewachsenen Impedanzspektroskopie-Software. In der Dissertation von Gilberto Weissmüller [Weissmüller, 1995#148] an der TU München aus dem Jahr 1995 fand sich ein Hinweis auf die Auswertung von Impedanzspektren mittels IgorPro. Eine Anfrage per e-mail an die zuständigen Professoren ergab eine Antwort von Klaus Adlkofer (Physik Department, Biophysik E22, Technische Universität München, James Franck Str.1, D-85747 Garching, Deutschland, Telefon (49) 89 289 12495, Fax +49 89 289 12469, e-mail: adlkofer@ph.tum.de) der für seine Diplomarbeit nachwies, dass die gleichen Prozeduren benützt. Klaus hatte die Prozedur <ImpSpec_Procedure.ipf> zusammen mit Beispieldaten <BeispielMess.txt> (im Probeexperiment <Test der ImpSpec_Procedure>) geschickt, Gilberto hatte später noch das Experiment <C Mess Ausw. V.3.7.> zugesandt.

Zum Laden müssen zuerst nach dem "quit compile" die Panel Makros "Nomenklatur" und "Modell" aufgerufen werden, um die globalen Variablen zu initialisieren, erst dann kann kompiliert werden.

Zu Beginn muss im Nomenklaturfenster (Fig. 0.3) die Nomenklaturdefinition gesetzt werden, da sämtliche weiteren Prozeduren auf dieser aufbauen. Wellen werden nach einem Schema Präfix + Stamm [+ Zeropad] + Nummer + Suffix benannt. Diese Nomenklatur sollte genug flexibel sein um sich auch an bereits vorhandene Daten anpassen zu können. Das Zeropad dient dazu, dass die fortlaufende Nummer immer die gleiche Anzahl Stellen hat (z.B. 2 wäre mit einem Zeropadding auf 3 Stellen "002") und somit die Wellennamen die gleiche Länge aufweisen und Numerierungen über mehrere Dateien hinweg möglich sind (siehe "NOx-Messung bei Siemens-Cerberus" on page 246). Wichtig ist die Bestätigung der Eingabe nicht zu vergessen, da sonst der alte Wert verwendet wird. Nach dem Laden der Daten aus sämtlichen Dateien kann das Zeropadding bei fortlaufender Nummerierung so gesetzt werden, dass alle Nummern abgedeckt werden. Bsp: Nach dem Laden der (vollen) Dateien Spektren0, Spektren1 bei Zeropadding = 3 sind die Impedanzspektren Spektren0000..1999 vorhanden. Mit der Wahl Stamm = "Spektren", Zeropadding = 4, kann nun durch die Wahl von Start und Endnummer bei den Funktionen wie "Umwandlung der Phasenwelle in Bogenmass", "Display data" oder "Fit alle" auf eine beliebige Teilmenge der Spektren zugegriffen werden.

Die Zentrale Schaltstelle der Prozedur ist das Hauptpanel (Fig. 0.4). Mit ihm werden die wesentlichen Funktionen ausgeführt, sämtliche weitere sind unter dem Menü "Impedanz-Spektroskopie" zu finden.

"Select Path" dient dazu den Ordner in dem die Daten sich befinden anzugeben, "Load data" ist zum Laden (via Dateiname im angegebenen Ordner oder - falls leer - via Dialog) von speziell konfigurierten Igor Text Dateien vorgesehen. Autolab-Dateien müssen mit <ReadAutolabfiles> eingelesen werden! Mit "Change Nomenklatur" wird ein neues Nomenklaturfenster hervorgerufen und die alten Parameter überschrieben!



Fig. 0.3 Nomenklatur-Panel

Das Beispiel ist für einen Impedanztimescan (Suffixnumerierung)

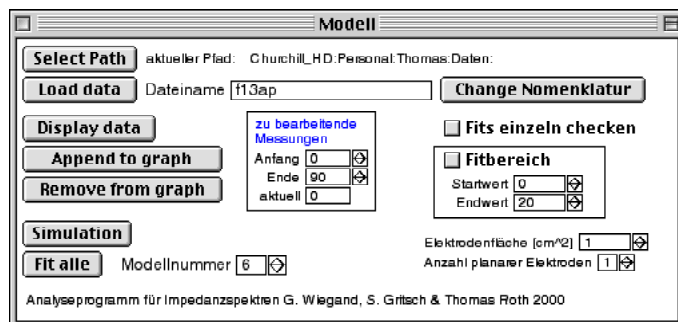


Fig. 0.4 Hauptpanel

In "zu bearbeitende Messungen" wird angezeigt, welche Spektren (mit den Nummern gemäss der Nomenklaturdefinition) aktuell bearbeitet werden. Dies gilt insbesondere für "Display data" (ein neuer Graph mit $\log(Z)$ und Phase gegen $\log(f)$ wird gezeigt), "Append to graph" (die ausgewählten Datensätze werden zu dem Graph hinzugefügt), "Remove from graph" (die ausgewählten Datensätze werden vom Graph entfernt), "Fit alle" (die ausgewählten Daten werden gefittet) und "Umwandlung der Phasenwellen in Bogenmass" vom Menü. "aktuell" gibt dabei den momentan ausgewählten Datensatz an, relevant nur für das Simulieren oder Fitten von einzelnen Spektren.

Die Elektrodenfläche und Anzahl Elektroden muss 1 sein, damit die absoluten Werte stimmen (eigentlich werden abgesehen von R_0 die Werte pro Anzahl Elektrode und pro Elektrodenfläche berechnet).

Nachdem die Daten geladen sind sollten sie mit "Display Data" visualisiert werden, damit Ausreisser mittels der Igor-Prozedur "AusreisserEntfernen" (Werte auf NaN setzen) für den Fit entfernt werden können.

Das Hauptwerkzeug für das Arbeiten ist das Simulations/Fitfenster (Fig. 0.5), welches durch den Knopf "Simulation" aufgerufen wird, anfangs leer.

Mit ihm werden einzelne Spektren dargestellt, simuliert und gefittet. Die drei Popupmenüs rechts oben dienen zum Auswählen der Wellen, die betrachtet werden sollen. "Daten #" gibt auf Basis der $F(\text{frequenz})$ -Welle an, welcher Datensatz momentan bearbeitet wird; entsprechend der Nummer und der Nomenklaturkonvention werden dann automatisch die P- und Z- Wellen ausgewählt (durch Modifikation der `<IntelligentWaveList(>-Funktionsparameter` kann dies auch modifiziert werden). Es kann aber auch durch die Eingabe einer Nummer direkt der entsprechende Datensatz dargestellt werden (falls dieser nicht existiert wird der nächst tiefere existierende gesucht). Hier und nur

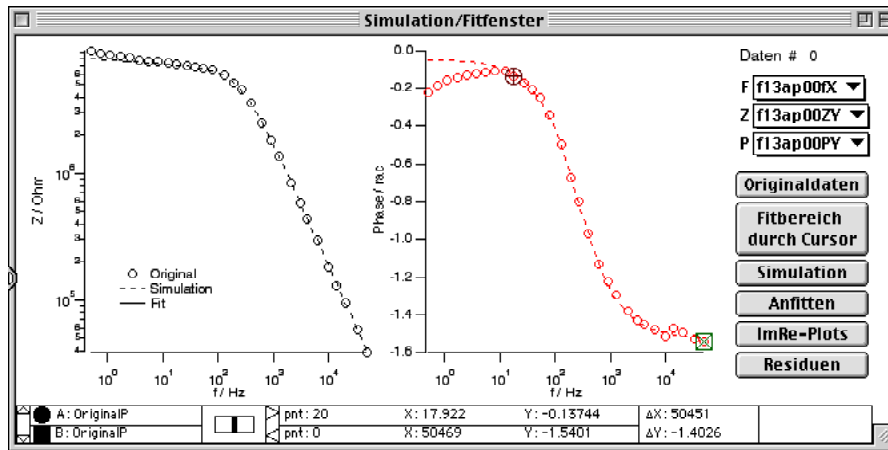


Fig. 0.5 Simulations/Fitfenster

hier in diesem Fenster ist auch die Verwendung des Wildcards "*" im Stamm, Suffix oder Präfix zur Auswahl der Wellen möglich.

