[2] Jeans, Sir James; "The dynamical theory of gases", 4th Ed., Dover Publis. Inc., N. York (1925) p. 183.
[3] Smorodinski, Ya. "La Temperatura", Ed. Mir., Moskow (1983) p. 39.
[4] "The second law of thermodynamics", Edited by Joseph Kestin, vol. 5; Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Pennsylvania (1976) p. 19.
[5] Harman, P.M. "Energy, Force, and Matter – The Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics", Cambridge University Press, Cambridge, 1st Ed. (1982) p. 50.
[6] Ref. 4, p. 59.
[7] Ref. 4, p. 87.
[8] Ref. 4, p. 186.
[9] Sommerfeld, A.; "Lectures in theoretical physics", vol. 5: "Thermodynamics and statistical mechanics", Academic Press, N. York (1956) p. 38.
[10] Ref. 4, p. 111.
[11] "The Scientific Papers of J.W. Gibbs", vol. 1: "Thermodynamics", Dover Publis., Inc., N. York (1961) p. 462.
[12] Ref. 5, p. 144.
[13] Ehrenberg, W.; Scientific American (1967) *317*, 103.
[14] Schrödinger, E.; "What is life? Mind and Matter", Cambridge University Press, Cambridge (1944).
[15] "A Question of Physics: Conversations in Physics and Biology", Ed. by P. Buckley and F.D. Peat, University of Toronto Press, Toronto (1979) p. 62.
[16] Smoluchowski, V. von; Z. Physick (1912) *13*, 1069.
[17] Szilard, L.; Z. Physik (1929) *53*, 840.
[18] Slater, J.C.; "Introduction to Chemical Physics", McGraw-Hill, N. York (1939).
[19] Wilson, R.A.; "Schrödinger's Cat", Sphere Books, London (1980).
[20] Demers, P.; Canadian Jour. Res. (1944) *22*, 27.
[21] Demers, P.; Canadian Jour. Res. (1945) *A23*, 47.
[22] Brillouin, L.; J. Applied Physics (1951) *334*.
[23] Brillouin, L. "Science and Information Theory", 2nd Ed., Academic Press, N. York (1962).
[24] McCracken, Daniel D.; Scientific American (May 1955) 90.
[25] Engels, Friedrich; "Anti-Dühring", Ed. Paz e Terra, São Paulo, 2ª Ed. (1979).

NOTAS TÉCNICAS

GERAÇÃO DE DOIS TRENS DE PULSOS COM DEFASAGEM DE ALTA PRECISÃO UTILIZANDO-SE O MICROCOMPUTADOR TELEMÁTICA TSI-1000

Ione Iga e Lee Mu-Tao

Departamento de Química; UFSCar; C. Postal 676; 13560 – São Carlos (SP)

(recebido em 5/8/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87)

A técnica de coincidência por tempo de vôo é bastante utilizada em diversos estudos experimentais em física e química. O método é bastante simples e é utilizado quando se quer determinar a energia cinética de partículas resultantes de um dado processo. Para tal mede-se o tempo dispendido pela partícula da região de interação até o detetor. Dependendo-se do sistema em estudo, o tempo de vôo varia de intervalos de nanosegundos (ns), no caso de elétrons[1], a microsegundos (μs), no caso de íons[2] ou fragmentos moleculares.

Em nosso laboratório estudamos processos do tipo:

$$e^- + M_2 \rightarrow M + M^+ + 2e^- \qquad (1)$$

onde e^- representam elétrons, M_2 uma molécula diatômica homonuclear, M^+ o fragmento iônico cuja energia cinética se quer determinar e M o fragmento neutro.

Um esquema experimental padrão utilizado é mostrado na Figura 1. Um canhão pulsado é acionado pelo gerador de pulsos que simultâneamente aciona o "início" do "Biased time to pulse height converter", BTPHC, Ortec model 457. O íon M^+ ao atingir o detetor aciona o "pare". A diferença de tempo é transformada em pulso de amplitude proporcional e é armazenado no Analisador operado no modo PHA.

Um problema que surge na implantação desta técnica refere-se à calibração da escala de tempo. Para tal necessita-se de 2 pulsos com uma defasagem entre si, conhecida com precisão. Um dos pulsos é usado para acionar o "início" do BTHC e outro para o "pare", produzindo-se um pulso de amplitude proporcional. Variando-se a defasagem entre os pulsos calibra-se a escala de tempo na faixa desejada.

Um procedimento que se utiliza em geral para a produção de trens de pulsos, defasados na região de nanosegundos (ns), é através de caixa de atraso acoplada ao gerador de pulsos.

