

**PROGRAM mEALab 2.1
DLA WINDOWS XP, WINDOWS VISTA,
WINDOWS 7 oraz WINDOWS 8**

Pomiary z wykorzystaniem mikroelektrod

SPIIS TREŚCI

1. Program mEALab 2.1	3
1. 1. Uwagi wstępne	3
2. Menu główne programu mEALab	4
3. Opis funkcji menu ► Pomiar	4
3. 1. FUNKCJA ► Pomiar ► Start pomiaru	5
3. 2. FUNKCJA ► Pomiar ► Parametry pomiaru - techniki impulsowe	7
3. 3. FUNKCJA ► Pomiar ► Parametry pomiaru – techniki liniowe	17
3. 4. FUNKCJA ► Pomiar ► Akcesoria	20

1. Program mEALab 2.1

1.1. Uwagi wstępne

Obsługa programu polega na wyborze funkcji w wyświetlanych oknach, wpisywaniu wartości liczbowych parametrów w polach aktywnych okien oraz naciskaniu przycisków (klawiszy) wirtualnych (tj. przycisków wyświetlanych na ekranie monitora). Obsługa programu, podobnie jak wszelkich aplikacji MS Windows, jest najwygodniejsza przy użyciu myszki. Przyjęto następującą konwencję:

- lewy klawisz myszki powoduje wykonanie operacji wskazywanej przez kursor
- prawy klawisz myszki odwołuje niektóre operacje (np. wyjście z operacji odczytu współrzędnych punktów).

Wiele otwieranych okien zawiera przyciski wirtualne **OK**, **Anuluj**, **Zamknij**, których funkcja jest zawsze identyczna, i tak:

OK - potwierdza wykonanie czynności lub selekcję;

Anuluj - powoduje zaniechanie czynności lub wyjście z okna bez wykonania czynności lub dokonanych zmian;

Zamknij - zamyka okno.

W dalszej części tekstu, dla uzyskania zwięzłości, klawisze te i ich działanie nie będą opisywane.

Otwarcie niektórych okien programowych lub naciśnięcie niektórych klawiszy wirtualnych może być, w pewnych warunkach, blokowane przez program, może się to odbywać przez:

- wyświetlenie okna z odpowiednią informacją, np. próba rozpoczęcia pomiaru bez załączenia zasilania analizatora
- wyszarzenie klawisza wirtualnego, np. w oknie ►**Pomiar** ►**Parametry pomiaru - techniki impulsowe**, naciśnięcie klawisza wirtualnego **CGMDE** będzie niemożliwe jeśli w oknie **Elektroda** wybrano elektrodę **DME** lub **Stała**
- zablokowanie możliwości wpisu, np. w oknie programowym ►**Pomiar** ►**Parametry pomiaru - techniki impulsowe** ►**Przerwy>>**, wpis parametrów przerw będzie niemożliwy, jeśli w oknie parametru **Przerwy** będzie wpisana wartość 0.

W oprogramowaniu przyjęto standardową długość nazw krzywych, wynoszącą 8 znaków.

UWAGA: *Przerwanie pomiaru odbywa się jedynie przez wybranie funkcji ►**Pomiar**►**Stop**. Niedozwolone jest przerwanie pomiaru w trakcie generacji kropli lub pierwszego odmierzenia czasu wyłączenia mieszadła, gdyż spowoduje to zawieszenie programu mEALab. Odblokowanie systemu zrealizowane zostanie po ponownym uruchomieniu środowiska Windows.*

2. Menu główne programu mEALab

Menu główne programu mEALab składa się z następujących punktów:

- **Plik**
- **Pomiar**
- **Interpretacja**
- **Kalibracja**
- **Raporty**
- **Pomoc**

z których każda rozwija się w osobne menu, obejmujące grupę funkcji.

- **Plik** obejmuje operacje na plikach danych pomiarowych, zawierających zbiory do kilkudziesięciu (maksymalnie pięćdziesięciu) krzywych pomiarowych.
- **Pomiar** obejmuje funkcje związane z ustaleniem techniki pomiarowej, parametrów pomiaru i przeprowadzeniem pomiaru. Umożliwia także programowanie parametrów pracy akcesoriów.
- **Interpretacja** obejmuje funkcje związane z odczytywaniem współrzędnych punktów na krzywych pomiarowych a także przetwarzaniem zarejestrowanych sygnałów.
- **Kalibracja** obejmuje funkcje związane z analizą ilościową.
- **Raporty** umożliwia wydrukowanie raportów z wykonanych pomiarów.
- **Pomoc** zawiera uwagi na temat działania analizatora dla mikroelektrod **M162** i oprogramowania **mEALab**.

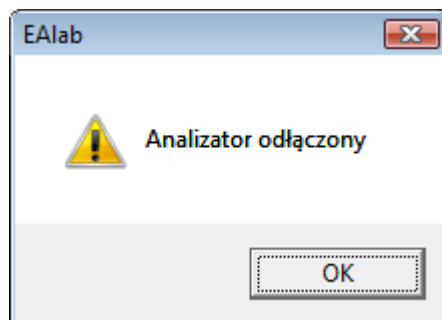
3. Opis funkcji menu ► Pomiar

Rozwinięcie pozycji menu głównego **Pomiar** zawiera następujące funkcje:

- **Start pomiaru**
- **Stop**
- **Parametry pomiaru - techniki impulsowe**
- **Parametry pomiaru – techniki liniowe**
- **Akcesoria**
- **Test CGMDE**

3. 1. FUNKCJA ► Pomiar ► Start pomiaru

Funkcja ► **Pomiar** ► **Start pomiaru** inicjuje rozpoczęcie pomiaru. Uruchomienie tej funkcji wymaga uprzedniego włączenia do sieci analizatora M161 oraz **M162**, i ustanowienia komunikacji pomiędzy komputerem i analizatorem (*szczegółowy opis czynności niezbędnych do sprzętowej i programowej inicjalizacji został opisany we wstępie*).



Rys. 3.1. Informacja o braku komunikacji z analizatorem M161 oraz **M162**

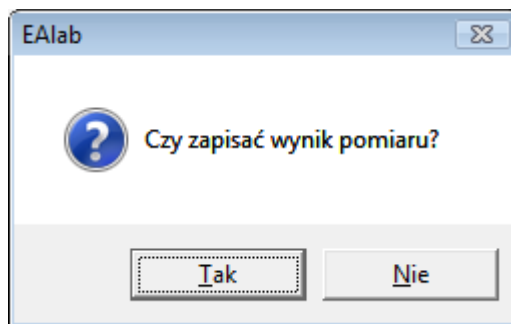
Jeśli analizator nie został przyłączony do komputera i załączony lub nie działa prawidłowo to program wyświetli okno z informacją o braku prawidłowej komunikacji (patrz: Rys. 3.1).

- Dobór parametrów pomiaru dokonywany jest przy wykorzystaniu funkcji **Parametry pomiaru - techniki impulsowe** lub **Parametry pomiaru - techniki liniowe**.

Możliwe jest także odczytanie parametrów z poprzednich eksperymentów poprzez użycie funkcji ► **Plik** ► **Kopiuj parametry** (przed wykonaniem tej instrukcji należy wskazać, przez uaktywnienie, krzywą, której parametry pomiarowe mają być skopiowane) lub ► **Plik** ► **Czytaj parametry** (ostatnia funkcja tylko dla technik impulsowych).

Po uruchomieniu pomiaru na ekranie monitora pojawi się okno główne programu z wykreślanym na bieżąco wraz z realizacją pomiaru przebiegiem prądowo-napięciowym. Wykreślanie zaczyna się zawsze przy największej rozdzielczości ekranu. Jeżeli rejestrowana krzywa osiągnie granicę przewidzianego na wykres okna, jest przerysowywana w czasie rzeczywistym przy zmniejszonej rozdzielczości. Dzięki temu, w trakcie pomiaru widoczna jest na ekranie krzywa przy największej możliwej rozdzielczości. W dolnej części ekranu wypisywane są bieżące parametry punktów pomiarowych.