Will man nur eine Schaltung (d.h. ohne Originaldaten) simulieren, so muss "Modus Nur-Simulation" aus dem Menü ausgewählt werden um die notwendigen Wellen zu erstellen.

Durch "Originaldaten" wird das so ausgewählten Spektrum ins Fenster kopiert und die Simulations- oder Fitwelle auf NaN gesetzt. Es ist wichtig, dass sämtliche Daten im Simulation/Fitfenster nur Kopien sind (Stamm "Original", "Simul" und "Fit"), d.h. es macht keinen Sinn hier z.B. Ausreisser zu entfernen. Spätestens hier sollte kontrolliert werden ob die Phase wirklich im Bogenmass ist.

Um die Daten zu simulieren oder fitten braucht es die Auswahl eines Modelles, die mittels der "Modellnummer" im Hauptpanel gewählt werden können. Bei der Auswahl wird in einem Fenster ein gezeichnetes Schaltbild gezeigt. Fig. 0.6 zeigt als Beispiel das Modellschaltbild mit der Nummer 6. Es können auch andere als die vordefinierten Schaltbilder erstellt werden in der Funktion `Fit_Modell(w,x)` sowie ein neues Fenstermakro gemäss der Fensterbenennungskonvention `Window Anzeige_Modell_n()` : Panel. Wichtig ist die Kohärenz mit der Koeffizientennummerierung, so dass bei einem Modellwechsel die Element mit gleicher Funktion stets die gleichen Koeffizienten zugewiesen bekommen.

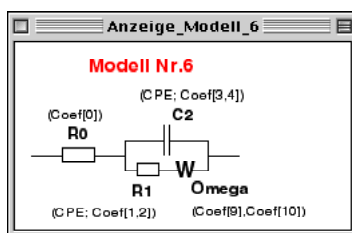


Fig. 0.6 Modellschaltbild

In der ebenfalls automatisch generierten Fitkoeffiziententabelle (Fig. 0.7) ist in der Welle "Elemente" die Beschreibung der Elemente gemäss dem Modellschaltbild (zur besseren Verständlichkeit, da die Pointnummer bereits die Koeffizientennummer angibt), in "Startwerte" die Werte für die Simulation sowie die Startwerte für den Fit (beim Fitten einer Serie Spektren werden die Startwerte nur für

den ersten Fit benützt, danach werden die Koeffizienten des vorangegangenen Fits benützt) und in "Coef" die effektiven Koeffizienten eines Fits gezeigt.

Point	Element	Startwerte	Coef	Maske
0	R0	0	0	0
1	R1	8.23034e+0	7.04231e+06	0
2	a_R1	0	0.0362096	0
3	C2	1.12847e-11	1.11244e-10	0
4	a_C2	1	0.97453	0
5	R3			1
6	a_R3			1
7	C4			1
8	a_C4			1
9	Omega			0
10	z_Omega	0.5		0
11	Z_D_R0c0			1
12	Z_D_je			1
13	Z_D_D			1

Fig. 0.7 Fitkoeffizienten

In einigen Modellen sind bereits Startwerte vorgegeben, in der Regel die α -Werte (0, 1 oder 0.5). Die Welle "Maske" bestimmt, welche Koeffizienten gefittet werden (Wert 0) und welche nicht (Wert 1) und ist standardmässig auf dem Wert dass alle Elemente eines Modells gefittet werden (nur wenige Modelle benützen alle Koeffizienten).

Durch "Simulation" im Simulations/Fitfenster wird für das ausgewählten Spektrum gemäss den aktuellen Startwerten und Modell das simulierte Spektrum berechnet und angezeigt. Mit "ImRe-Plots" (auch im Menü zu finden) wird das simulierte und das Originalspektrum als $\text{Im}(Z)$ vs $\text{Re}(Z)$, $\text{Re}(Z)$ resp. $\text{Im}(Z)$ gegen $\log(f)$ aufgetragen gezeigt. Durch "Kill Windows" können diese wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Im Gegensatz zu den Originaldaten oder den gefitteten Daten gehen die simulierten Wellen über den ganzen Frequenzbereich und sind - wegen der viel grösseren Punkteanzahl - glatter. Dementsprechend sind sie für das Erstellen von publikationstauglichen Graphiken gedacht.

Mit "Fitbereich durch Cursor" wird nur der durch die Cursor A und B ausgewählte Bereich (angezeigt durch Startwert und Endwert) gefittet (Achtung: die Checkbox "Fitbereich" wird nicht aktualisiert; einmaliges Betätigen der Checkbox setzt aber wieder den entsprechenden Wert ein).

Durch "Anfitten" wird das aktuelle Spektrum gemäss dem gewählten Modell, Maske und Startwerte gefittet und das Resultat auf dem Graphen dargestellt, die Koeffizienten erscheinen in "Coef".

Gleichzeitig wird in der automatisch generierten Tabelle "Ergebnisse" (durch Menübefehl "Tabellarische Darstellung der Ergebnisse" generiert resp. nach vorne gebracht) der gefittete "Datensatz", die verwendete Modellnummer sowie alle Parameter (auch die nicht gefitteten) gemäss dem Schema "Grösse" für den Absolutwert, "a_Grösse" für den entsprechenden α -Wert und "dGrösse" resp. "da_Grösse" für die entsprechenden Fehler (Standardabweichungen aus W_{sigma}) geloggt. In einer weiteren (eigentlich redundanten) Tabelle "Fehler" sind die Fehler aufgeführt. Die Idee ist dass mittels "Cut" einer ganzen Zeile in der Tabelle "Ergebnisse" einzelne Fits oder mehrere Versuche bei einem Fit nachträglich entfernt werden können.

Die Funktion "Residuen" wurde mehr aus Gründen der Rückwärtskompatibilität aufgenommen und stellt vorläufig nur Residuen (nach entsprechender Auswahl aus den Popupmenüs) des obersten Graphen dar.

Der mächtige Menübefehl "Graphische Darstellung der Ergebnisse" generiert einen gut konfigurierbaren Resultatsplot, siehe Fig. 0.8.