Na faixa de tempos maiores ou iguais a microsegundos

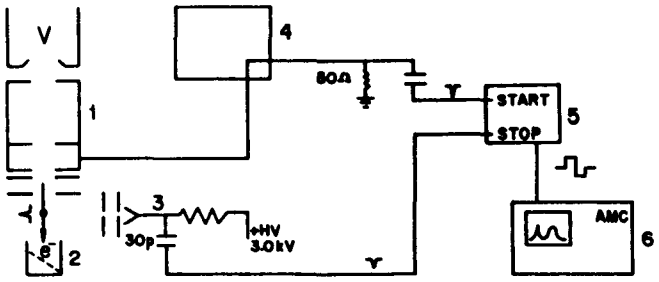

Figura 1. Representação esquemática do arranjo experimental utilizado para o estudo da ionização dissociativa de moléculas por impacto de elétrons. 1 – canhão de elétrons pulsado; 2 – coletor de Faraday; 3 – detetor de íons; 4 – gerador de pulsos; 5 – Brased Time to Pulse Height Converter, Ortec modelo 457; 6 – Analisador Multicanal.

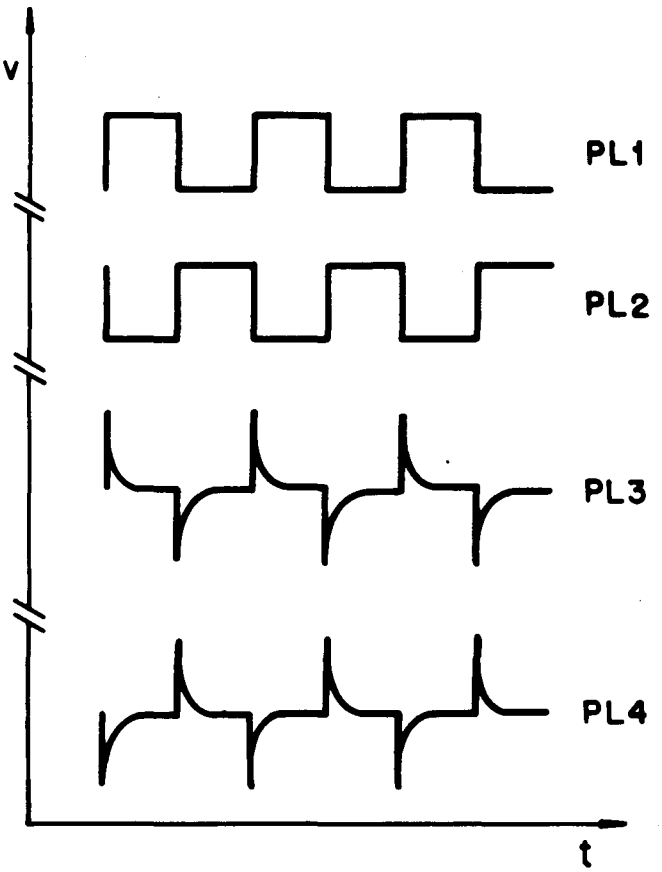

Figura 2. Ondas quadradas PL1 e PL2 e trens de pulsos PL3 e PL4 referidos no texto.

(μs), propomos um procedimento conveniente e direto para a calibração da escala de tempo, dispensando-se o uso do gerador de pulsos e caixa de atraso.

Para tal utilizamos o microcomputador Telemática TSI-1000[3] cuja configuração é: processador central UCP-8085 A, cujo tempo de ciclo de clock é de 330 ns acoplada à memória RAM-8155 de 256 bytes, que tem disponível 22 linhas de entrada/saída (E/S) próprios. Uma destas linhas foi utilizada como saída de uma onda quadrada, (vide PL1, Fig. 2) gerada e também com freqüência ajustável através de programação. Ressalta-se aqui a precisão na freqüência de PL1, diretamente relacionada ao relógio do microcomputador, além da versatilidade de se gerar o pulso na freqüência desejada. Um circuito RC alimentado com a onda quadrada PL1 produz um trem de pulsos[4] (PL3, Fig. 2). Para se obter outro trem de pulsos, com defasagem precisa em relação ao PL3 (vide PL4, Fig. 2), fêz-se o seguinte: alimentou-se 1/4 de um QUAD NAND 7400[5] com 5 volts e a onda quadrada PL1. Este forneceu na saída a onda quadrada (PL2, Fig. 2) (O QUAND NAND 7400 poderia ser substituído por exemplo pelo HEX INVERT 7404)[5]. A onda quadrada Pl2 foi acoplada analogamente a um circuito RC produzindo-se o trem de pulsos PL4. Na Fig. 2 pode se ver claramente que a defasagem, Δt, entre os trens de pulsos PL3 e PL4 é exatamente igual ao meio período, T/2, de cada um dos trens de pulsos. O período, T, pode ser obtido com grande precisão com um frequencímetro e desta forma a defasagem de ambos os pulsos pode ser determinada com altíssima precisão. Essa qualidade deve ser enfatizada como a grande vantagem do método proposto, que torna válida a relação

$$\Delta t = \frac{1}{2\nu} \qquad (2)$$

onde Δt é a defasagem entre os trens de pulsos em segundos e ν a freqüência dos trens de pulsos em Hz. Sendo que a freqüência pode ser medida com alta precisão e também pode ser variada facilmente.

