

TK 154.937

1972
international book year



KFKI-72-6

Szőke József

KOMPUTERES MÉRÉS ÉS ADATFELDOLGOZÁS

3. Komputeres mérés és adatfeldolgozás

a kémiában

Hungarian Academy of Sciences

CENTRAL
RESEARCH
INSTITUTE FOR
PHYSICS

BUDAPEST

2017

Szék Ferenc és
Dr. László Domány
1972. III. 10. *Szék*

KFKI-72-6

Szék József

KOMPUTERES MÉRÉS ÉS ADATFELDOLGOZÁS

3. Komputeres mérés és adatfeldolgozás a kémiában

ABSTRACT

In modern chemistry, increasing emphasis is being placed on computerization of measuring techniques and data processing. It has been found that provision of high-accuracy measurement data is most conveniently handled by "mini" computers, evaluation of results by large computers. As on-line computers and their peripheries usually process data from several chemical measuring set-ups, the most appropriate organizational form is commonly the measuring centre.

In the present work, an outline is given of modern on-line computerized measuring techniques, and the main technical parameters of existing Hungarian small computers and their most important peripheries are described. A grouped list of references is provided for guidance in the rapidly expanding literature on the subject of those interested in further details.

РЕЗЮМЕ

В области химии все более широко применяются ЭВМ для управления измерениями и обработки данных измерений. Для представления данных измерений с высокой точностью в режиме "он-лайн" целесообразно использовать малые ЭВМ, а для оценки результатов - большие. Так как машины, работающие в режиме "он-лайн", обычно обрабатывают данные, полученные с помощью нескольких измерительных приборов, наиболее пригодной организационной формой является измерительный центр. В настоящей статье представляется краткий обзор современной измерительной техники, применяющей ЭВМ в режиме "он-лайн"; описываются технические параметры и важнейшие с точки зрения измерительной техники периферийные устройства малых вычислительных машин, изготовляемых в Венгрии. Группированный указатель литературных ссылок облегчает ориентировку по этой теме.

KIVONAT

A modern kémiai mérés technikában és adatfeldolgozásban egyre nagyobb súlya van a komputeres eljárásoknak. A nagy pontosságú mérési adatok on-line előállítására az ún. "mini"-, az eredmények kiértékelésére a nagykomputereket célszerű használni.

Az on-line komputerek és perifériáik rendszerint több kémiai mérőberendezés eredményeit dolgozzák fel, ezért a legalkalmasabb szervezési forma a mérőközpont.

A jelen munkában a szerző vázlatos áttekintést ad a modern on-line komputeres mérés technikáról; ismerteti a magyar kiskomputerek műszaki paramétereit és a mérés technika szempontjából legfontosabb perifériáit. A közlemény csoportosított irodalomjegyzéke segíti a részletek iránt érdeklődőket a tájékozódást az egyre duzzadó irodalomban.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldalszám
1. BEVEZETÉS	1
2. ÁLTALÁNOS RÉSZ	1
2.1 A komputeres mérőközpont	1
2.2 Az adatfeldolgozás	6
2.3 A komputeres mérés és adatfeldolgozás jövője	7
3. RÉSZLETES RÉSZ.	8
3.1 Nukleáris mérés technika	8
3.2 Elemanalízis	9
3.3 Röntgendiffrakció	11
3.4 Gázkromatográfia	12
3.5 Tömegspektrometria	14
3.6 Optikai spektroszkópia	16
3.7 NMR-spektroszkópia	19
3.8 ESR-spektroszkópia	21
3.9 Elektrokémia	22
3.10 Reakciókinetikai és reakciómechanizmus-vizsgálatok	23
4. IRODALOM	25
4.1 Monográfiák	26
4.2 Összefoglalások	27
4.3 Mérőközpont	27
4.4 Nukleáris mérés technika	29
4.5 Elemanalízis	30
4.6 Röntgendiffrakció	31
4.7 Gázkromatográfia	32
4.8 Tömegspektrometria	34
4.9 Optikai spektroszkópia	35
4.10 NMR-spektroszkópia	37
4.11 ESR-spektroszkópia	38
4.12 Elektrokémia	38
4.13 Reakciókinetika és reakciómechanizmusok	39

1. BEVEZETÉS

Előző közleményeinkben [9,10] behatóan foglalkoztunk a komputeres mérés technika alapkérdéseivel és az adatkiértékelés spektroszkópiai vonatkozásaival. Ismertettük a Központi Fizikai Kutató Intézetben kifejlesztett kis komputer, a TPA organizációját és utasításrendszerét és az on-line mérés technika funkcionális elemeit. A jelen közleményben a műszeres kémiai vizsgálatok széles körével foglalkozunk, és rövid összefoglalást adunk a kis komputerrel szervezett mérőközpontokról, mérés technikáról és adatfeldolgozási alapelvekről. A korlátozott terjedelem miatt nem térhetünk ki az egyes szakterületek részleteire, ezért további átfogó munkákat [11-24] komputer- és számítástechnikai kézikönyveket [1-8] ajánlunk és egy viszonylag nagy és modern folyóirat-irodalommal utalunk az egyes szakterületek forrásmunkáira. A könnyebb áttekintés végett az irodalomjegyzéket is az összefoglaló témái szerint tagoltuk.