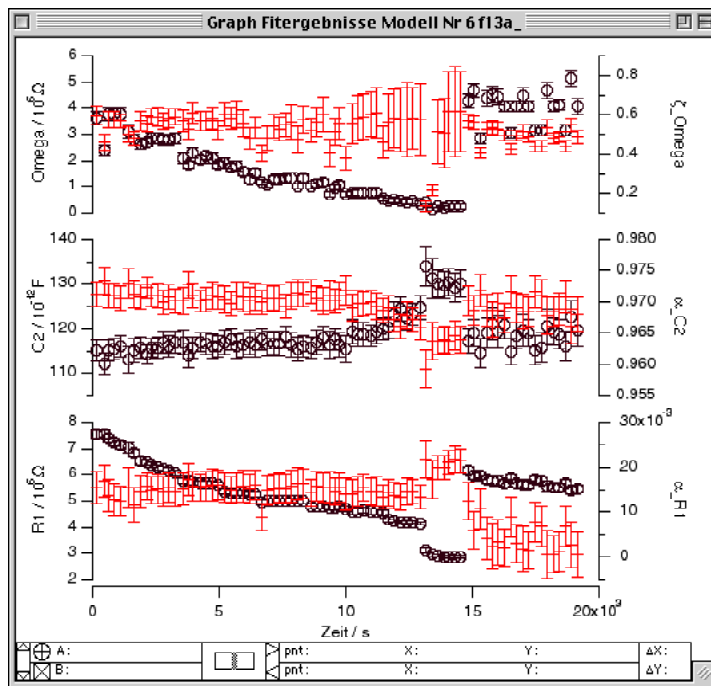


Fig. 0.8 Graphische Darstellung der Resultate für Modell Nr.6

Dargestellt werden die Daten, die zum Zeitpunkt des Menübefehls in den Standardkoeffizientenwellen "R0", "R1" etc. zu finden sind, aufgetragen gegen eine frei wählbare Welle (die Auswahl zeigt nur gleich lange Wellen an) oder "calculated", d.h. die Indexnummer innerhalb der Wellen von "Ergebnisse".

Mit der Igor-Prozedur <IndexZuLaufzahlExtraktion> können aus den Wellen einer Tabelle (auch nur eine Auswahl) oder einem Graphen die Werte extrahiert werden, bei denen der Wellenindex den Laufzahlen im Namen der gefitteten Impedanzspektren entspricht. Für Spektrum023 werden also die Werte Zeit[23], Luftfeuchte[23] etc. in eine Welle LabelZeit, LabelLuftfeuchte etc. kopiert (Label kann frei gewählt werden). Damit kann bei geschickter Wahl des Dateiformats die Resultate mit praktisch Null Aufwand gegen die experimentell variierten Parameter aufgetragen werden.

Die Modellnummer im Titel des Graphen ist die momentan gewählte, dargestellt werden nur die Koeffizientenwellen deren Maskenwerte auf Null gesetzt sind (beide nicht unbedingt identisch mit der für den Fit verwendeten Werten!). Für jeden Absolutwert wird links eine neue Achse gezeichnet, rechts die entsprechende Achse für den a_Wert, der Graph wird vertikal entsprechend der Anzahl Achsen unterteilt; die Achsen werden automatisch beschriftet (die x-Achse nach der ausgewählten Abszissenwelle). Absolutwerte werden als schwarze Kreise mit Fehlerbalken, die a_Werte als rote Kreuze mit Fehlerbalken dargestellt. Mit der Option "Fehlerdarstellung" können die Fehlerbalken auch weggelassen oder als Fehlerbänder gezeigt werden.

Die Prozedur <CopyGraphOrTable> wurde geschrieben damit auch mehrere Datensätze sinnvoll innerhalb eines Experiments ausgewertet werden können (das Funktionieren der Prozedur setzt ja eine starre Nomenklatur voraus). Mit ihr können alle Wellen, die auf einer Tabelle oder in einem Graphen dargestellt sind, "kopiert" werden, d.h. es werden Wellenkopien nach dem Muster frei wählbarer Präfix + Originalname der Welle erstellt. Bei einer Tabelle können zusätzlich nur die Werte einer Zeilenauswahl (falls eine solche vorgenommen wurde) kopiert werden. Mit dem Menübefehl "Graphische Darstellung der Teilergebnisse" kann dann die so geschaffene Teilmenge wieder in der Form wie in Fig. 0.8 dargestellt werden (die Formattierung wird automatisch basierend auf den trace names mit dem Makro <ColorPartialDisplay_Ergebnisse> angepasst).

0.1.5 Bearbeiten von Spekol 1100/Uvikon 942 Spektrenserien

Die Philosophie der Prozedurensammlung <AbsSpectraUtilities> folgt der von <Impedance Utilities>, siehe auch bei "Bearbeiten von Impedanzspektren" auf S. 3. Durch Laden des Panels "AbsSpektren_Utilities" wird die Prozedurensammlung kompilierbar (Ausführen von <AbsUtilitiesZuerstAusfuehren>). Alle Wellen sind basierend auf einer Nomenklatur Stamm [+ Zeropad] + Nummer + Suffix benannt. Die globalen Variablen G_Stamm und G_Zeropadding sind absichtlich dieselben wie in <Impedance Utilities>.

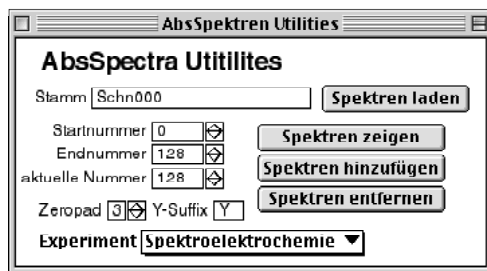


Fig. 0.9 Panel der AbsSpectraUtilities

Mit "Spektren laden" werden die vom LabVIEW-Programm <Spekol_1100SaveDataForIgorPro.vi> resp. dem <Uvikon_942_SaveDataForIgorPro.vi> im "Igor Text"-Format abgespeicherten Spektren geladen. Mittels "Spektren zeigen" erscheint die durch "Start-" und "Endnummer" gegebene Auswahl (evtl. bereits vorhandene Fenster gleichen Namens werden überschrieben, deshalb bei Bedarf umbenennen!) im Fenster "Absorptionsspektren" (Fig. 0.10). Mittels "Spektren hinzufügen" resp. "Spektren entfernen" können Spektren gemäss der Auswahl hinzugefügt oder entfernt werden.

Leider variieren die vom Spekol 1100 aufgenommenen Spektren innerhalb einer grossen Bandbreite, die Verschiebungen folgen aber ziemlich genau der empirischen Funktion

$$= (-3.25 \times 10^{-11} \cdot \lambda^3 + 8.96 \times 10^{-8} \cdot \lambda^2 - 8.78 \times 10^{-5} \cdot \lambda + 0.036) \cdot a + b \quad (0.1)$$

wobei $[\lambda] = \text{nm}$. Die zugrunde liegende Funktion ist die Standardabweichung an jeder Wellenlänge von 2000 hintereinander aufgenommenen Spektren (nach langer Equilibrierzeit), die Standardabweichung wurde mittels der Prozedur <DetermineSDEVOFWaves> bestimmt.