Po zakończeniu pomiaru, lub po jego przerwaniu, wyłącznie za pomocą funkcji ► **Pomiar** ► **Stop**, w oknie wykresów pozostaje narysowana krzywa pomiarowa i pojawia się okno dialogowe, pytające o zachowanie rezultatów (patrz: Rys. 3.2)



Rys. 3.2. Okno: **Czy chcesz zachować wynik pomiaru w pliku?**

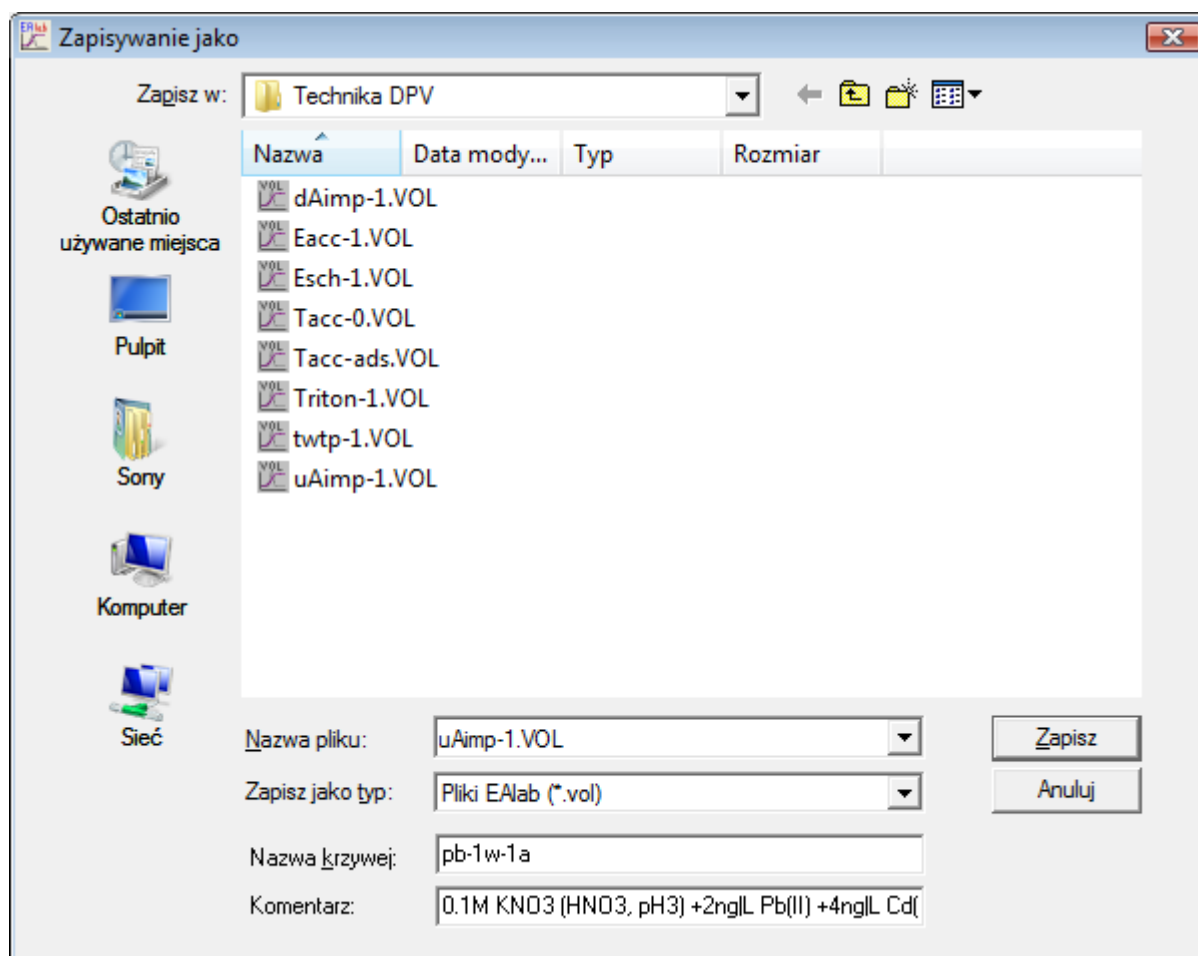
W oknie (Rys. 3.2), jeśli przyciśnięty zostanie klawisz **Nie**, dane zostaną bezpowrotnie stracone, krzywa pomiarowa usunięta z pamięci programu, a w oknie wykresów pozostanie układ współrzędnych oraz wcześniej wyświetlone krzywe.

Jeśli wybrana zostanie funkcja **Tak**, otwarte zostanie okno **Zachowaj wynik pomiaru** (patrz: Rys. 3.3), pozwalające zachować dane z wykonanego pomiaru oraz parametry pomiaru w pliku z rozszerzeniem **.vol**, którego nazwę trzeba podać w okienku **Nazwa pliku**. Nazwę nadawaną krzywej należy wpisać w okienku **Nazwa krzywej**. Jeżeli krzywej nie zostanie nadana nazwa, program nadaje jej automatycznie nazwę USER, z kolejnym numerem. Podobnie, jeżeli krzywa o identycznej nazwie istnieje już w pliku, program dodaje jej automatycznie kolejny numer.

Uwaga! Rozdzielczość obrazowania krzywej na ekranie nie jest związana z zakresem pomiarowym. Wybór zbyt mało czułego zakresu pomiarowego powoduje pogorszenie stosunku sygnału do szumu dla rejestrowanej krzywej. Wybór zbyt czułego zakresu może powodować przesterowanie i błędne pomiary prądów. W danym zakresie nie należy mierzyć prądów o wielkości zbliżonej do maksymalnej (dla danego zakresu). W niektórych przypadkach przesterowanie sygnału wejściowego może następować już przy prądach o wielkości 50-70% wartości maksymalnej (dla danego zakresu).

Ścieżkę dostępu i nazwę pliku określa się w oknie **Zapisywanie jako**. Jeżeli wybrana zostanie nazwa pliku już istniejącego, krzywa jest do niego dopisywana.

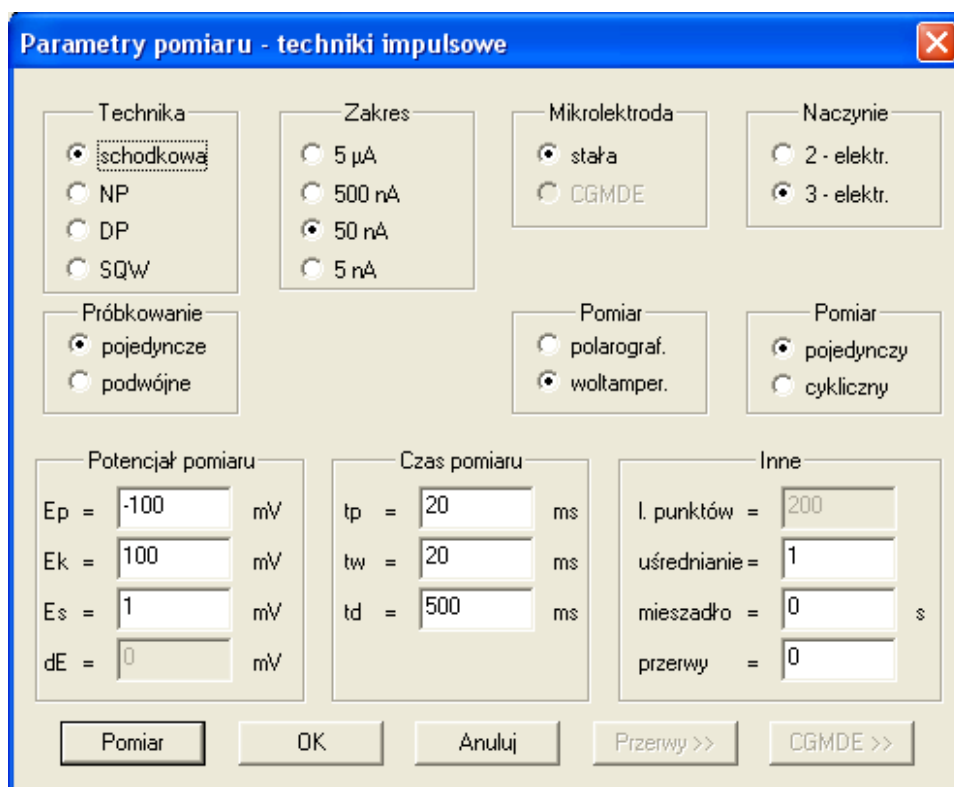
Po zachowaniu krzywej w pliku zostaje ona przeskalowana tak, by całkowicie wypełniać pole przeznaczone na wykres. Na osiach wyświetlane są opisy odpowiadające punktom E_p i E_k (potencjału początkowego i końcowego, patrz: okno **Parametry pomiaru**) oraz minimalna i maksymalna wartość prądu zmierzona w tym zakresie potencjału.