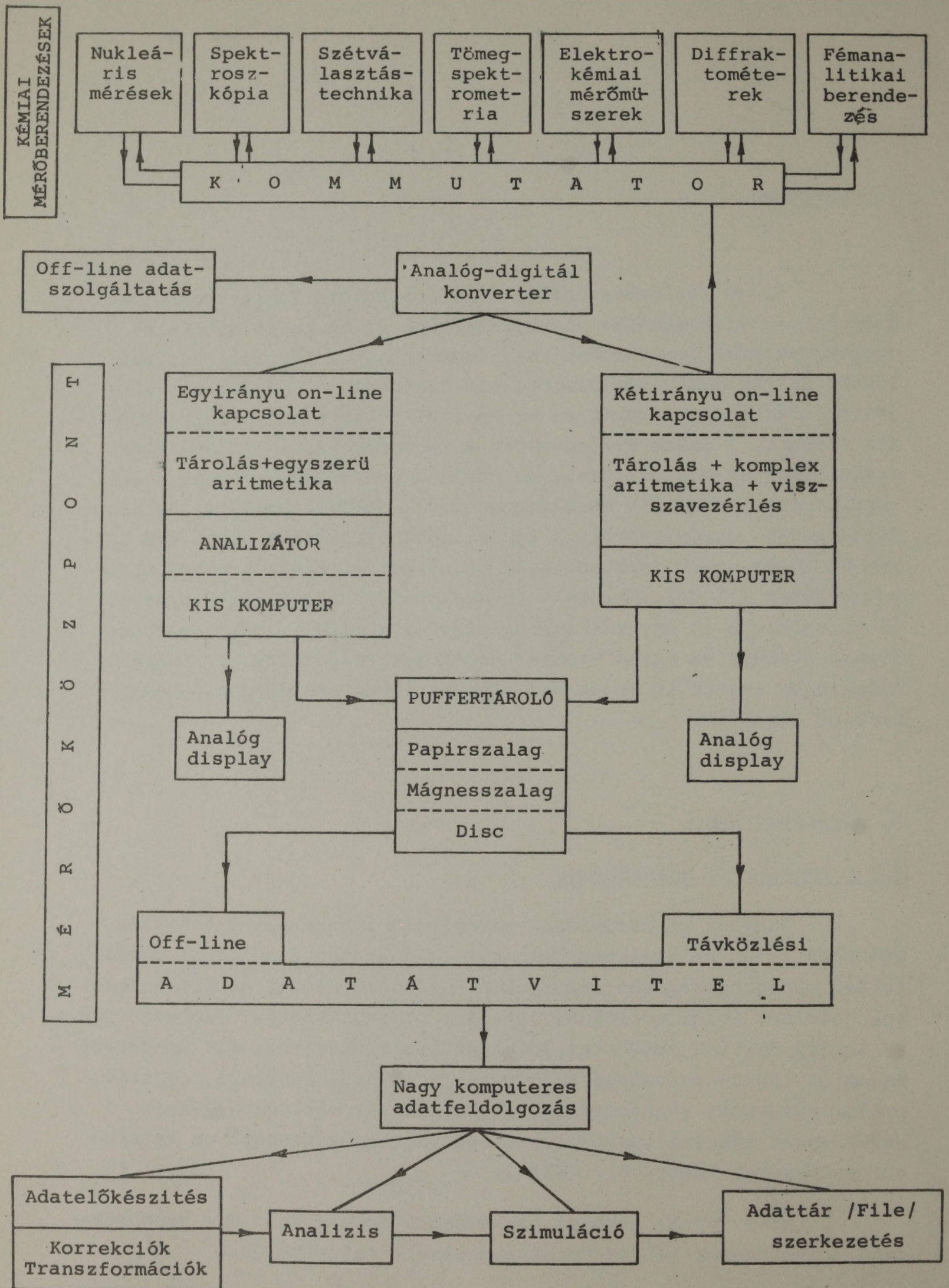
2. ÁLTALÁNOS RÉSZ

2.1 A komputeres mérőközpont

Nagyobb műszerparkkal rendelkező laboratóriumok esetén célszerű külön helyiségben összegyűjteni azokat a központi rendeltetésű műszeregységeket, amelyek a különböző kémiai mérőberendezések jeleinek feldolgozásánál egyaránt hasznosíthatók. Ide soroljuk az analóg-digitál konvertereket, mérőanalizátorokat, kis komputert valamint input- és output perifériáit /olvasó, nyomtató, rajzoló, szalaglyukasztó, mágnesszalag, disc, display stb. egységeket/. A mérőközpont kábeles összeköttetésben van egy kommutátoron keresztül a műszeres laboratóriumokkal.

Az 1. ábrán látható blokkvázlat szemlélteti egy komputerezett nagyműszeres laboratórium szervezeti felépítését.

A kommutátor kimenete a komputerközpontban van és a laboratóriumban több parallel bemenettel rendelkezik, amelyre manuáli-



1. ábra

san csatlakoztathatók az egyes készülékek. Az utóbbiakat kémiai /vagy fizikai/ processzoroknak nevezzük, amelyek a kémiai információt kvantitatív mérhető elektromos jelekké alakító detektorból /transzduktor/, erősítőből, és egyéb analóg szabályozó rendszerekből állnak. Ma már számos cég [25] ajánl építőmodellszerűen összerakható analóg- és digitális mérőegységeket.

A kommutátor igényesebb laboratóriumokban két irányban bővíthető: a kémiai processzorokat automatika válthatja a kommutátor bemenetén /amely rendszerint software vezérlés alatt áll/ és lehet a kommutátor kombinálva több, különböző erősítésű erősítővel /multiplexer/, amelyek ugyancsak software-kontrolláltak. Az erősítő csatornák száma többnyire kettő és nyolc között változik. A gyakorlatban mindkét rendszer nagyon fontos, ezért röviden foglalkozunk velük.