Mit dem Knopf "Spektrenkorrektur" werden die Cursor auf 400 resp. 800 nm gesetzt (für die üblicherweise betrachteten NOx-Membranen stetige Punkte) und die Prozedur <DriftCorrection> aktiviert.

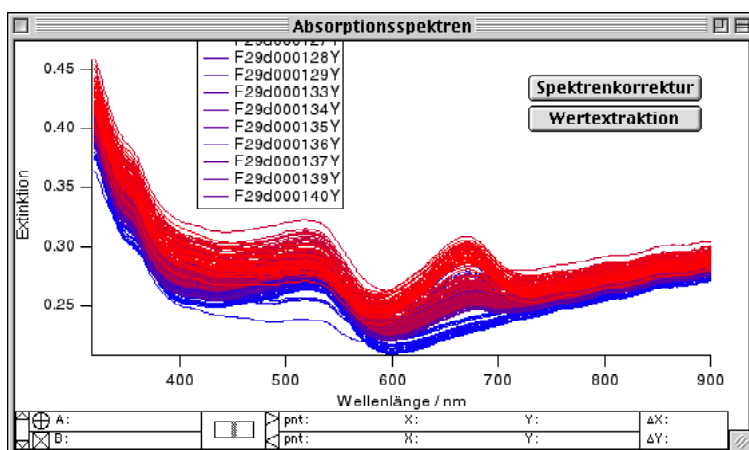


Fig. 0.10 Unkorrigierte Spektralabsorptionsspektren

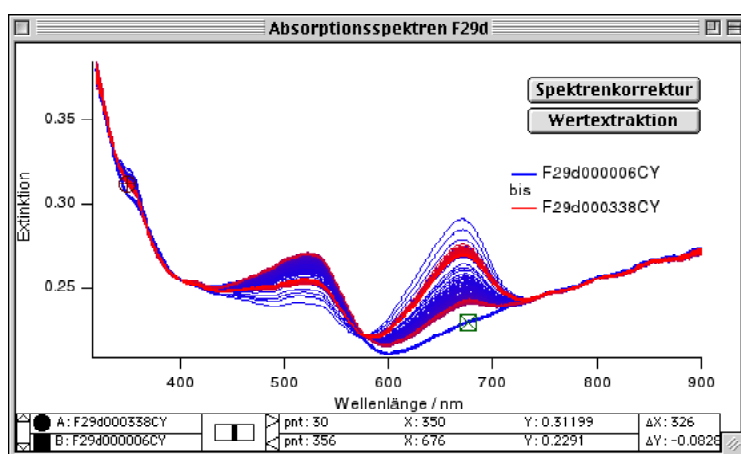


Fig. 0.11 Korrigierte Spektralabsorptionsspektren

Diese Prozedur fittet die Gleichung (0.1) sodass die Spektren in den beiden beliebig gewählten Cursorpunkten zusammenfallen (die beiden Parameter a und b werden durch den Fit bestimmt). Die Originalwellen werden auf dem Graph durch korrigierte Kopien mit dem Suffix "CY" ersetzt, die Originalwellen bleiben unangetastet. Damit auch die korrigierten Wellen noch mit den Panelfunktionen manipuliert werden können muss dort der Y-Suffix von "Y" auf "CY" gesetzt werden.

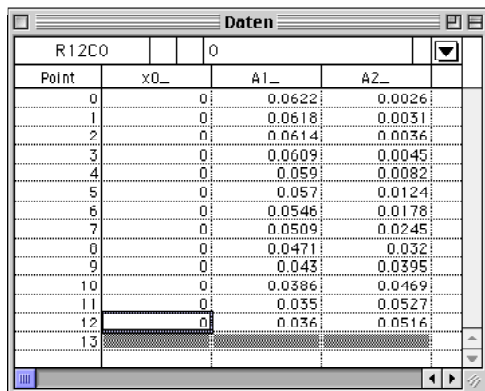
Der Knopf "Wertextraktion" setzt die Cursor auf 525 resp. 675 nm.

Des weiteren sind in <AbsSpectraUtilities> Funktionen die der Manipulation/Darstellung der gleichzeitig mit den Spektren von <Spekol_1100SaveDataForIgorProvi> resp. <Uvikon_942_SaveDataForIgorPro.vi> abgespeicherten Begleitdaten (benannt nach Stamm + Suffix) dienen. Durch das Popupmenu "Experiment" wird zwischen "NOx" (G_Experiment = 1) und "Spektroelektrochemie" (G_Experiment = 2) ausgewählt; dieser Parameter unterscheidet in den Prozeduren zwischen den verschiedenen Arten der Begleitdaten. Unter dem Menu "AbsUtilities" finden sich "Index zu Laufzahlextraktion", "Begleitdaten darstellen" und "Tabelle der Begleitdaten", wiederum in Analogie zu <Impedance Utilities>.

Mit der "Index zu Laufzahlextraktion" und <ExtractValuesFromWaves> kann ein Timedrive bei einer beliebigen Wellenlänge extrahiert werden.

0.1.6 Berechnen relativer Anteile zweier Substanzen in Absorptionsspektren

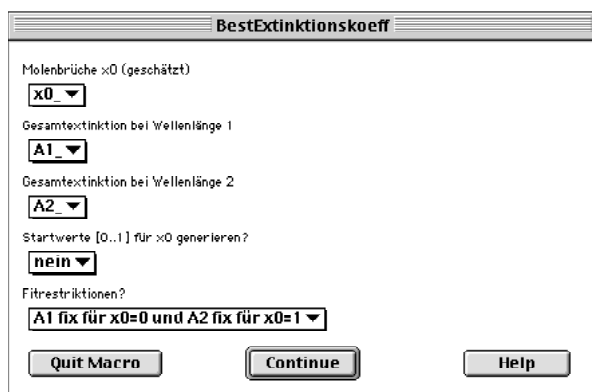
Aus mehreren Absorptionsspektren zweier Substanzen können mit der Igor-Prozedur <BestExtinktionskoeff> die Molenbrüche der beiden beteiligten Stoffe für jedes Absorptionsspektrum bestimmt werden. Dies kann z.B. die protonierte und die deprotonierte Form eines Stoffes sein oder zwei völlig verschiedene Stoffe. Hierzu müssen zuerst mit der Prozedur <ExtractValuesFromWaves> bei zwei verschiedenen Wellenlängen (qualitativ möglichst verschiedene Extinktionsentwicklung, grosser dynamischer Bereich) die Extinktionen extrahiert werden und gegen geschätzte Molenbrüche aufgetragen werden. Ein Satz von Beispieldaten ist in Fig. 0.12 gegeben.



Point	x0	A1	A2
0	0	0.0622	0.0026
1	0	0.0618	0.0031
2	0	0.0614	0.0036
3	0	0.0609	0.0045
4	0	0.059	0.0082
5	0	0.057	0.0124
6	0	0.0546	0.0178
7	0	0.0509	0.0245
8	0	0.0471	0.032
9	0	0.043	0.0395
10	0	0.0386	0.0469
11	0	0.035	0.0527
12	0	0.036	0.0516
13			

Fig. 0.12 Beispieldaten zur Bestimmung der Molenbrüche

Beim Aufrufen der Prozedur erscheint ein Fenster (Fig. 0.13) in welchem die geschätzten Molenbrüche x_0 sowie die beiden Extinktionsreihen A1 und A2 bei den Wellenlängen 1 respektive 2 gewählt werden können. Mit der Funktion "Startwerte [0..1] für x_0 generieren?" wird x_0 entsprechend den Werten in A1 zwischen 0.25 und 0.75 linear interpoliert.