Rys. 3. 3. Okno: Zachowaj wynik pomiaru.

3. 2. FUNKCJA ► Pomiar ► Parametry pomiaru - techniki impulsowe

Wybór tej funkcji otwiera okno dialogowe, umożliwiające dobór parametrów pomiaru w wybranej technice impulsowej (patrz: Rys. 3.4). Po włączeniu, w oknie prezentowany jest zestaw parametrów najczęściej stosowanych, co pozwala przy wprowadzaniu parametrów konkretnego eksperymentu korygować tylko niektóre.



Rys. 3. 4. Okno: **Parametry pomiaru**, dla technik impulsowych.

W oknie dialogowym można wyróżnić następujące elementy.

Ramka **Technika** pomiaru, w której można zaznaczyć jedną z poniższych technik.

- Technika **schodkowa**, w której przebieg napięciowy, polaryzujący elektrodę, złożony jest ze schodków napięciowych o wysokości E_s i czasie trwania t , od potencjału początkowego E_p do potencjału końcowego E_k (patrz: Rys. 3.5).

Każdy schodek ma wysokość E_s oraz czas trwania t , równy:

$$t = t_k, \text{ przy pomiarze polarograficznym}$$

$$t = 2t_w + 2t_p, \text{ przy pomiarze woltamperometrycznym z pojedynczym i podwójnym próbkowaniem.}$$

gdzie: t_k : czas życia kropli

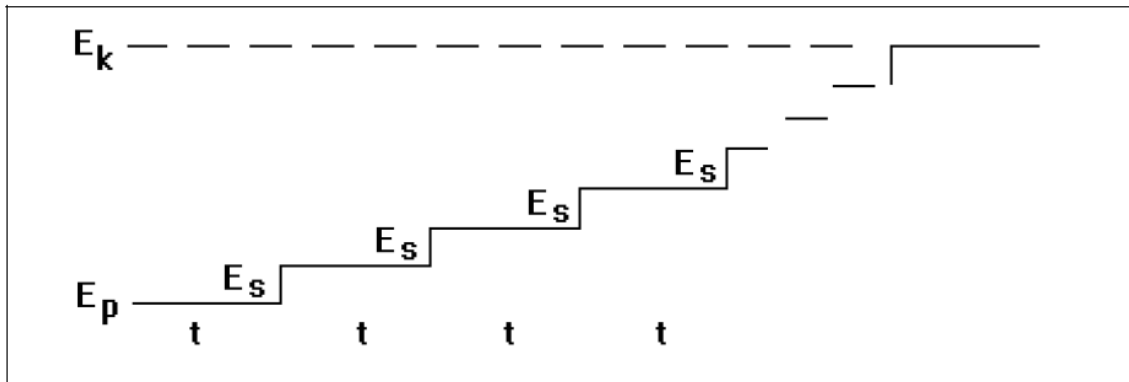
t_w : czas oczekiwania

t_p : czas próbkowania

Liczba schodków n , realizujących dany pomiar, wynika z podzielenia wartości bezwzględnej różnicy potencjałów końcowego i początkowego przez wysokość schodka:

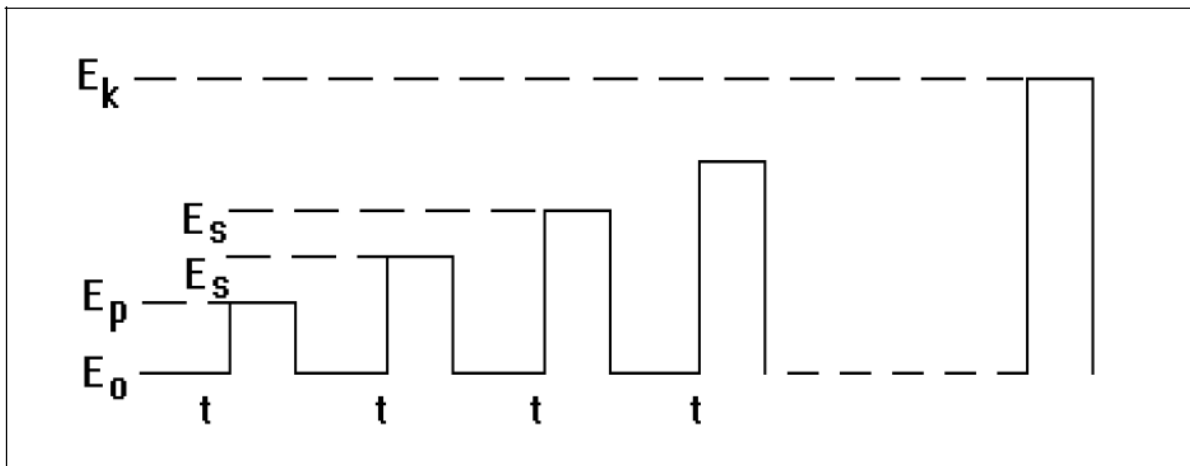
$$n = (E_k - E_p) / E_s.$$

Liczba schodków i związana z nimi liczba punktów pomiarowych nie może przekraczać 1000 (pomiar pojedynczy).



Rys. 3.5. Schemat zmian potencjału w technice schodkowej.

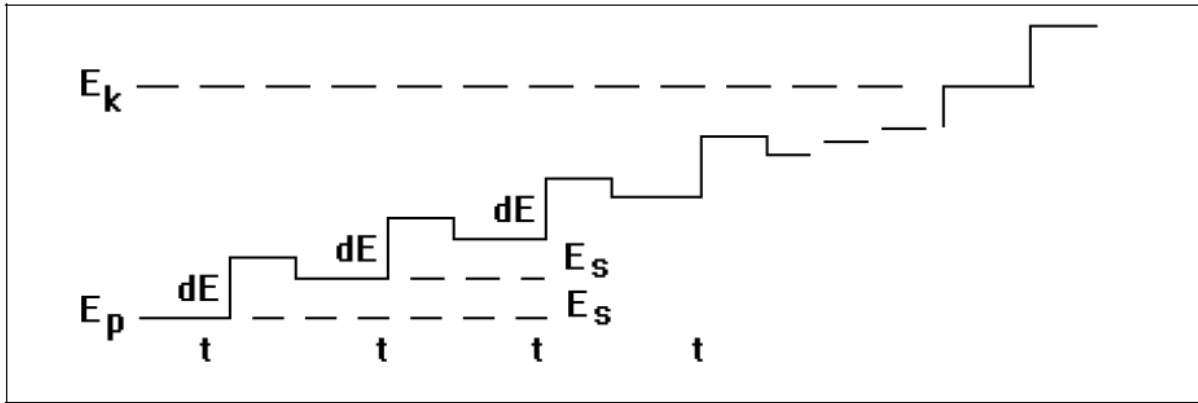
- Technika **impulsowa normalna (NP)**, w której przebieg napięciowy, polaryzujący elektrodę, złożony jest z impulsów o wzrastającej (o napięcie schodka E_s) wartości od potencjału początkowego E_p , do potencjału końcowego E_k , nałożonych na stałe napięcie odniesienia E_0 (Rys. 3.6).



Rys. 3.6. Schemat zmian potencjału w technice impulsowej normalnej.