Como exemplo, para produzir uma defasagem de 22,776 μseg as instruções em linguagem ASSEMBLER, para a criação da onda quadrada PL1, são as seguintes:

```
ASSEMBLY          COMENTÁRIOS
MVIA, OFH  . . ;  inicializa os canais de entrada/saída
                  do 8155.
OUT 20
INÍCIO MVIA, 4  . ;  inicia a meia onda quadrada com
                  amplitude máxima.
OUT 22
NOP . . . . . . . . ;  controle do comprimento da meia
                  onda.
NOP
JMP PROX
PROX MVIA, 0  . . ;  inicia a meia onda quadrada com
                  amplitude mínima.
OUT 22
NOP . . . . . . . . ;  controle do comprimento da meia
                  onda.
NOP
JMP INÍCIO  . . ;  reinicia.
```

Para se obter defasagem Δt maiores, pode-se inserir mais NOPS ou então a sub-rotina DELAY[6]. A menor defasagem possível, ou seja a não inclusão de nenhum NOP, é de (9,65 ± 0,18)μseg. Essa imprecisão deve-se a imperfeições na onda quadrada devido ao tempo de subida e descida e inclue também os atrasos respectivos introduzidos pelo componente "QUAD NAND 7400" que são cotados

respectivamente em 22 ns e 15 ns no máximo. Para maiores defasagens o erro será portanto relativamente menor.

O método proposto foi neste caso utilizado para fins específicos de um experimento de tempo de vôo, mas logicamente ele pode ser utilizado para outras finalidades onde se necessita de pulsos com defasagem conhecida com alta precisão na faixa de tempo maiores que microsegundos (μs). Aliás essa limitação de tempo se deve ao microprocessador 8085, o uso de microprocessadores mais velozes poderia extender o limite de tempo para valores menores que μs respeitando é claro atrasos introduzidos pelos demais componentes. Neste trabalho também referimos ao uso do microcomputador Telemática (TSI-1000, que é um sistema de configuração bastante limitada, porém quaisquer outros microcomputadores podem ser utilizados, bastando ter um canal de E/S. Além disso os "componentes" usados na inversão, no caso 7400 ou 7404, são encontrados em qualquer loja de eletrônica e a preços irrisórios.

Como hoje em dia os microcomputadores já tem o seu uso bastante difundido em laboratórios de química e física, com um pouco de conhecimento de linguagem ASSEMBLER, esta técnica pode ser implantada com facilidade e baixo custo, desde que o uso de microcomputador esteja disponível. Entretanto se o pesquisador já dispõe de outras fontes de trens de pulsos, o método de geração de dois trens de pulsos com defasagem precisa pode ser ainda utilizado bastando alimentar diretamente o componente "QUAND NAND 7400" e seguindo o procedimento descrito. Neste caso fica eliminada a etapa de geração de pulsos por microcomputados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP (Físico-Química 84/1679-2) e ao CNPq (40.5714/84-FA).

REFERÊNCIAS

1. Kennerly, R.E.; Bonham, R.A.; Phys. Rev. (1978) *A17*, 1844.
2. Khakoo, M.A.; Srivastava, S.K.; J. Phys. B. (1985) *18*, 2525.
3. Telemática Sistemas Inteligentes Ltda., São Paulo, SP.
4. Millman, J.; Halkias, C.C.; "Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems", McGraw-Hill Kogakusha, LTD., Tokyo, 1972.
5. Malmstadt, H.V.; Enke, C.G.; Crouch, S.R.; "Electronics and Instrumentation for Scientists", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, 1981.
6. "PEM TSI-1000 – Manual de operações", Telemática Sistemas Inteligentes Ltda., São Paulo, SP.

NOTAS TÉCNICAS

SISTEMAS PARA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES HEXÂNICAS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Maria Lúcia Ribeiro, Aerovaldo Del'Acqua, Romeu Magnani e Maria Hosana Conceição

Instituto de Química – UNESP; C. Postal 174; 14.800 – Araraquara (SP).

(recebido em 13/10/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87)

ABSTRACT

Concerning the fundamental importance of extract concentration step for pesticide residue analysis, the efficiency of two reducing hexane solution volumes systems has been investigated for two concentration levels. In one of the systems, it has been used a modified flask joined to rotatory evaporator. In the other one it has been used a Kuderna Danish tube attached to a micro Snyder column. The recuperation data were treated by statystical analysis (t test). The results indicate that there are no significant differences between the two systems and the two concentration levels for each organochlorine pesticide in the experimental conditions investigated.

INTRODUÇÃO

Os procedimentos analíticos para a análise de resíduos de pesticidas envolvem de modo geral quatro etapas principais: extração, "clean-up" dos extratos, concentração dos extratos e análise cromatográfica.

A execução experimental de cada uma destas etapas deve obedecer aos rigorosos critérios analíticos, que compreendem desde a amostragem e limpeza da vidraria, até a otimização do cromatógrafo.

É possível observar que os trabalhos publicados nesta área não abordam com detalhes a etapa de concentração dos extratos. Dois sistemas são comumente citados para efetuar a concentração de soluções: o concentrador Ku-