A komputer rendszerint sokkal gyorsabb működésű, mint a perifériák /a kémiai mérőberendezések/ adatszolgáltatási sebessége, s így a mérési idő nagyobb részében a komputer kihasználatlan. Ekkor a CPU /central processor unit/ rendszerint egy céltalan software ciklusban kering, amíg a periféria nem kéri ennek megszakítását /interrupt/ és az általa szolgáltatott eredmény befogadását. A komputer jobb időkihasználását biztosítja az ún. real-time üzemmód, amely a mérési szünetekben adatfeldolgozással kapcsolatos aritmetikai műveleteket végez. A számítások eredményét felhasználhatja az adatszolgáltató rendszer üzemeltetési feltételeinek vezérlésére [4]. Viszonylag gyors adatszolgáltatás esetén /pl. msec-os mintavételezés/ ez a módszer rendszerint teljesen kihasználja a kis komputer munkaidejét. Lassu adatszolgáltatás esetén azonban lehetőség van több hasonló vagy különböző mérőberendezés adatainak egyidejű gyűjtésére. Az előző elsősorban adattároló kapacitást igényel, s ha ez elegendő több készülék eredményeinek befogadásához, akkor a perifériák prioritássorrendjét a software-ben alkalmazott sorrend dönti el. Ezt az üzemeltetési módot pseudo-time-sharing-nek, vagy a software-es periféria-kiválasztás módszerének nevezzük. Csak a saját /CPU/ memóriájára támaszkodva, a kis komputer kevés perifériát tud foglalkoztatni /vagy egy perifériáról kevés adatot tud fogadni/. Az esetek többségében igyekszünk a programot is a legrövidebben megfogalmazni /pl. csak egyetlen funkció: mérés és analóg kijelzés; rajzolás; szalaglyukasztás stb./ programját tároljuk, és a munka későbbi szakaszában felhasználandó programot később töltjük be a memóriába, rendszerint az előző helyére.

Nagyobb igényű berendezésnél a komputer time-sharing üzemmódban több különböző készülék mérési eredményeit is képes fogadni, mégpedig oly módon, hogy az egyes berendezések adatait feldolgozó programokat is cseréli. Ez nem jelent feltétlenül nagy CPU memóriaigényt, mert a különböző mérő /és kijelző/ programokat ugyanazon a helyen tárolhatja a komputer, de az nagyon lényeges, hogy a periféria jelentkezésekor a megfelelő feldolgozóprogram a memóriában legyen. A követelmény csak gyorsműködésű háttérmemóriával /pl. disc/ teljesíthető. Ezt az üzemmódot nevezzük valódi time-sharingnek.

A multiplexer bővítés akkor indokolt, amikor a mérendő információ széles tartományban változhat /nagy dinamikájú adatszolgáltatás/. A kémiai mérés technikában nagyon gyakran ez az eset. A klaszikus berendezéseknél a méréshatárváltást kézzel végzik, digitális készülékeknél software vagy nagysebességű automatika váltja a méréstartományt [26]. A multiplexer csatornák kezelése nagy gondot jelent ciklikus mérések esetén.

Az analóg-digitál konvertertől /ADC/ csak annyit kívánunk meg, hogy felbontása legalább 0.1%-os legyen /10 bites/. Ma már hozzáférhetőek a 12, sőt 15 bites ADC-k is, amelyek mérési ciklusideje /100 Mc/sec-os oszcillátor használata esetén/ 50 μ sec körül van. Nagyfelbontású ADC feleslegessé teheti a multiplexert.

A legegyszerűbb mérőberendezéseknél az ADC eredményét közvetlenül lyukaszalagra vagy mágnesszalagra töltjük és off-line módon juttatjuk az adatfeldolgozó komputer memóriájába. Itt ezzel a rendszerrel nem foglalkozunk, mert még nagyfelbontású mérés esetén sincs a konvertált eredmény azon a szinten, hogy érdemes legyen komputeres kiértékelésnek alávetni. Tapasztalataink szerint az off-line interface-ek és perifériák alig olcsóbbak a kis komputeres mérőberendezésnél, mérés technikai színvonaluk pedig nem összemérhető.

Ha az analóg-digitál konverter közvetlenül csatlakozik az aritmetikai műveletek végzésére és adattárolásra alkalmas berendezéshez, akkor on-line kapcsolatról beszélünk.⁺

Ez a megfogalmazás tágabb értelmezése a szokásos on-line fogalomnak, ahol kikötik, hogy a tároló egy komputernek a szerves része. A gyakorlat szempontjából helyesebbnek látszik egyirányu

⁺Perone [29] aktív és passzív komputerfunkciót különböztet meg, aszerint, hogy a mérésvezérlésben van-e szerepe a komputernek. Ilyen alapon az egész adatfeldolgozás a passzív komputerfunkció körébe tartozik.

/azonos a fenti on-line fogalommal/ és kétirányu vagy visszavezérelt on-line kapcsolatról beszélni. Ha ugyanis a komputert csak adatgyűjtésre, azaz egy irányban használjuk, akkor egyáltalán nem léptük át az analízátor fogalmát.

Az on-line technika magasabbfoku organizációjának tekinthető a "terminal"-rendszer, amelynél a laboratórium egy centrális nagy gép terminálján létesít on-line /célszerűen time-sharing/ kapcsolatot [27].

A kétirányu on-line kapcsolat a legmagasabb organizációs szint. A visszavezérlés történhet a mérőrendszer legkülönbözőbb pontjáról. Így pl. lehet "mechanizálás", amikor az analóg rendszer (referencia segítségével) állítja elő a visszaszabályozás alapjául szolgáló hibajelét és maga a szabályozó kör egyszerű szervorendszer, de lehet a visszavezérlés alapja egy bonyolult matematikai kiértékelés is, amelyet a komputer aritmetikája végez a tárolt adatokon. Az utóbbi nevezzük realtime gép-gép kapcsolatnak, vagy Perone [7] nomenklaturája szerint "closed loop" üzemmódnak.

Nagyon fontos része a komputeres mérőrendszernek az analóg display, amely mérés közben és a mérés befejezte után könnyen áttekinthető formában közli a tárolóban lévő mérési eredményt. Attól eltekintve, hogy a memóriaelemek tartalma egyenként felkereshető és esetleg módosítható is, vizuális megtekintés alapján gyorsan natározni lehet a mérés folytatásáról, az eredmények megsemmisítéséről vagy komputeres adatfeldolgozásra való alkalmasságáról. Az analóg display funkciók lehetnek nagyon komplikáltak is. Kijelölhetünk pl. a tároló egy részében egy "ablak"-ot, amelyet akár a mérési eredménnyel egyidejűleg is megjeleníthetünk a katódsugárcső képernyőjén, s ebbe - megfelelő transzformáció után - betölthetjük a tároló tetszőlegesen kiválasztott részletét vagy akár az egész mozgó adattárat "áttranszformálhatjuk" az ablakon. Ez meggyőzheti a felhasználót arról, hogy a tervezett átalakítást a tárolt adatokon érdemes-e elvégezni [53].