BestExtinktionskoeff

Molenbrüche x_0 (geschätzt): **x0**

Gesamtextinktion bei Wellenlänge 1: **A1**

Gesamtextinktion bei Wellenlänge 2: **A2**

Startwerte [0..1] für x_0 generieren?: **nein**

Fitrestriktionen:
A1 fix für $x_0=0$ und A2 fix für $x_0=1$

Buttons: Quit Macro, Continue, Help

Fig. 0.13 Panel von BestExtinktionskoeff

Die Fitrestriktionen erlauben, beliebige Randwerte für A1 resp. A2 bei $x_0 = 0$ oder 1 zu setzen. Obwohl auch keine oder nur eine Randbedingung gesetzt werden können ist das System nur mit zwei Randbedingungen bestimmt! In dem Fenster "Dyn. Fitkoeff für BestExtinktionskoeff" (Fig. 0.14) können Startwerte resp. die Randbedingungen eingegeben werden. Der Index 0 in den Wellen W_coefA1 und W_coefA2 entspricht dem Wert bei $x_0 = 0$, der Index 1 dem Wert bei $x_0 = 1$.

Point	W_coefA1	W_coefA2
0	0	0.119658
1	0.0635862	0
2		

Fig. 0.14 Tabelle mit den Fitkoeffizienten

Die Ergebnisse des Fits werden in dem Fenster "Fitergebnisse BestExtinktionskoeff" (Fig. 0.15) dargestellt.

Point	NameBestExtink	P_A1at0	E_A1at0	P_A1at1	E_A1at1
0	A1_, A2_	0	0	0.0635862	7.11761e-05
1	A1_, A2_	0	0	0.100242	0.00459003
2	A1_, A2_	0	0	0.0573844	0.00560054
3	A1_, A2_	0	0	0.0580464	0.00113494
4	A1_, A2_	0.0350064	0.000112588	0.0621961	8.64693e-05
5	A1_, A2_	0	0	0.0580561	0.00113647
6	A1_, A2_	0.0327582	0.00236066	0.0577799	0.00128125
7	A1_, A2_	0.0343367	0.00216757	0.0578336	0.0012674
8	A1_, A2_	0.0320839	0.000135533	0.0620881	9.14831e-05
9	A1_, A2_	0.0343467	0.00216639	0.0578356	0.00126608

Fig. 0.15 Ergebnisse des Fits

<BestExtinktionskoeff> adjustiert die Molenbrüche derart, dass die beiden Extinktionsreihen (gegen x_0 aufgetragen) auf einer Geraden liegen. Graphisch geschieht dies, indem ein Extinktionswertepaar in Richtung der Geraden verschoben wird. Die Werte für x_0 können dabei das Intervall $[0..1]$ nicht verlassen und $x_0 + x_1$ ist stets 1. Das Resultat nach mehreren Iterationen ist in Fig. 0.16 zu sehen.

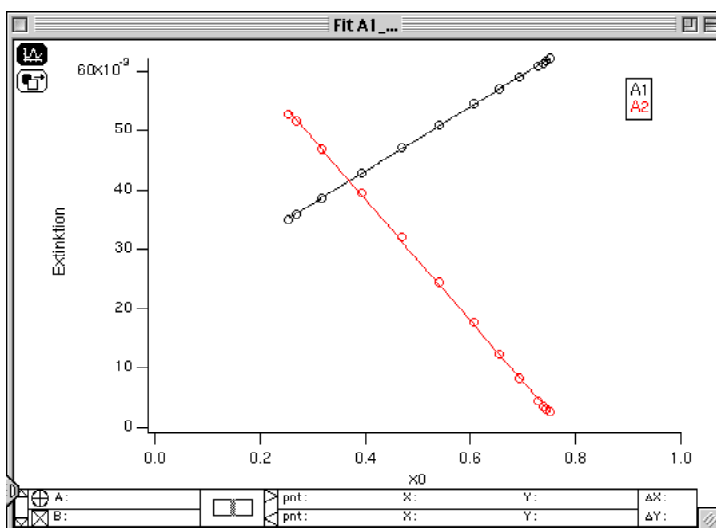


Fig. 0.16 Situation nach dem Fit mit <BestExtinktionskoeff>

0.1.7 Erstellen von Stern-Volmer Plots

Nach dem Import der Daten mittels <ReadASCIIfile> und der Option "PE LS-50B via LabVIEW" und dem Formatieren mit dem GraphStyle "Test" sieht eine typische Ansprechkurve folgendermassen aus (Fig. 0.17):

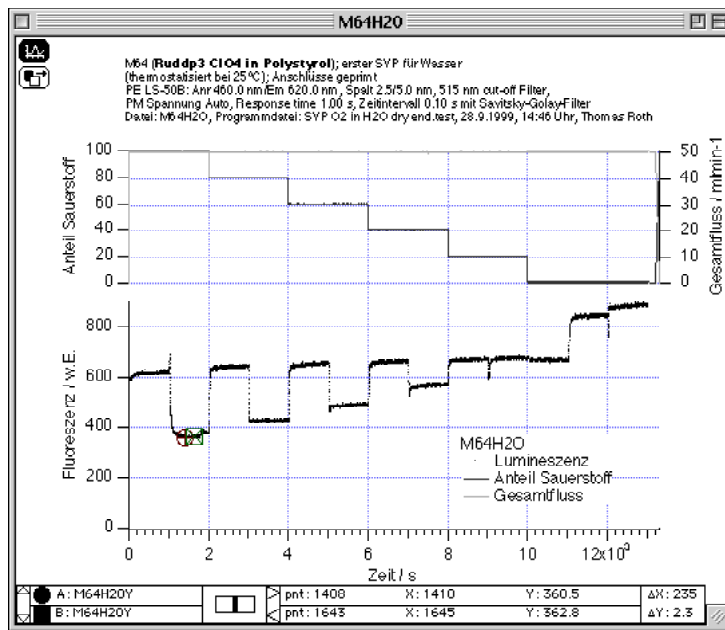


Fig. 0.17 Typische Darstellung eines Timedrive

Wie bei einem Stern-Volmer Plot interessieren in einem Timedrive üblicherweise nur diskrete, gemittelte Werte. Mittels der Prozedur <ExtractYYValuesfromWaves> können die Werte z.B. des Anteils Sauerstoff und des Lumineszenzsignal extrahiert werden, wobei die Cursor A und B den entsprechenden Ausschnitt bestimmen. Die Prozedur <ZoomInTimedriveForData> kann mittels eines Testfiles der entsprechenden LabVIEW-Steuerung <Messautomation.vi> diese Werteextraktion automatisieren (Dialog in Fig. 0.18).