Czas trwania impulsu jest równy sumie czasu oczekiwania i czasu próbkowania ($t_w + t_p$). Czas pomiędzy końcami kolejnych impulsów t , jest przy pomiarze polarograficznym równy czasowi t_k , natomiast przy pomiarze woltamperometrycznym jest dwukrotnie dłuższy ($2t_w + 2t_p$). Przy pomiarze polarograficznym impuls generowany jest dokładnie po czasie równym ($t_k - t_w - t_p$), a kończy się dokładnie po czasie t_k , po którym wysyłany jest do młotka elektromagnetycznego impuls obrywający kroplę i rozpoczyna się odliczanie czasu dla kolejnego punktu pomiarowego.

- Technika **impulsowa różnicowa (DP)**, w której przebieg napięciowy, polaryzujący elektrody, składa się z impulsów o stałej wysokości dE , nałożonych na narastające schodkowo napięcie (patrz: Rys. 3.7).



Rys. 3.7. Schemat zmian potencjału w technice impulsowej różniczkowej.

Czas trwania impulsu jest równy sumie czasu oczekiwania i czasu próbkowania ($t_w + t_p$). Czas pomiędzy końcami kolejnych impulsów t , jest przy pomiarze polarograficznym równy czasowi t_k , natomiast przy pomiarze woltamperometrycznym jest dwukrotnie dłuższy ($2t_w + 2t_p$). Przy pomiarze polarograficznym impuls generowany jest po czasie równym dokładnie ($t_k - t_w - t_p$) a kończy się dokładnie po czasie t_k , po którym wysyłany jest do młotka elektromagnetycznego impuls obrywający kroplę i rozpoczyna się odliczanie czasu dla kolejnego punktu pomiarowego. Impulsy skierowane są zgodnie ze znakiem napięcia dE .

Technika impulsowa różniczkowa z próbkowaniem podwójnym, realizowana jako pomiar woltamperometryczny jest równoważna woltamperometrii fali prostokątnej Ramaleya (impuls w kierunku zmian potencjału) lub Osteryoung (impuls w kierunku przeciwnym do kierunku zmian potencjału). W woltamperometrii fali prostokątnej zwyczajowo podawana jest amplituda, natomiast w technice impulsowej różniczkowej parametr dE oznacza wysokość impulsu (tj. wielkość równą podwojonej amplitudzie).

- Technika **fali prostokątnej (SQW)**, w której przebieg napięciowy, polaryzujący elektrody, składa się z serii pięciu par impulsów o stałej amplitudzie, nałożonych na narastające schodkowo napięcie (patrz: Rys.3.8). Pierwszy impuls skierowany jest zgodnie ze znakiem napięcia dE (a zatem dE w tej technice oznacza amplitudę). Czas trwania każdego impulsu jest równy sumie czasu oczekiwania i próbkowania ($t_w + t_p$). Seria impulsów inicjowana jest po czasie równym dokładnie ($t_k - 10t_w - 10t_p$) i kończy się dokładnie po czasie t_k . Jednocześnie wysyłany jest do młotka elektromagnetycznego impuls obrywający kroplę oraz rozpoczyna się odmierzenie czasu dla kolejnego punktu pomiarowego.

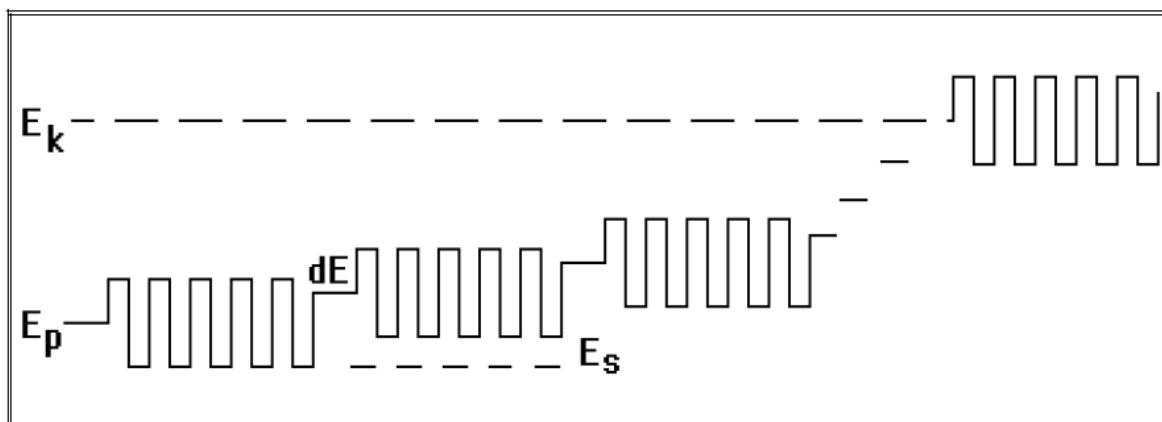
Czas t_k musi być równy lub dłuższy od ($11t_w + 11t_p$).

Przy próbkowaniu pojedynczym prąd mierzony jest jako:

$$(\Sigma i_z - \Sigma i_p)/3$$

gdzie: Σi_z - suma prądów próbkowanych dla trzech ostatnich impulsów o znaku zgodnym ze znakiem napięcia dE ; Σi_p - suma prądów próbkowanych dla trzech ostatnich impulsów o znaku przeciwnym do znaku napięcia dE .

W przypadku próbkowania podwójnego, od powyższej wartości odejmowana jest wartość prądu próbkowanego przy potencjale schodka bezpośrednio przed przyłożeniem serii impulsów.



Rys. 3.8. Schemat zmian potencjału w technice fali prostokątnej.

Ramka **Próbkowanie** obejmuje dwie możliwości.

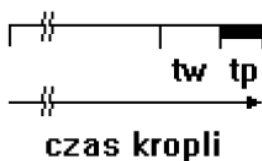
- Próbkowanie **pojedyncze**, przy którym prąd próbkowany jest jednorazowo dla każdego punktu pomiarowego a jego wartość średnia w czasie próbkowania t_p podawana jest jako współrzędna prądowa punktu. Próbkowanie wykonywane jest na końcu schodka napięciowego lub impulsu. Jedynie w technice fali prostokątnej prąd mierzony jest jako:

$$(\Sigma i_z - \Sigma i_p)/3$$

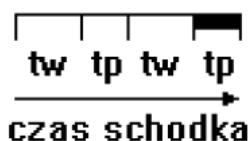
gdzie: Σi_z - suma prądów próbkowanych przy trzech ostatnich impulsach o znaku zgodnym ze znakiem napięcia dE ; Σi_p - suma prądów próbkowanych przy trzech ostatnich impulsach o znaku przeciwnym do znaku napięcia dE .

Poniżej podano diagramy czasowe punktu pomiarowego w poszczególnych technikach pomiarowych przy próbkowaniu pojedynczym. Linia pogrubioną zaznaczono przedziały czasowe, w których wykonywane jest próbkowanie.

Dla **techniki schodkowej**:



pomiar polarograficzny, czas trwania kropli t_k większy lub równy $t_w + t_p$

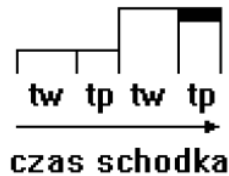


pomiar woltamperometryczny, czas trwania schodka = $2t_w + 2t_p$

Dla **techniki impulsowej normalnej i różnicowej**:

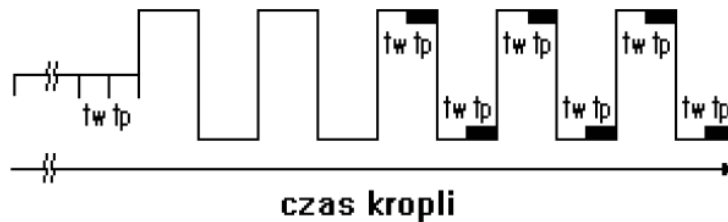


pomiar polarograficzny, czas trwania kropli t_k większy lub równy $2t_w + 2t_p$



pomiar woltamperometryczny, czas trwania schodka = $2t_w + 2t_p$

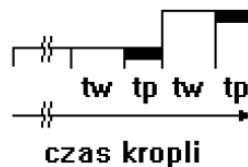
Dla **techniki fali prostokątnej**:



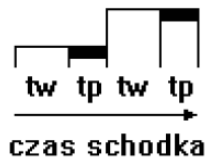
czas trwania kropli t_k większy lub równy $11t_w + 11t_p$.