Ha a mérés minősége elfogadható, a tárolt adatokat off-line módon /papírszalag, ill. mágnesszalag közbeiktatásával/, vagy közvetlenül /pl. távközlési módszerrel/ az adatfeldolgozó komputerbe töltjük. Az utóbbi természetesen az adatfeldolgozási eredmények visszavitelére is alkalmas /többszörös on-line kapcsolat/⁺.

⁺Ma még kevés esetben indokolható a távközlési adatátvitel szükségessége. A módszer rendkívül költséges és az adatfeldolgozó komputer organizációja sem illeszkedik hozzá. A jövő szempontjából azonban sokatigérő a gyorsasága és adminisztrációs egyszerűsége.

A komputeres mérés legfontosabb előnye a pontosság. Ezt kémiai processzor stabilizálása mellett a komputeres mérés technika kedvező jel/zaj-viszonya biztosítja. Lassu méréseknél időintegráló erősítőt alkalmazunk az analóg rendszerben /pl. lock-in/, míg gyors mérések esetén a mérési ciklust sokszor ismételjük és az adekvát adatokat a szóhossztól függően összegezzük vagy belőlük - real-time módon - súlyozott átlagot képezünk. Az angol nyelvű irodalomban ezt CATs- /Computer of Average Transients/ mérési módnak nevezik [30-34].

2.2 Az adatfeldolgozás

Az 1. ábrán feltüntettük az adatfeldolgozás legfontosabb nagykomputeres feladatait is. Ezek rendszerint függetlenek az adatok eredetétől /a kémiai processzor természetétől/. További részletekre az egyes méréstípusok tárgyalásánál utalunk, itt hivatkozunk Szőke [10] összefoglalására. Az 1. ábra funkcionális blokkjainak magyarázatául röviden megfogalmazzuk a feladatokat.

A készülék karakterisztikus /pl. detektor-érzékenység/ vagy random /zaj/ jellegű torzitással módosítja a valódi mérési eredményt. Igen fontos software-es eljárások tartoznak a torzító hatást kiküszöbölő programok közé [43].

Az adatfeldolgozás első lépését a transzformációk képezik, amelyek révén a mérési eredményeket a kívánt formába hozzuk, /pl. molekuláris extinkciós koefficiens, Fourier transzformált, retenciós idő stb/ [28].

A kiértékelés nehézségei között a legnagyobb gondot az anyagból eredő információtorzító hatások okozzák. Ezek között a leggyakoribb a sávátfedés, amely megnehezíti vagy lehetetlenné teszi a mérési eredmények analizisét. A feladat megoldására kísérleti és matematikai módszerek állnak rendelkezésünkre, valódi megoldást azonban csak az előbbtől várhatunk [44, 45].

A mérési eredmények értékelésének utolsó lépése a szimuláció. A kiértékelés /átlag-/eredménye vagy elméleti megfontolások alapján fogalmazhatunk meg szimulációs feladatot a komputer számára.

A mérési eredmények kiértékeléséhez nélkülözhetetlenek a már összegyűjtött adatok. A komputeres adatkezelés legfőbb előnye

az aktív tárolás, azaz a mérési eredmények az adattárból igen nagy sebességgel, eredeti formában aktivizálhatók, s ez alapja lehet egy nagyon hatékony mintaazonosítási eljárásnak. Szőke [46] a spektroszkópiai adattárat "spectrum library"-nek nevezi. Számos egyéb kísérlet is ismeretes [35] [47] az irodalomból komplex adattömeg tárolására. A tömegspektroszkópia [38, 48, 49] a γ -spektroszkópia [40] és a stacionárius polarográfia [41] területére dolgoztak ki aktív adattárat. Közöltek már vegyes adattárakat is. Szerkezetanalízis céljait szolgálja a tömegspektrumokat, IR-szinkópeket, op-t és fp-t tartalmazó adattár és program [39, 47]. Ujabb adatok szerint kis komputereket is használnak az aktív adattárak adminisztrálására [36, 37, 50].

2.3 A komputeres mérés és adatfeldolgozás jövője

Napjaink hallatlan műszaki fejlődésének ismeretében nehéz a haladás útját megjósolni. Az kétségtelen, hogy a komputeres mérés-technikáé a jövő. Kémiai célokra - a feladatok sokrétűsége miatt - főleg általános komputereket lesz célszerű használni.

A közeli jövő súlyponti feladata a software-fejlesztés /mérés-technikai és adatfeldolgozási célokra egyaránt/. Instrumentális szempontból nézve a kérdést, két irányban látszik nagyobb erőkoncentráció: a komputer-hierarchia [51, 52] rendszertani kiépítésében és a hibridkomputerek [42] fejlesztésében. A két súlyponti kérdés nem választ-keresésre utal, hanem most alakulnak ki azok a szemléleti módok, amelyek meghatározzák, hogy egy adott területen melyik komputeres organizáció látszik a leghatékonyabbnak.

Jelenleg a komputerezés egyik legfontosabb problémája a célszerű software/hardware arány megállapítása. Itt a flexibilitás /a software fő előnye/ és az ár + gyorsaság küzd egymással.

A komputerhasználattal együttjáró centralizáció kiélezi az üzembiztosság kérdését. A meghibásodás következtében kieső perifériák és vezérlőegységek üzembiztossága csak megfelelő csereelemek tartalékolásával biztosítható. Ez olyan nagy többletkiadást jelent, amely csak nagy teljesítőképességű centrumok esetén látszik rentábilisnak. Ez ismét a centralizált organizáció fejlesztését ösztönzi.