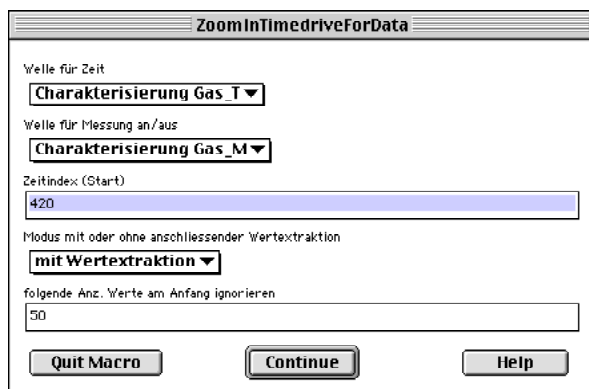
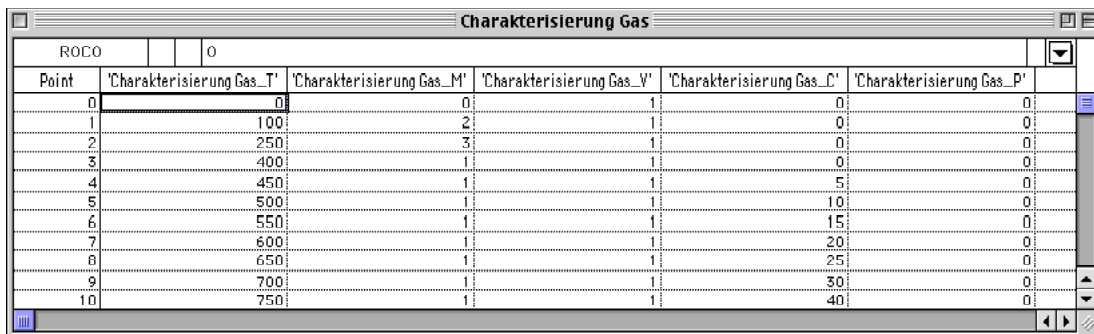


Fig. 0.18 Dialog ZoomInTimedriveForData

Hierfür muss mit der Prozedur <ReadTestFile> ein entsprechende Datei (.test) eingelesen oder in IgorPro, Excel usw. geschaffen werden. Die Wellen müssen mit der Endung "_T" für die Zeitwelle in

Sekunden und “_M” für die Messwelle (mit “0” keine Messung rsp. “1” für Timedrivemessung) versehen sein. Die Wellen sehen z.B. so aus wie in Fig. 0.19:



Point	'Charakterisierung Gas_T'	'Charakterisierung Gas_M'	'Charakterisierung Gas_V'	'Charakterisierung Gas_C'	'Charakterisierung Gas_P'
0	0	0	1	0	0
1	100	2	1	0	0
2	250	3	1	0	0
3	400	1	1	0	0
4	450	1	1	5	0
5	500	1	1	10	0
6	550	1	1	15	0
7	600	1	1	20	0
8	650	1	1	25	0
9	700	1	1	30	0
10	750	1	1	40	0

Fig. 0.19 Daten aus einer .test-Datei für <Messautomation.vi> nach Import mit <ReadTestFile>

Der Zeitindex bei <ZoomInTimedriveForData> ermöglicht die Werteextraktion zu einer bestimmten Zeit, im Bsp. 430 s. Nur wenn sich dieser Wert im Vergleich zum letzten Aufruf der Prozedur verändert hat, wird er berücksichtigt! Damit kann jegliche weitere Eingabe entfallen und es muss nur die <return>-Taste gedrückt werden um sukzessive Ausschnitte gemäss der Testdatei zu erfassen und vergrößert im Graph zu sehen. Die Idee dabei ist, dass die Daten visuell noch kontrolliert werden. Werte zu Beginn des Messbereiches (im Bsp. die ersten 50 Punkte) können ignoriert werden damit nur der gewünschte Teil (z.B. nach Erreichen des Gleichgewichts) berücksichtigt wird.

Wird die Option “mit Wertextraktion” gewählt wird automatisch die Prozedur <ExtractYYValuesfromWaves> aufgerufen, die jedoch jederzeit durch “Quit Macro” gestoppt werden kann, falls man den Wert nicht übernehmen möchte. Im Dialog (Fig. 0.20) muss die Welle für die x-Daten und y-Daten (standardmässig die Welle auf der der Cursor A sitzt), der Name des Datensatzes (die generierten Wellen benutzen diesen als Stamm) sowie den Modus wählen. Zurückspringen ist mit einer entsprechenden Wahl für die Startzeit möglich.

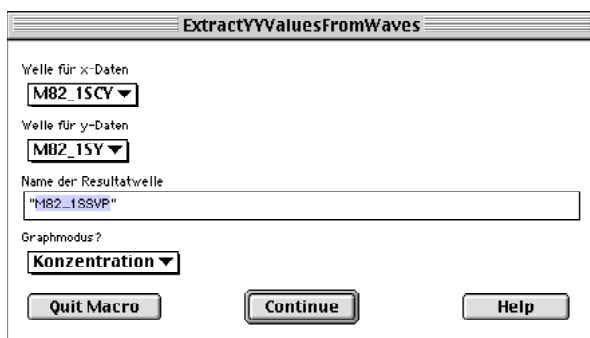


Fig. 0.20 Dialog ExtractYYValuesFromWaves

Durch die Prozedur wird automatisch ein neuer Graph generiert der je nach Modus “Konzentration” oder “Zeit” eine Konzentrations- oder Zeitabszisse besitzt (siehe Fig. 0.21). Die Zeitinformation (d.h. die ursprüngliche Abszisse) wird immer extrahiert.

Desweiteren wird eine Tabelle mit sämtlichen generierten Wellen (Zeit, Konzentration, Signal und dessen Standardabweichung - gedacht als Mass des Rauschens) angezeigt (siehe Fig. 0.22).

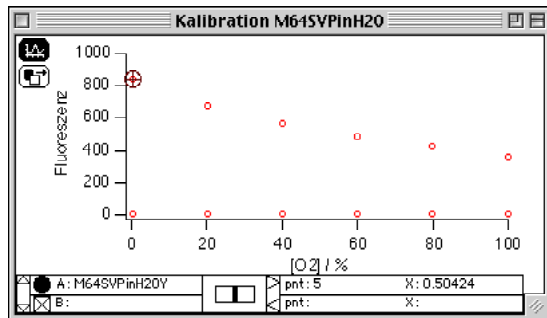


Fig. 0.21 Durch <ExtractYYValuesfromWaves> generiertes Fenster im Modus "Konzentration"

Point	M64SVPinH2OY	M64SVPinH2OX	M64SVPinH2OY	M64SVPinH2ON
0	1527.5	99.9619	362.886	4.6172
1	3658.5	79.9089	425.893	4.96512
2	5690.5	59.9729	488.727	5.99876
3	7748.5	40.0661	569.334	5.95294
4	9599.5	20.1203	675.125	5.97928
5	11730.5	0.504237	843.829	6.87496
6				

Fig. 0.22 Automatisch generierte Tabelle mit den extrahierten Werten

Ausgehend von diesem Plot kann nun mit <MakeSternVolmerPlot> ein Stern-Volmer Plot generiert werden. Mit dem Cursor A wird der Datenpunkt gewählt, der 0% Sauerstoff entspricht. Im Dialogfenster erscheint der Name des zuletzt benutzten Datensatzes, die entsprechenden Wellen werden automatisch (zusammengesetzt aus Stamm und Standardendungen) ausgewählt. Mit dem "Offset" kann ein Untergrund in den Kalibrationswellen berücksichtigt werden..