- Próbkowanie **podwójne**, przy którym dla każdego punktu pomiarowego wykonywane są dwa próbkowania. Od wartości prądu, otrzymanej jak przy próbkowaniu pojedynczym, odejmowana jest wartość prądu próbkowanego bezpośrednio przed wygenerowaniem impulsu. Czasy obydwu próbkowań są równe i poprzedzone równymi czasami oczekiwania. Poniżej podano diagramy czasowe punktu pomiarowego w poszczególnych technikach przy próbkowaniu podwójnym. Na czarno zaznaczono przedziały czasowe, w których wykonywane jest próbkowanie.

Dla **techniki impulsowej normalnej i różnicowej**:

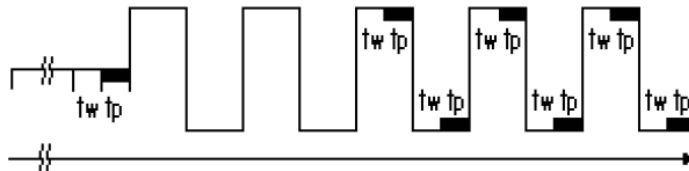


pomiar polarograficzny, czas trwania kropli t_k większy lub równy $2t_w + 2t_p$



pomiar woltamperometryczny, czas trwania schodka = $2t_w + 2t_p$

Dla **techniki fali prostokątnej**



czas trwania kropli t_k większy lub równy $11t_w + 11t_k$

Zastosowanie próbkowania podwójnego w technice fali prostokątnej, instrumentalnie dopuszczalne, ma ograniczone zastosowanie.

Programowanie zakresu zmienności potencjałów odbywa się w ramce **Potencjał pomiaru**.

- **Ep**, potencjał początkowy, może być wybrany w zakresie od -7000 mV do +7000 mV, z rozdzielczością 1 mV
- **Ek**, potencjał końcowy, może być wybrany w zakresie od -7000 mV do +7000 mV, z rozdzielczością 1 mV
- **Es**, potencjał schodka, może być wybrany w zakresie od 0 mV do +7000 mV, z rozdzielczością 1 mV, potencjał schodka musi być dobrany w taki sposób, by możliwa była realizacja co najmniej 5 punktów pomiarowych. Potencjały początkowy **Ep** i końcowy **Ek** wyznaczają zakres i kierunek zmian potencjału.

Wysokość schodka **Es** powinna być tak dobrana, by pozwalała, przy założonej liczbie punktów pomiarowych (ustalanej w okienku **liczba punktów**) osiągnięcie potencjału końcowego **Ek**.

Mając podane wartości potencjałów **Ep**, **Ek**, i **Es**, program samoczynnie oblicza liczbę realizowanych punktów pomiarowych. W tym wypadku liczba punktów wpisanych w okienku **liczba punktów**, różna od obliczonej przez program, będzie ignorowana. Liczba wpisana w okienku **liczba punktów**, (równa lub większa od 5) będzie realizowana przez program tylko w wypadku, gdy z wartości parametrów **Ep**, **Ek**, i **Es** nie można obliczyć ilości punktów pomiarowych, np przy pomiarach ze stałym potencjałem.

Przyjęcie $E_p = E_k$, i $E_s = 0$, oznacza, że realizowany jest pomiar amperometryczny, wówczas pozycja **liczba punktów** wyznacza ilość punktów pomiarowych.

- **E0**, potencjał odniesienia w technice impulsowej normalnej, może być wybrany w zakresie od -7000 mV do +7000 mV, z rozdzielczością 1 mV
- **dE**, oznaczana jako amplituda w technice fali prostokątnej lub wysokość impulsu w technice impulsowej różniczkowej, musi być dobrana w taki sposób, by dodana do wartości potencjału **Ep** lub **Ek** nie przekroczyła wartości granicznych od -7000 mV do +7000 mV. Wartość potencjału **dE** można określić z rozdzielczością 1 mV.

Ramka **Zakres**, umożliwia dobranie zakresu maksymalnego prądu pomiarowego. Możliwy jest pomiar w czterech zakresach pomiarowych: 5 μ A, 500 nA, 50 nA, 5 nA (podane liczby wskazują maksymalną wartość prądu, który może być zmierzony w danym zakresie). Dopuszczalny jest pomiar prądu o wartości przekraczającej o 50% wartość dowolnego zakresu, przy czym nie jest to zalecane ze względu na możliwość przesterowania sygnału wejściowego lub zafałszowania rejestrowanych sygnałów, w szczególności dla techniki impulsowej różniczkowej. Zalecany zakres prądowy, od którego należy rozpoczynać pomiary wynosi 50 nA. Wybór zakresu o zbyt małej czułości spowoduje wzrost liczby zakłóceń oraz pogorszenie stosunku sygnału do szumu.

Dodatkowo możliwe jest rozszerzenie zakresów pomiarowych w niskich zakresach prądów przez zastosowanie przedwzmacniacza pomiarowego.

Programowanie parametrów czasowych odbywa się w ramce **Czas pomiaru**, podawanych w milisekundach. Okienka pozwalają na wpisanie wartości od 0 do 9999 ms.

- **tp**, czas próbkowania, podczas którego mierzony jest prąd.
- **tw**, czas wyczekiwania, liczony od momentu przyłożenia impulsu do rozpoczęcia pomiaru prądu (próbkowania prądu). Odliczany jest przed każdym próbkowaniem (nawet gdy nie ma impulsu a więc także przy próbkowaniu podwójnym, przed pierwszym próbkowaniem). Konstrukcja analizatora umożliwia próbkowanie bez czasu oczekiwania, możliwe jest więc wybranie czasu oczekiwania równego zero. Zwykle jednak wybiera się czas oczekiwania ok. 20 ms, aby zaburzenia prądu wprowadzone przez impuls napięciowy zanikły.
- **td**, czas opóźnienia. Czas odmierzany przed rozpoczęciem pomiaru, tylko w pierwszym cyklu pomiarowym. Podczas odmierzania czasu **td** elektroda pracująca utrzymywana jest na potencjale **Ep**. Funkcją parametru **td** jest zapewnienie czasu niezbędnego dla narośnięcia kropli (w przypadku pomiarów na kapiącej elektrodzie rtęciowej - DME), uspokojenie kropli i warstwy roztworu wokół jej powierzchni (po generacji kropli przy użyciu elektrody CGMDE) lub kondycjonowanie elektrody na potencjale początkowym. (Uwaga! jeżeli maksymalny czas **td** wynoszący 9999 ms nie jest wystarczający do osiągnięcia równowagi na elektrodzie, można do tego celu wykorzystać czas przerwy, korzystając z funkcji **Przerwy**).
- **tk**, czas kropli, występujący tylko przy pomiarze polarograficznym, musi być większy lub równy od:
 $tw + tp$ w technice schodkowej z pojedynczym próbkowaniem
 $2tw + 2tp$ w technikach impulsowych, normalnej i różniczkowej
 $11tw + 11tp$ w technice fali prostokątnej.

Ramka **Pomiar**, pozwala na wybór sposobu przeprowadzenia pomiaru i organizacji punktu pomiarowego. Nazwy pomiar polarograficzny i pomiar woltamperometryczny nawiązują do pomiarów realizowanych na kapiącej elektrodzie rtęciowej DME (pomiar woltamperometryczny na DME znany jest w środowisku elektroanalityków jako oscylopolarografia).

Zgodnie z zaleceniami IUPAC, o nazwie techniki decyduje zastosowana elektroda, nazwa polarografia dotyczy technik realizowanych na kapiącej elektrodzie rtęciowej. We wszystkich pozostałych przypadkach (włączając w to pomiar na pojedynczej kropli DME) technika nosi nazwę woltamperometrii.