3. ÁLTALÁNOS RÉSZ

3.1 Nukleáris mérés technika

A modern komputeres mérés technika kifejlődésében döntő szerep jutott a nukleáris méréseknek. Az információforrásból érkező jelek statisztikus volta és impulzusjellege sarkallták a leg-erőteljesebben az impulzus technika kifejlődését és a kvantitatív analízisben az impulzusszámlálás bevezetését. A komputeres adatfeldolgozás szükségessége már önként adódott, amikor ez lehetővé vált.

A nukleáris mérés technika széleskörű elterjedtsége miatt a részletes elemzés helyett Lindenbaum [54] és Jones [55] összefoglalására utalunk. Az általános nukleáris laboratóriumi alkalmazások [56, 67] mellett azonban fel akarjuk hívni a figyelmet a speciális szakterületeken elért komputeres eredményekre is.

A nagy kutatási területek közül kiemelkedik a mag- és reaktorfizika [68], a gyorsító-üzemeltetés és mérés [69] és a CERN-ben alkalmazott egyéb nagyenergiájú laboratóriumi alkalmazások [70].

Az egyedi nukleáris mérések terén komputerezett mérőberendezéseket használnak a dubnai kutatóintézetben buborékkamra kísérletekhez [71], Haissig a folyadék szcintillációs méréseknél [72] alkalmazza. Általánosan használható és behatóan tanulmányozott módszer a nukleáris mérés technikában az amplitudó analízis [73, 74].

A gammaspektroszkópiában a reaktor- vagy neutron-generátoros besugárzás után keletkezett gammasugárzás spektrális energiaeloszlását vagy az elemkeverék sugárzás-lecsengését mérik. Kerrigan [75] és Isenhour [76] a kísérleti görbék matematikai elemzésére adtak meg komputerprogramot, amely elemkeverékek analízisére alkalmazható. Wainerdi [77] nagykomputeres on-line berendezését és adatfeldolgozó rendszerét ismerteti közleményében. A kiértékelő programokban a legáltalánosabban használt legkisebb négyzet módszer [79-80] mellett a sávterület [81, 82] és sávamplitudó [83] valamint az ún. "spectrum stripping" módszer [84] fordul elő a leggyakrabban. Menon [85] Blackborn [86] és Pauly [87] programjai a nyomelemzés biztonságát fokozzák. Minikomputeres on-line berendezést írt le Padgan [88] 1970-ben.

A modern real-time módszer nukleáris alkalmazásáról ír Bevington [65], míg a time-sharing előnyeit fejtegetik Mollenauer [89] és Fryklund [67]. Egy új háromdimenziós analóg display használhatóságáról számol be Birnbaum [90].

3.2 Elemanalizis

Főleg a fémfeldolgozó és termelő ipar igényel elemanalitikai adatokat, amelyeket roncsolásmentes és roncsolásos nagyműszeres technikával nyerhetünk. Ide soroljuk⁺ az optikai módszereket /emissziós spektroszkópia, lángfotometria, atomabszorpció, atomfluoreszcencia/, a röntgenspektroszkópiát és az elektron mikropróba-analizist.

Az emissziós spektroszkópiai munkák komputerezése a fotográfias uton rögzített spektrum automatikus mikrodenzitometrálnálási lépésének digitalizálásával kezdődött [91, 92], s az így nyert eredmények off-line módon kerültek komputeres feldolgozásra /simitás, vonalhelyek felkeresése, relativ intenzitások és standard deviációk számítása stb./.

A fejlődés magasabb fokán állnak a komplex feladatok megoldására szolgáló készülékek. Aslund és Cronhjort [93] komputervezérelt spektrométere meghatározza az acélfajták összetételét. A számításhoz figyelembeveszi az átfedési és mátrixeffektusokat is. A komputert felhasználják a spektrométer kalibrációjára is. Ebbe a kategóriába sorolható még több emissziós spektroszkópiai komputerezett laborpéldány is [94-98].

A spektrográfias és spektrometriás módszerek összehasonlításával foglalkozik Franke [91] közleménye, míg Hasler [99] a komputerek szerepét értékeli a spektrokémia fejlődése szempontjából.

Az emissziós spektroszkópiai eredmények felhasználói elsősorban a nehézipari termelővállalatok. E célra a műszergyártó cégek nagyfokban automatizált, komputervezérelt spektrométereket fejlesztettek ki. A komputer gondoskodik a készülék optimális üzemeltetési feltételeinek beállításáról /méréselőkészítés, műveleti sorrend beállítása, erősítés, integrátor-kisütés, mérés, analóg-digitál konverzió, mérési eredmények áttöltése a komputermemóriába stb./, a spektrométer hitelesítéséről, a mérési eredmények /vonal, elemkölcsonhatás stb./ korrekciójáról, a koncentráció kiszámításáról és az egyszerű vagy átlagolt eredmények kiadásáról. Ilyen berendezéseket hoznak forgalomba az Egyesült Államokban az Angstrom-West, az Applied Research Laboratories, a Baird Atomic, és a Data-comp, Európában a Dietz Elektronik /Mühlheim/.

⁺Az elemanalizisre alkalmas polarografiás módszert az elektrokémiai, a gammaspektroszkópiát a nukleáris mérés technikai fejezetben tárgyaljuk.

On-line komputerezett emissziós spektrométert használnak kanadai kutatók vérszövetek fémtartalmának analizisére. Az adatokat sejtelemekre és térfogategységre számítja ki a komputer, s megadja a mérés hibáját is [110].

A komputerezett berendezések használói hangsúlyozzák az analóg display nagy jelentőségét a mérési eredmények gyors feldolgozásában. A gép-ember matematikai bázisra épülő kapcsolata lehetővé teszi a vizuálisan megjelenített mérési eredmény kvázikvantitatív, manuális fittelését definiált algoritmus segítségével. Új távlatokat nyit az adatfeldolgozásban a háromdimenziós/axonometriás/ábrázolás lehetősége is [100].