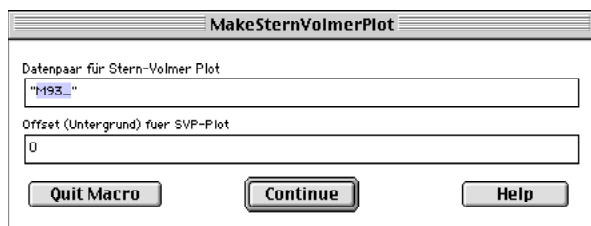


Fig. 0.23 Dialog <MakeSternVolmerPlot>

Nach Bestätigen des Dialogs (Fig. 0.23) erscheint ein Stern-Volmer Plot (Fig. 0.24). Mit der Funktion <MakeSternVolmerFit> wird an die Punkte eine Ein- und eine Zwei-Komponenten Stern-Volmer-Gleichung gefittet (Auswahl des Datensatzes durch den Cursor A), wobei die Parameter des Fits und der Fit selbst auf dem Graph dargestellt werden (blau sind die Parameter für den Ein-Komponenten-Fit) und gleichzeitig in eine Tabelle geschrieben werden.

Die Tabelle (Fig. 0.26) enthält sämtliche Parameter die auch auf dem Graph (Fig. 0.25) dargestellt werden, wobei die erste Zeile die angefittete Welle bezeichnet.

Die wichtige Grösse des Untergrundes kann mit einer anderen Prozedur <BestSVPUntergrund> aus den Emissionsspektren abgeschätzt werden.

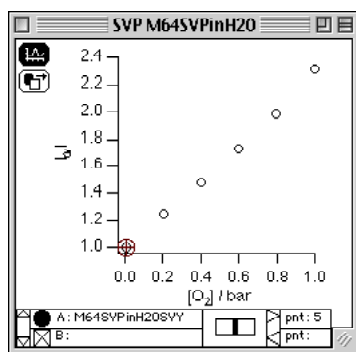


Fig. 0.24 Durch <MakeSternVolmerPlot> generierter Graph

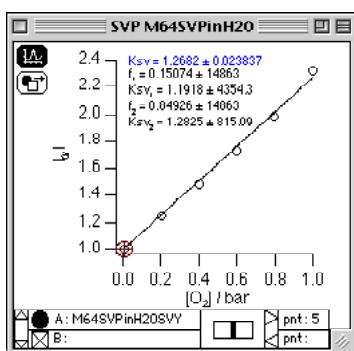


Fig. 0.25 Stern-Volmer Plot nach der Fitprozedur

Resultate der Stern-Volmer Fits				
ROCO		M64SVPinH2OSVY		
Point	NameSVFit	P_KSV	F_KSV	P_F1
0	M64SVPinH2OSVY	1.26822	0.0238373	0.150743
1	M61SVPinH2OSVY	1.95495	0.0580465	0.376595
2	M78SVPinH2OSVY	0.990917	0.0153931	0.859295
3	M78H2OY	0.0729784	0.000284055	0.304594
4	M72SVPinH2OSVY	0.739679	0.0203691	0.432788
5	M66SVPinH2OSVY	1.24647	0.0358123	0.145002
6	M64SVPinH2OSVY	1.26724	0.0241439	0.148855
7	M62SVPinH2OSVY	1.15736	0.0109249	0.99044
8	M69SVPinH2OSVY	3.09301	0.154531	0.711902
9				

Fig. 0.26 Tabelle mit den Resultaten der Stern-Volmer Fits

Fig. 0.27 Panel zur Untergrundbestimmung für Stern-Volmer Plots

Die Prozedur geht davon aus, dass die sauerstoffabhängige Emission die reine Ruthenium(II)diiminkomplex-Emission ist. Durch den Cursor A wird die Emission unter Stickstoff, mit dem Cursor B die Emission unter Sauerstoff angewählt. Automatisch wird dabei eine Kopie der durch Cursor A ausgewählten Spektroms mit der Endung "_bkg" erzeugt.

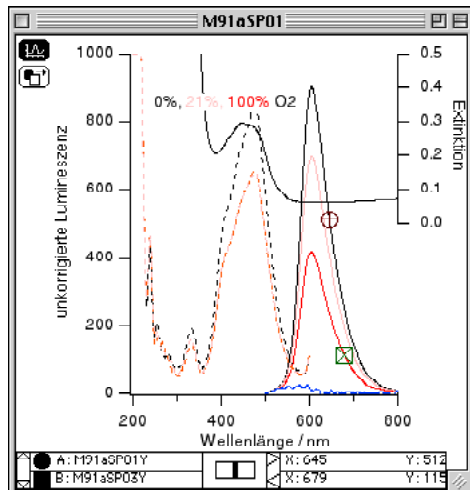


Fig. 0.28 Anwendung an Emissionsspektren
Die Welle mit dem Untergrund ist blau dargestellt.

Der Untergrund wird gemäss

$$\text{Untergrund} = S(N_2) - \text{Extrapolationsfaktor}(S(N_2) - S(O_2)) \quad (0.2)$$

berechnet, im Beispiel in Fig. 0.28 blau dargestellt. Logischerweise darf dieser Untergrund nie negativ werden, was eine untere Grenze für den Untergrund darstellt.

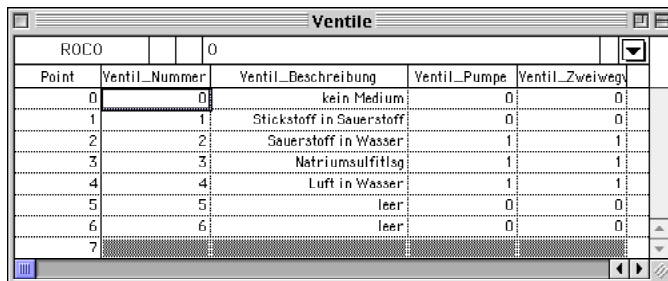
An der im Panel (Fig. 0.27) gewählten Wellenlänge wird der Untergrund berechnet und im Display dargestellt. Bei jeder Manipulation an dem "Extrapolationsfaktor" wird der Untergrund neu berechnet. Mit dem Knopf "automatisch best." wird der Extrapolationsfaktor solange erhöht bis der erste Wert der Untergrundwelle kleiner als Null wird (die Intervalle sind in der Prozedur festgelegt).

0.1.8 Erstellen von Programmdateien für <O2-Lumineszenzmessung.llb>

Mit dem Igor-Experiment <Tests für TD-Programme(LabVIEW)> sowie der Prozedur <ProgramFileForLabVIEWTD> (Fig. 0.29) können Programmdateien für <O2-Lumineszenzmessung.llb> zusammengestellt werden.

Fig. 0.29 Panel von ProgramFileForLabVIEWTD

Vor der eigentlichen Programmsequenz wird eine Ventilbeschreibungszeile erzeugt, welche aus-
sagt, an welchem Ventil welches Medium anliegt und ob die Perista Minipump Schlauchquetsch-
pumpe oder das Zweiwegventil zwischen Gasflussregler und Ventilblock (für Experimente mit
Gassättigung in Wasser/Befeuchtung) aktiviert werden soll. "0" bedeutet dabei nicht aktiviert
(default), "1" aktiviert".