- Pomiar **polarograficzny**, przy którym czas każdego punktu pomiarowego równy jest czasowi t_k (czas życia kropli w przypadku DME), który musi być równy lub dłuższy od odpowiedniej wielokrotności sumy czasów oczekiwania t_w i próbkowania t_p . Przy współpracy z elektrodą CGMDE po czasie t_k generowany jest impuls młotka elektromagnetycznego, zrywający kroplę, następuje generacja nowej kropli i rozpoczyna się realizacja kolejnego punktu pomiarowego. Ten rodzaj pomiaru jest także zalecany przy współpracy z elektrodami stałymi, ponieważ pozwala na większą swobodę w doborze parametrów czasowych punktu pomiarowego.
- Pomiar **woltamperometryczny**, przy którym cała krzywa pomiarowa uzyskiwana jest na pojedynczej kropli (w przypadku stosowania elektrod rtęciowych). Czas życia kropli t jest wyznaczany przez sumę czasu t_d oraz czasu trwania pomiaru i można go wyliczyć ze wzoru:

$$t = t_d + k[(E_k - E_p)/E_s](2t_w + 2t_p)$$

gdzie: $k = 1$ dla pomiaru pojedynczego i $k = 2$ dla pomiaru cyklicznego

$2t_w + 2t_p$ - czas realizacji pojedynczego punktu pomiarowego

$(E_k - E_p)/E_s$ - ilość punktów pomiarowych

W przypadku pracy na kapiącej elektrodzie rtęciowej (DME) czas t musi być krótszy od czasu życia kropli swobodnie kapiącej.

W ramce **Pomiar** określa się także sposób zmiany potencjału polaryzującego elektrodę.

- Przebieg **pojedynczy**, w którym realizowany przebieg napięciowy rozpoczyna się od potencjału początkowego E_p i kończy się na potencjale końcowym E_k .
- Przebieg **cykliczny**, w którym realizowany jest przebieg od potencjału E_p do E_k a następnie, od potencjału E_k do E_p ; a na ekranie monitora wyświetlane są dwie krzywe, odpowiadające przebiegowi rejestrowanemu przy zmianie potencjału w kierunku ujemnym (krzywa katodowa) i w kierunku dodatnim (krzywa anodowa).

Ramka **Mikroelektroda**, która pozwala na wybór algorytmu pracy zespołu akcesoriów, właściwego dla obsługi danego typu elektrody pomiarowej.

- Mikroelektroda **stała**, elektroda stała nie wymaga obsługi programowej.

Ramka **Naczynie**, pozwala skonfigurować układ pomiarowy potencjostatu.

- Naczynie **2-elektrodowe** to naczynie pomiarowe z dwoma elektrodami: elektrodą pracującą **WORK** (od ang. working, w zależności od wybranego potencjału pomiarowego będzie to katoda lub anoda) i zwartych ze sobą wejść

elektrod pomocniczej **AUX** (od ang. auxiliary) i odniesienia **REF** (od ang. reference). Potencjostat nie kompensuje spadku napięcia spowodowanego opornością roztworu a przez obydwie elektrody ogniwa płynie prąd.

Elektroda odniesienia (**REF**) musi być w tym wypadku zdolna do przyjęcia określonego prądu bez istotnej zmiany potencjału, powinna zatem mieć niską oporność i dużą powierzchnię (znacznie większą od powierzchni elektrody pracującej).

- Naczynie **3-elektrodowe**, naczynie pomiarowe z trzema elektrodami:
 - pracującą (**WORK**),
 - pomocniczą (**AUX**), wykonaną najczęściej z drutu platynowego,
 - odniesienia (**REF**), którą może być nasycona lub normalna elektroda kalomelowa, chlorosrebrowa lub siarczanowa.

Prąd mierzony przepływa pomiędzy elektrodą pracującą (**WORK**) a pomocniczą (**AUX**), natomiast elektroda odniesienia (**REF**) wyznacza potencjał odniesienia i nie przepływa przez nią prąd. Zastosowanie elektrody odniesienia o zbyt dużej oporności (np. przeznaczonej do pomiarów potencjometrycznych) może spowodować pogorszenie wyników pomiarów. Potencjostat kompensuje spadek napięcia spowodowany opornością roztworu pomiędzy elektrodami pomocniczą i odniesienia, dlatego w pomiarach, w których oporność nie skompensowana (tzn. pomiędzy elektrodą odniesienia a pracującą) powinna być możliwie mała, elektroda odniesienia powinna być usytuowana możliwie blisko elektrody pracującej (np. kapilara Luggina).

W kolejnych oknach wprowadza się pozostałe parametry.

- **Liczba punktów** (pomiarowych), możliwa do ustawienia w zakresie 1 - 999. Praktycznie realizowana będzie zawsze liczba punktów pomiarowych ograniczona przez rozdzielczość monitora i karty graficznej, którą, w przybliżeniu, można obliczyć jako 90% rozdzielczości poziomej monitora. Zazwyczaj ustawiana jest liczba punktów pomiarowych potrzebna do osiągnięcia przez układ zadanego potencjału końcowego E_k . Przy danej wysokości schodka E_s liczbę punktów pomiarowych n wylicza się ze wzoru:

$$n = (E_p - E_k) / E_s$$

gdzie: E_p potencjał początkowy, E_k potencjał końcowy, E_s wysokość schodka

- **Uśrednianie**, z n pomiarów, maksymalnie 999, (gdzie n jest liczbą wpisaną przez użytkownika w ramce). W przypadku pomiaru pojedynczego i cyklicznego n oznacza ilość przebiegów uśrednianych. Uśrednianie odbywa się w czasie rzeczywistym a jako wynik pomiaru otrzymywana jest jedna krzywa będąca średnią z n pomiarów. Uśrednianie pozwala m. in. obniżyć poziom zakłóceń.
- **Mieszadło**, czas spoczynku, maksymalnie 99, mierzony w sekundach, od momentu wyłączenia mieszadła do chwili rozpoczęcia pomiaru. Czas ten odmierzany jest zawsze po wyłączeniu mieszadła bez względu na to czy mieszadło było włączone w czasie realizacji przerwy czy przed pomiarem. Czas spoczynku pozwala na uspokojenie roztworu po wyłączeniu mieszania i odtleniania a przed rozpoczęciem pomiaru.
- **Przerwy**, po wpisaniu ilości przerw (max. 7) uaktywnia się wirtualny klawisz **Przerwy >>**, pozwalający na otwarcie okna dialogowego obsługi przerw.

- Przycisk **Pomiar**, rozpoczynający procedurę pomiaru, działający identycznie jak funkcja ► **Pomiar** ► **Start pomiaru**.
- Przycisk **Przerwy >>**, otwiera okno dialogowe parametrów przerw (patrz: Rys. 3.9), w którym wpisywany jest **Potencjał [mV]** i **Czas [minuty: sekundy]**, przy których zostanie wykonana przerwa w pomiarze. Przerwy zaprogramowane przy potencjałach znajdujących się poza przedziałem wyznaczonym przez E_p i E_k , realizowane są przed pomiarem, w kolejności zgodnej z wpisem w oknie dialogowym, pozostałe w miarę osiągnięcia potencjału. Przy pomiarze cyklicznym przerwy realizowane są tylko przy zmianach potencjału od napięcia początkowego E_p do napięcia końcowego E_k , nie są realizowane przy powrocie potencjału. W trakcie realizacji przerwy automatycznie włączane jest mieszadło. Wyłączenie mieszadła poprzedza moment zakończenia przerwy o odcinek czasu podany w okienku **mieszadło**.

	Potencjał [mV]	Czas [minuty : sekundy]	
1.	-200	0	15
2.	-150	0	5
3.	230	0	30
4.	0	0	0
5.	0	0	0
6.	0	0	0
7.	0	0	0

Anuluj OK

Rys. 3.9. Okno dialogowe: **Przerwy**.