A nagykomputeres adatfeldolgozás a feladatok mélyebb elemzésére biztosít lehetőséget /pl. a non-lineáris legkisebb négyzetek módszerének alkalmazása stb./. Nehézkessé teszi ezt a munkát - egyedi feladatok esetén - a komputer szigorú adminisztratív organizációja. Tipizált feladatok megoldására azonban ez a legrentábilisabb [101]. Az újabb keletű irodalomban Morrey [102] és Marghoses [103] közöl nagykomputerre írt programot.

Boyle és Sunderland [104] on-line komputerezett atomabszorpciós készüléket ismertet, amely automatikusan váltja a mintákat, ellenőrzi a háttér értékét, elvégzi a hitelesítést a standard oldattal, számítja a kalibrációs görbét és a koncentrációt. Nagykomputeres kiértékelő programot ismertet [106, 107].

Az utóbbi időben az érdeklődés előterébe került elektron mikroszonda-eljárásnál a mérőrendszert már csaknem kizárólag komputeres verzióban állítják elő, mivel a készülék paramétereinek kontrollja nagyon sok figyelmet kíván, másrészt a készülék nagyfokú elemzőképessége csak így használható ki. So és Plotts [108] egy semikvantitatív és egy kvantitatív módszert ismertet, amely a standard és a minta karakterisztikus röntgensugárzásának összehasonlításán alapszik. Egy másik program képes a relatív karakterisztikus sugárzás-intenzitásokat kiszámolni az ismertnek feltételezett összetételű minta összes elemére.

Brown [109] programja a fentiekben tulmenően gondoskodik a Duncomb és Shields által módosított Philibert-féle abszorpciós korrekció számításáról, majd elvégzi a Casting - Wittry-féle fluoreszcencia- és a Thomas-féle rendszám-korrekciót. A számítások befejezése után megadja a mérési és kiértékelési hibát.

A röntgenfluoreszcenciás berendezések komputerezési problémáival foglalkozik Cooper és Vaughn [105].

Az elektron mikroszonda-berendezésekből a Siemens /Karlsruhe/, a Datacomp és Princeton /mindkettő USA/ gyárt komputerezett berendezéseket. A röntgenfluoreszcenciás készülékek terén az Applied Physics Corp. rendelkezik on-line berendezéssel.

Haseler [99] megkísérli összehasonlítani az elemanalízis-re használt nagyberendezések teljesítőkéességét /emissziós spektrométer, röntgenfluoreszcenciás készülék és elektron mikroszonda/.

3.3 Röntgendiffrakció

Méréstechnikai szempontból a röntgen- /és természetesen az elektron- és neutron-/ diffrakciós módszer a lassu, de könnyen programozható és nagy ellenőrzés-igényű adatgyűjtés és feldolgozás csoportjába tartozik, így rendkívül kedvezők a komputerezés feltételei.

A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatnak a legnagyobb nehézsége a mérési adatok numerikus feldolgozása kapcsán jelentkezett. Ezért nem meglepő, hogy már 1952-ben Bennett és Kendrew adatkiértékelő programot [111] irtak le, amelynek javított változataival [112, 113] sok eredményes szerkezetmeghatározást végeztek [114,-119].

Az on-line komputerezés felé vezető uton az első lépés volt a röntgenfelvételek automatikus, digitális mikrodensitometriás kiértékelése [128-130].

Az első on-line röntgendiffrakciós berendezés már 1963-ban elkészült [120]. Az újabb közleményekben részletes leírásokat adnak egykristályok [121-124] és polikristályos anyagok [125] szerkezet-elemzésére szolgáló komputerezett berendezésekről. A minta ezekben a készülékekben rendszerint konvencionális goniométer-fejre van montírozva és a komputer ellenőrzi az egyes mozgó motorokat, amelyek meghatározzák a minta és a röntgensugár-nyaláb kölcsönös helyzetét. Ezen túlmenően a komputerprogram gondoskodik a specifikus reflexiók felkereséséről, meghatározza az intenzitásokat és a szögeket, realtime módon számítja a különböző integrálokat és optimalizálja az adatgyűjtést oly módon, hogy csak akkor fogadja az intenzitásértékeket, ha a programozott reflexiókat megtalálta.

A legújabb összefoglaló értekezés e témakörben Jitaka [126] munkája, amelyben a szerző egyaránt kitér az on- és off-line alkalma-

zásokra /beleértve a nagykomputeres méréskiértékelést is/.

A viszonylag lassu mérés-technika kedvez a real-time üzemmód alkalmazásának. Cole [127] IBM 1800-as komputerrel on-line kapcsolt berendezést ír le, amely alkalmas adatgyűjtésre, készülékellenőrzésre /adatgyűjtési sebesség, időzítés, multiplexelés, sugárnyaláb-helyzet ellenőrzése stb./ real-time adatfeldolgozásra /simítás, csuesfelkeresés, statisztikai ellenőrzés, dekonvolúciók, görbe fittelés, képletfelállítás, szerkezet-rajzolás, listázás, file-szerkesztés stb./ a kísérleti paraméterek iteratív optimizációjára és az operátor célszerű beavatkozására. Az utóbbi lehetőséget biztosít az operátornak arra, hogy bizonyos, célszerűen megfogalmazott kérdéseket tegyen fel a komputernek a készülék működésével kapcsolatban, amelyre kiíró periférián vagy analóg display-n érkezik válasz. Ennek alapján menetközben módosítható az adatgyűjtési és adatfeldolgozási utasítás.

Komputerezett röntgendiffrakciós berendezéseket hoznak forgalomba: a Picker-Nuclear Corporation és a Siemens Corporation /az Egyesült Államokban/ és a Siemens A.G. karlsruhei gyáregysége /Európában/.