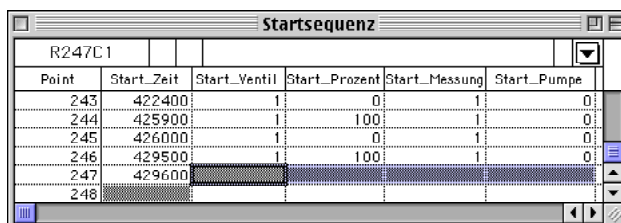


Point	Ventil_Nummer	Ventil_Beschreibung	Ventil_Pumpe	Ventil_Zweiweg
0	0	kein Medium	0	0
1	1	Stickstoff in Sauerstoff	0	0
2	2	Sauerstoff in Wasser	1	1
3	3	Natriumsulfat	1	1
4	4	Luft in Wasser	1	1
5	5	leer	0	0
6	6	leer	0	0
7				

Fig. 0.30 Beispiel einer Ventilbeschreibung

Danach wird die eigentliche Programmsequenz aus einer "Start"-, "Wiederhol"- und einer
"Schluss"-Sequenz zusammengestellt. Wieviele Male diese Wiederholsequenz integriert wird ist
durch die "desired total timedrive length" definiert. Ist diese 0, so wird die "number of repetitions"
herangezogen. Ist auch diese 0, so wird die Dauer durch die "timedrive length in days" und "hours"
angegeben, wobei bei der Wiederholrate jeweils abgerundet wird und die Wiederholsequenz minde-
stens einmal vorkommt.

Ein Beispiel einer Startsequenz ist in Fig. 0.31 gezeigt, die Wiederhol- und Schlussequenzen
sehen analog aus. Wichtig ist der Ueberhang in der 1. Kolonne (Zeit), damit klar ist, wie lange die
Einstellungen in der letzten Zeile (im Bsp. Zeile 246) dauern sollen.



Point	Start_Zeit	Start_Ventil	Start_Prozent	Start_Messung	Start_Pumpe
243	422400	1	0	1	0
244	425900	1	100	1	0
245	426000	1	0	1	0
246	429500	1	100	1	0
247	429600				
248					

Fig. 0.31 Beispiel einer Startsequenz

"_Ventil" kann Werte zwischen 0 und 6 annehmen entsprechend den physisch vorhandenen Ventil-
anschlüssen (sowie 0 als kein Ventil aktiviert) gemäss den Erklärungen in Fig. 0.30. "_Prozent" gibt
den Sauerstoffanteil des Gasgemisches an, "_Messung" den Messmodus (0 keine Messung, 1
Timedrive, 2 Emissionsspektrum, 3 Excitationsspektrum) sowie "_Pumpe" die Pumprate der Gilson
Minipuls 3 Schlauchquetschpumpe. Für Spekten sollte genug Zeit einberechnet werden (rund
150 s), die genauen Aufnahmebedingungen müssen im VI geregelt werden!

Selbstverständlich können auch komplexe Startsequenzen oder Schlussequenzen durch diesen
Algorithmus generiert werden und dann durch "copy paste" aus der Resultattabelle "TD" übernom-
men werden.

Die gesamte Programmsequenz wird in "Name of test file" abgespeichert, häufig gebrauchte Sequenzen können auch in Clipboardfenstern zwischengelagert werden.

0.1.9 Simulieren des Brechungsindexeinflusses

Die Prozedur führt die in "Refractive index corrections" auf S. 40 beschriebene Simulation aus. Ausgehend von den Parametern (Fig. 0.32) wird die geometrische Situation (Fig. 0.33) jeweils neu angezeigt. Die Dicke der Membran und des Glases beschreiben die geometrische Situation, die Brechungsindizes die optischen Parameter.

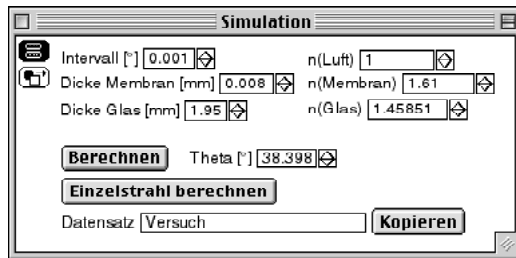


Fig. 0.32 Parametereingabe für die Simulation

Mit "Berechnen" läuft ein Probestrahl ausgehend von der Quelle in Intervall-Schritten den gesamten Winkelbereich zwischen 0 und 90° ab bis Totalreflexion eintritt. Mit "Einzelstrahl berechnen" wird nur jeweils der Strahl für den aktuellen Thetawinkel berechnet und angezeigt.

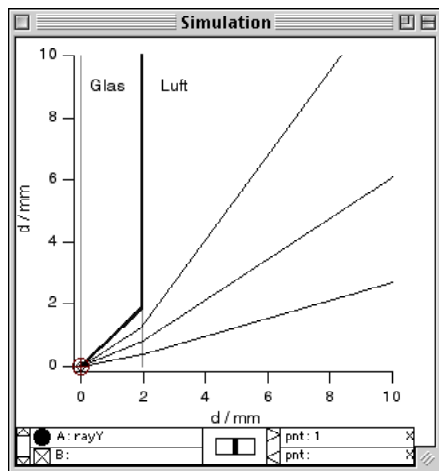


Fig. 0.33 Optische Situation

Die Beispielstrahlen entsprechen den Ursprungswinkeln 0, 10, 20, 30 und 38.9° (Totalreflexion).

Resultat von "Berechnen" ist eine Verteilung wie in Fig. 0.34 gezeigt. Dabei wird aus der resultierenden Winkelverteilung ein Histogramm generiert und die Raumwinkelabhängigkeit für Emission und Detektion berücksichtigt. Die Genauigkeit der Verteilung wird mit abnehmendem Intervall besser.

Mit "Kopieren" wird die momentane Verteilung mit dem im Feld "Datensatz" gewählten Namen in das Fenster Graph_Verteilung hineinkopiert.

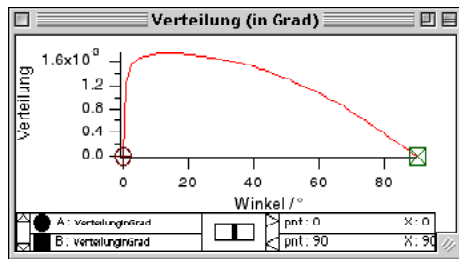


Fig. 0.34 Berechnete Verteilung

0.1.10 Diverse Prozeduren

Mit der Prozedur <FindExtrema> können innerhalb eines Cursorbereichs sowohl Minima, Maxima oder beide zusammen gefunden und nach gewissen Stilen mit <TagForCursorA> beschriftet werden. Die gefundenen Werte werden in einer Tabelle geloggt. Mit der Prozedur <KillNaNsInWave> können NaNs in einer Welle aufgespürt und gelöscht werden.

<GaussHisto> zeigt die Verteilung als Histogramm und als Gauss-Verteilung, korrekt normalisiert (ursprünglich geschrieben für Prisca Zammaretti).