3. 3. FUNKCJA ► Pomiar ► Parametry pomiaru – techniki liniowe

Wybór tej funkcji otwiera okno dialogowe, umożliwiające dobór parametrów pomiaru w technikach liniowych (LSV, Linear Sweep Voltammetry, Linear Potential Scan Voltammetry), patrz: Rys. 3.10.

W oknie dialogowym umieszczone są pola umożliwiające zaprogramowanie parametrów procedury pomiarowej.

Ramka dE/dt , określająca szybkość polaryzacji w 13 ustalonych podzakresach. Jest to szybkość zmiany napięcia polaryzującego elektrody. Cyfrowy charakter sygnału wyjściowego wymusza dyskretną zmianę wartości napięcia i czasu. Niewielki krok kwantowania, wynoszący 0.125 mV dla potencjału i 1 ms dla czasu, pozwala na generację przebiegów quasi liniowych o szybkościach polaryzacji zestawionych w Tabeli 2. Ilość punktów pomiarowych na krzywej wynika z zakresu potencjału i

wysokości schodka, (która jest związana z szybkością polaryzacji dE/dt - Tabela 1) i dana jest wzorem:

$$n = (E_k - E_p)/h$$

gdzie: n - ilość punktów pomiarowych, h - wysokość schodka [mV], E_k - potencjał końcowy [mV], E_p - potencjał początkowy [mV].

Ramka **Zakres**, umożliwia dobranie zakresu maksymalnego prądu pomiarowego. Możliwy jest pomiar w czterech zakresach pomiarowych: 5 μ A, 500 nA, 50 nA, 5 nA (podane liczby wskazują maksymalną wartość prądu, który może być zmierzony w danym zakresie). Więcej szczegółów dotyczących wyboru zakresu podanych jest przy opisie funkcji **Parametry pomiaru - techniki impulsowe**.

Tabela 1: Parametry generacji przebiegu napięciowego dla poszczególnych szybkości polaryzacji.

Szybkość polaryzacji dE/dt [mV/s]	Wysokość schodka h [mV]	Czas trwania schodka [ms]
1.05	0.125	120
2.1	0.25	120
4.2	0.25	60
6.25	0.125	20
12.5	0.25	20
25	0.5	20
50	0.25	5
100	0.5	5
200	1	5
250	0.25	1
500	0.5	1
1000	1	1

* czas trwania schodka jest równoważny czasowi próbkowania prądu. W technikach sterowanych z okna **Parametry pomiaru – techniki liniowe**, próbkowanie prądu trwa przez cały czas trwania schodka.

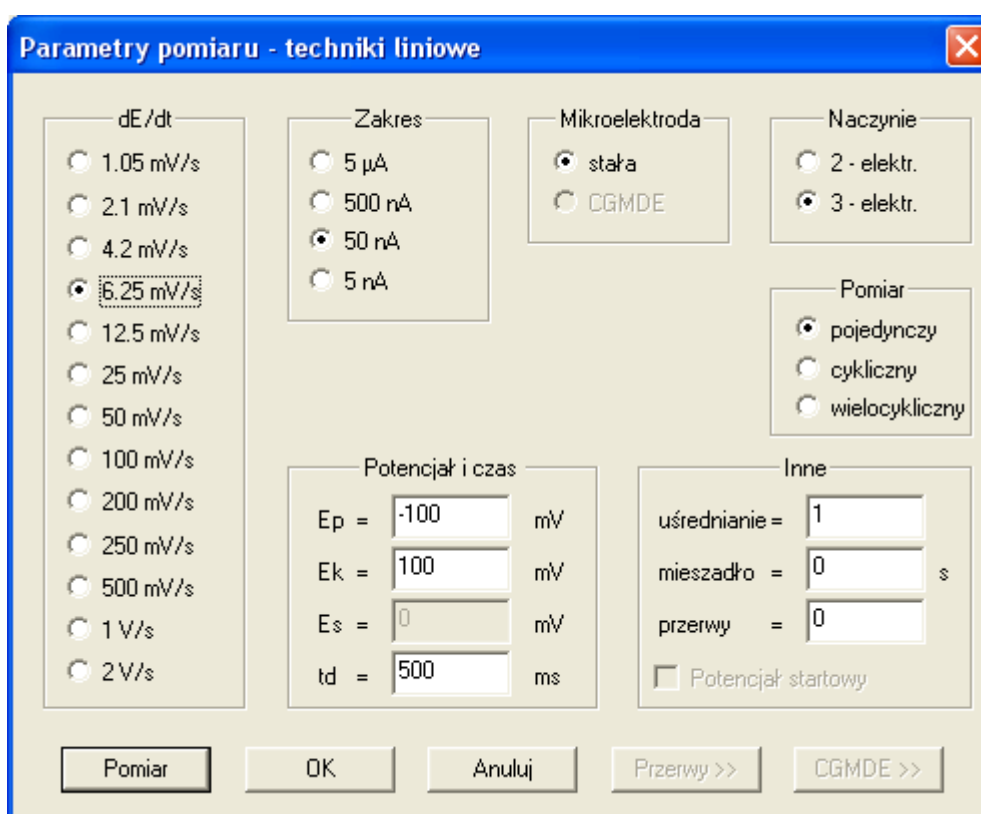
Programowanie zakresu zmienności potencjałów oraz parametrów czasowych odbywa się w ramce **Potencjał i czas**.

- **E_p** , potencjał początkowy, może być wybrany w zakresie od -7000mV do +7000mV, z rozdzielczością 1mV
- **E_k** , potencjał końcowy, może być wybrany w zakresie od -7000mV do +7000mV, z rozdzielczością 1mV

Są to skrajne potencjały zakresu napięcia zmienianego podczas pomiaru. Wyznaczają kierunek zmiany potencjału elektrody w przypadku pomiaru pojedynczego od **E_p** do **E_k** (**Pomiar ► pojedynczy**) a przypadku pomiaru cyklicznego i wielo cyklicznego (**Pomiar ► cykliczny** lub **Pomiar ► wielocykliczny**) kierunek zmiany potencjału w pierwszej części cyklu

pomiarowego (w drugiej części cyklu kierunek zmian potencjału jest przeciwny, od E_k do E_p).

- **E_s** , potencjał startu, może być wybrany w zakresie od -7000mV do +7000mV, z rozdzielczością 1mV
Jest to potencjał, który jest uwzględniany tylko w czasie pierwszego przebiegu pomiaru wielocyklicznego. Rejestracja pierwszej krzywej rozpoczyna się od wartości potencjału E_s .
- Okienko czasu opóźnienia **td** (patrz także Funkcja **Parametry pomiaru - techniki impulsowe**).



Rys. 3.10. Okno: **Parametry pomiaru dla technik liniowych**.

Ramka **Pomiar**, pozwala na wybór sposobu przeprowadzenia pomiaru.

- Pomiar **pojedynczy**, w którym realizowany przebieg napięciowy rozpoczyna się od potencjału początkowego E_p i kończy się na potencjale końcowym E_k .
- Pomiar **cykliczny**, w którym realizowany jest przebieg od potencjału E_p do E_k , a następnie od potencjału E_k do E_p a na ekranie monitora wyświetlane są dwie krzywe.
- Pomiar **wielocykliczny**, w którym potencjał elektrody zmienia się tak, jak w pomiarze cyklicznym, z tym, że pomiar powtarzany jest wielokrotnie i za każdym razem rejestrowana jest krzywa woltamperometryczna. Ilość powtórzeń zależna jest od liczby wpisanej w polu **liczba cykli**, które jest aktywne, jeżeli wybrano opcję pomiaru wielo cyklicznego.

Okienko **liczba cykli**, aktywne gdy wybrano pomiar wielocykliczny pozwala na wpisanie ilości cykli pomiarowych w zakresie od 1 do 999. Wpisanie w okienku wartości 0 oznacza "pomiar bez końca", który może być przerwany przez użytkownika funkcją **Pomiar ► Stop**.