A komputer-kontrollált mérések során lehetőség nyílt a készülékparaméterek optimalizálására, és a mérési eredmények korrekciójára /Lorentz- és polarizációs korrekciók stb./ háttérprogramot lehetett készíteni. Különösen hatékonyá vált a program akkor, amikor inputadatként a tércsoportot is megadták, s ily módon a feldolgozás határozott irányban történhetett [131, 132].

Ma már különféle automatikus, elektronsűrűség-rajzoló programok is rendelkezésre állnak [133-135] és nagyon hasznosak a komputer perifériáiként rendelkezésre álló analóg display-k. A komputeres mérési és adatfeldolgozási rendszerek kifejlesztése lehetővé tette a röntgendiffrakciós módszer analitikai alkalmazását. /Pl. kristályos fázisok azonosítása [136], porfelvételek indexelése [137-140], interelementáris jelenségek vizsgálata [141] stb./.

3.4 Gázkromatográfia

A gázkromatográfia természeténél fogva a lassu módszerek közé tartozik, így a komputeres mérés-technika egyik fontos előnye, a nagy mérési sebesség nem értékes tulajdonság e tekintetben. A lassu adatszolgáltatás azonban rendkívül kedvez a real-time módszerek al-

kalmazásának, azaz a mérési adatok menetközbeni komputeres kiértékelésének.

A komputerezés első eredményei Oberholzer nevéhez fűződnek. [142-144], aki a digitalizált mérési eredményeket a komputerrel kompatibilis tárolóba gyűjtötte, majd külön munkafázisban kerültek az adatok feldolgozásra.

A komputer hatékonyságának növelése vetette fel a parallel kapcsolt s relative nagy tároló kapacitást igénylő mérőrendszerek szükségességét [145 - 147]. A technikai fejlődés során előálltak az ehhez szükséges műszerelemek és kialakultak a software-es adatfeldolgozó módszerek is. Az adatkezelés elvi alapjai mellett [148 - 150] az alapvonal-korrekción és a sáv alatti területek meghatározása [151], ill. az átfedő sávok komputeres szétválasztása [152 - 154] volt a legnagyobb feladat.

A komputeres gázkromatográfiás méréstechnika első nagyvonalu, precíz munkájáról Bauman és munkatársai [147] adnak számot, akik a Varian adatfeldolgozó rendszerrel 10 szimultán, parallel csatornát /gázkromatográfot/ üzemeltettek. 8K memóriával 240 csucsot és 100 csucsfaktort, míg 12K memóriával 960 csucsot és 480 csucsfaktort tudtak tárolni. A szerzők különösen nagy gondot fordítottak az adatfeldolgozás problémáira /pontosság, átfedő sávok felbontása, jelátviteli hibák stb./.

A műszerteknikai fejlődés következő lépcsőfoka a real-time módszer kidolgozása volt [155, 158, 159], amely mérési adatok gyűjtése mellett gondoskodott a nagy pontosságú gázáram- és hőmérséklet szabályozásról is. Lényegében ezen a szinten vannak a kereskedelemben kapható, sorozatban gyártott, komputerezett berendezések is, mint pl. a Varian GC-Data System 200 vagy a Digital Equipment Corp., a DuPont de Nemours and Co., az Electronics Assoc., a Hewlett-Packard, a Japan Electron Optics Lab. Co. stb. cégek berendezései is, amelyek képesek 10-20 készüléket szimultán üzemeltetni. Ezek a berendezések a programkontrollált mérés alatt elvégzik a szükséges számításokat /alapvonal drift korrekciója, kalibráció külső vagy belső standarddel, simitás-zajelimináció, területkorrekció és normálás, retenciós idő vagy retenciós térfogat számítása, csucsazonosítás, sávintegrálás, kvantitatív keverékanalízis stb./.

Ma a time-sharing üzemeltetésű gázkromatográfiás rendszerek tekinthetők a legfejlettebbeknek [156, 157]. Fraser összefoglalásai adnak áttekintő képet a jelen helyzetről [160, 161]. Ebben

a kategóriában Westerberg [162, 156] berendezései és software-készlete nyújtják a legtöbbet, amelyek egy CDC-1700 típusu komputer vezérlete alatt állnak. Igen nagy és átgondolt matematikai apparátussal dolgozik a Hancock és munkatársai által épített berendezés [157], amit hasznosan egészítenek ki a különböző time sharing interface-ek, hardware-ek és software-ek [163 - 167].

A jövő gázkromatográfiás berendezéseiben valószínűleg tömegesen alkalmazzák a kolonnákat és az őket kiszolgáló analóg automatikákat, s mindezek egy digitális komputer vezérlete alatt állnak, az adatkiadó /analóg vagy digitális/ rendszereket pedig a komputer perifériáiként kapcsolják a rendszerbe. Ennek következtében a "gázkromatográfiás laboratórium" lényegesen olcsóbb lesz, mint az azonos teljesítményre képes egyedi készülékek összege, megbízhatósága, pontossága, adatszolgáltatási színvonala pedig jelentős mértékben növekszik.

3.5 Tömegspektrometria

A tömegspektrumok komputeres kiértékelésének első lépése az adatfeldolgozás módszereinek fejlesztésére irányult. Ehhez a munkához először elő kellett állítani a digitális mérési eredményt /fotográfiai lemez automatikus denzitometrálnálása és szinkron analóg-digitál konverziója révén/ és az adatokat mágnesszalagon rögzítették [168]. A fejlődés következő szakaszában a lemeztechnikát a multiplieres detektálás váltotta fel [169]. A későbbi multiplier + analóg tárolós rendszereket a fejlődés szempontjából negatív kísérletként értékelhetjük [170 - 171].