Uwaga! - podczas realizacji pomiaru wielocyklicznego możliwe jest zapamiętanie tylko 20 ostatnich przebiegów wraz z informacją o numerze kolejnym przebiegu, liczonym od początku pomiaru. Pozostałe (wcześniejsze) przebiegi są bezpowrotnie tracone. Obraz przebiegu wielocyklicznego na ekranie aktualizowany jest (do ostatnich 20 krzywych) tylko w momentach skalowania wykresu, jeśli nie zachodzi konieczność przeskalowania, to na ekranie pozostanie ślad po zadanej liczbie cykli pomiarowych.

Podczas zapisywania wyników pomiarów przebiegu wielocyklicznego okno dialogowe zapisuje dane w postaci całego pliku, którego nazwę trzeba podać w okienku **Nazwa krzywej** wraz z ewentualnym komentarzem w okienku **Komentarz**.

Plik jest programowo dzielony na poszczególne krzywe, które mogą być oddzielnie czytane w funkcji **► Plik ► Otwórz**.

Ramki: **Pomiar, Elektroda, Naczynie**, okienka: **uśrednianie, mieszadło i przerwy**, klawisze wirtualne: **Pomiar, Przerwy>>, CGMDE>>**: funkcjonują identycznie jak w przypadku technik impulsowych, patrz funkcja **Parametry pomiaru - techniki impulsowe**.

3. 4. FUNKCJA ► Pomiar ► Akcesoria

Wybór tej funkcji otwiera interaktywne okno (patrz: Rys. 3.11) ustalania parametrów pracy i testowania akcesoriów statywu elektrodowego i zespołu elektrody CGMDE.

Analizator M161, **M162** oraz statyw muszą być włączone by obserwować i stosować polecenia tego menu. Jeśli analizator nie został włączony lub nie działa prawidłowo, program otwiera okno z informacją o braku komunikacji (patrz: Rys. 3.1).

W obrębie okna można wyróżnić następujące elementy.

Okienko **Szybkość mieszadła**, pozwalające na regulację napięcia zasilającego mieszadło, wyrażonego w procentach, możliwe jest ustawienie wartości od 1 do 99%, program przy włączeniu ustawia wartość 50%, co odpowiada najczęściej używanej prędkości mieszadła zainstalowanego w statywie elektrodowym.

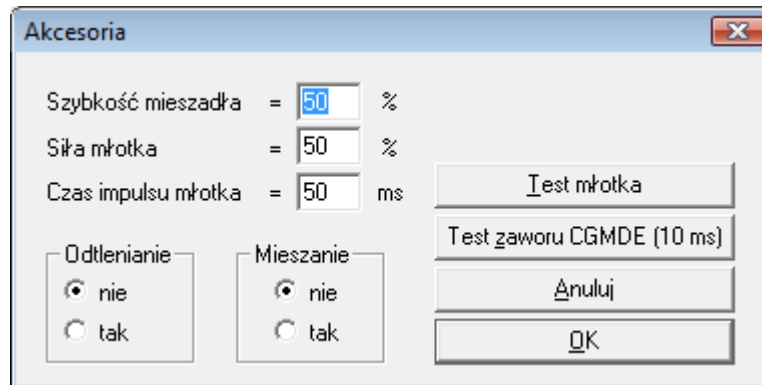
Nowa wartość ustawionego napięcia zasilającego, tym samym nowa prędkość obrotowa będzie realizowana od pierwszego programowego włączenia mieszadła, np. przez wybór funkcji **tak**, w ramce: **Mieszanie**. Jeśli mieszadło włączy się przyciskiem na panelu czołowym statywu elektrodowego, to nowa prędkość obrotowa będzie realizowana dopiero po zamknięciu okna dialogowego **Akcesoria**.

Okienko parametrów młotka zrywającego krople, a w nim następujące parametry.

- **Siła młotka**, pozwalające na regulację napięcia zasilającego młotek, wyrażonego w procentach, możliwe jest ustawienie wartości od 0 do 99%, program przy włączeniu ustawia wartość 50%, co odpowiada przeciętnej sile uderzenia młotka zainstalowanego w statywie elektrodowym. Nowa wartość ustawionego napięcia zasilającego, tym samym nowa siła uderzenia będzie

realizowana od pierwszego programowego włączenia młotka, np. klawiszem wirtualnym **Test młotka**. Jeśli młotek włączamy przyciskiem na panelu czołowym analizatora w polu **Akcesoria**, to nowa siła uderzenia będzie realizowana dopiero po zamknięciu okna dialogowego **Akcesoria**.

- **Czas impulsu młotka**, pozwala na określenie długości impulsu załączającego elektromagnes, możliwe jest ustawienie wartości od 1 do 999 ms, program przy włączeniu ustawia wartość 50 ms, najczęściej stosowaną przy współpracy z młotkiem zamontowanym w statywie elektrodowym. Nowa długość impulsu będzie realizowana od pierwszego programowego włączenia młotka, np. klawiszem wirtualnym ► **Test młotka**.



Rys. 3.11. Okno: **Akcesoria**.

Klawisze wirtualne:

- **Test młotka**, pozwala praktycznie sprawdzić poprawność nastaw parametrów impulsu załączającego elektromagnes. Podobne działanie ma przycisk zrywacza kropli na panelu czołowym statywu elektrodowego, który działa jednak przy ustalonym czasie długości impulsu = 50 ms. Włączenie młotka sygnalizowane jest zawsze zapaleniem się lampki kontrolnej w polu włącznika ręcznego na panelu czołowym statywu elektrodowego, a czas włączenia lampki jest równy czasowi włączenia młotka.
- **Test zaworu CGMDE (10ms)**, pozwala praktycznie sprawdzić poprawność regulacji mechanicznej i wartości napięcia zasilającego elektromagnes zaworu dozującego rtęć. Podobne działanie ma przycisk ręczny zaworu dozującego rtęć na panelu czołowym statywu elektrodowego. W obu przypadkach czas załączenia zaworu jest ograniczony do 10 ms.

Do bardziej zaawansowanego testowania zaworu dozującego służy funkcja ► **Pomiar** ► **Test CGMDE** . Włączenie zaworu sygnalizowane jest zawsze zapaleniem się lampki kontrolnej na panelu czołowym statywu elektrodowego, a czas włączenia lampki jest równy czasowi włączenia zaworu.

- **Odtlenianie** ramka ręcznego sterowania zaworu trójdrożnego gazu obojętnego z opcjami:
 - **tak**, zawór włączony, gaz jest podawany do wyjścia odtleniania, (PURGE) umieszczonego w pobliżu dna naczynka pomiarowego.
 - **nie**, zawór wyłączony, gaz jest podawany do wyjścia osłony gazowej, (BLANKET) umieszczonego nad roztworem.

W warunkach rzeczywistego pomiaru zawór gazu jest sterowany programowo i przełączany jednocześnie z mieszadłem. Włącznik ręczny zaworu znajduje się na panelu czołowym statywu elektrodowego. Załączenie zaworu przyciskiem sterowania ręcznego, sygnalizowane zapaleniem lampki kontrolnej na panelu, jest jednoznaczne z wybraniem opcji **tak**.

- **Mieszanie** ramka włącznika mieszadła, z funkcjami:
 - **tak**, mieszadło włączone, praca mieszadła zostanie przerwana programowo jedynie w czasie pomiaru, z wyprzedzeniem czasowym, określonym w okienku **Mieszadło**, w oknie dialogowym **Parametry pomiaru**.
 - **nie**, mieszadło wyłączone, poza odcinkami czasowymi wyznaczonymi przez program Włącznik działa analogicznie do przycisku ręcznego na panelu czołowym statywu elektrodowego, włączenie mieszadła jest sygnalizowane zapaleniem lampki na panelu czołowym.

UWAGA! Jeżeli mieszadło i/lub zawór trójdrożny gazu obojętnego, zostały załączone przez operatora przyciskami na panelu czołowym statywu elektrodowego, to w prezentowanej wersji oprogramowania, nie zostaną one programowo odłączone przed rozpoczęciem pomiaru. Jeśli akcesoria zostały załączone z panelu statywu należy je tymi samymi przyciskami wyłączyć, wyjątek stanowi sytuacja, gdy z przyczyn metodycznych wskazane jest załączenie mieszadła lub zaworu w czasie trwania pomiaru.