Az on-line komputerezés uttörő munkái közé tartozik Burlingame és munkatársainak a nagyfelbontású tömegspektrométerrel foglalkozó közleménye [172]. A spektrométer Consolidated Electrodynamics Corp. 21-110 B típusu volt és a 800-tól 20 m/e tartomány átfutási sebességét 15 sec és néhány perc között tudták változtatni. A multiplier detektor kimenetét, megfelelő erősítés után, egy gyors ADC-hez /25 kc/sec konvertálási sebesség és 15 bites felbontás/ csatlakoztatták. A kutatók szerint az analóg display volt a rendszer legfontosabb eleme, amely lehetővé tette, hogy egy "ablak" segítségével a teljes szinképet vagy csak egyes részleteit /az optimális felbontás, érzékenység, kalibráció stb. szempontjából/ tanulmányozzák. Ha az eredmény nem volt megfelelő, akkor a készülékparaméterek optimalizálásával új felvételt készítettek. A kiértékelést CDC 6600-as komputeren végezték.

Egyszerűbb megoldású komputerezett tömegspektrométert írnak le Knutti [173] és Jonhstone [174, 190].

A gyakorlati felhasználás szempontjából fontos lépés volt az IBM és a Varian közös fejlesztése, amelynél az M-66 típusú tömegspektrométer mágneses térértékét, a beépített x-y-plottert és a 14 bites ADC-t komputer vezérli [175]. E munka során alakultak ki azok a fontos hardware-megoldások és software-szervezés, amely végülis elvezetett a Varian Spectrosystemhez. Az utóbbiban már egy 16 bites, 32K-ig bővithető, 4K alapmemóriájú kis komputer kapott helyett /Varian 620-i/ disc és mágnesszalagos puffertárolókkal. A komputer a mért adatokból háttér- és ionáram-korrekciót számol, majd meghatározza a vonalak integrális intenzitását, amit a legmagasabb csúcshoz, majd a teljes ionáramhoz viszonyítva normalizál. Végül kiszámítja a pontos tömegértékeket, a molekulaszúlyt, előállítja az elemtérképet és meghatározza az összegképletet.

Ugyancsak az IBM laboratórium fejlesztette ki az izotópkicserélődési reakciók kinetikájának tanulmányozására szolgáló tömegspektrométer-komputer rendszert is [176].

Reynolds és munkatársai [177] új utakon próbálták megoldani a tömegspektrométerek automatizálását. Komputervezérelt kvadrupol-tömegspektrométer rendszert fejlesztettek ki amelynek a közönséges spektrométerrel szemben az az előnye, hogy nincs időkoordinátájú scanning mechanizmusa. A tetszőleges m/e arány kiválasztható egy alacsony szintű feszültségállítással. A komputer egy digitál-analóg interface segítségével ellenőrzi és szabályozza ezt a feszültséget. Ez az ún. "on-peak" üzemmód nagymértékben növeli a rendszer hatékonyságát. A kidolgozott rendszer kisigényű a komputerrel szemben /a 2K-s, 12 bites Linc-komputert ugyanolyan jó eredménnyel használták, mint az IBM 360/50 vagy 1800-as típusokat [178]/.

Hasonló berendezést ír le Houseman és Hafner [179], míg Jones és munkatársai [180] egy hordozható kvadrupol "tömegfilter"-t ismertetnek. Bonelli [181] egy kereskedelmi kvadrupol spektrométer és gázkromatográf rendszer komputerezésével ért el jó eredményeket, míg Lagergren [182] egy 3-lépcsős tömegspektrométer, Grayson pedig egy time-of-flight spektrométer [183] komputeres változatával szerzett jó tapasztalatokat.

A kémiai alkalmazás szempontjából kitüntetett jelentősége van az összekapcsolt gázkromatográf-tömegspektrométer rendszernek, amely egyesíti a hatékony szétválasztástechnikát az ugyancsak

igen hatékony kvalitatív és kvantitatív analízissel. Az első komputeres készülékkombináció Hites és Bieman [184] nevéhez fűződik /Varian Aerograph 600 + Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D mágneses scanning spektrométer/. A 20 és 600 m/e közötti tartományt 3 sec-onként folytonosan pásztázták, 350 sec-onkénti mintavételéssel, 15 bites felbontású ADC-vel. Egy spektrumot 9000 mérési pontból állítottak elő, amit mérés után puffertárolóba töltöttek. Az idézett szerzők fedezték fel, hogy a nem-felbontott ionáram arányos a mért spektrum össziónáramával. Az utóbbi időfüggvényben ábrázolva, a gázkromatogramhoz hasonló "mass chromatogram"-ot szolgáltat. A kromatogram alatt többszáz tömegspektrumot vettek fel és mágnesszalagon tárolták. Mérés után egyenként visszatöltötték őket a memóriába, majd vizuális megfigyeléssel /analóg display és plotter/ és a "mass chromatogram" segítségével meghatározták a feldolgozásra legalkalmasabb tömegspektrumokat és azt nagykomputeren értékelték. Későbbi munkáikban [186, 187, 189] értékelték a tömegspektrum és gázkromatogram közötti korrelációkat is.

Az előbbihez hasonló rendszert irtak le Sweely és munkatársai [185]. A detektor 14 lépcsős multiplier volt, a mágneses térerősséget Hall-szondával mérték. Az adatgyűjtés sebessége 25 kc/sec volt. A mérési adatokat egy 64K kapacitású disc tárolta, amely spektrumonként 1000 csucst és 31 vagy 62 spektrumot tudott tárolni. A 0 és 500 tömegszám közötti tartományt 1 sec-os scanning-sebességgel pásztázták át. A csucsintenzitásokat és a mágneses térerősséget a komputer real-time üzemmódban állította elő. A discen tárolt eredményt mérés után visszaolvasták a memóriába, a megfelelő korrekciók után kiszámították az egzakt tömegértékeket, s normálás után a megfelelő periférián /TT, PL, MT/ kiírták az eredményt.

A már említetteken kívül, a számítástechnikai értékelő munka szempontjából nagy gondot okoz az összeolvadt sávok felbontása. Luenberger komputeres megoldásokat ajánlott [189]. Az alacsonyfelbontású tömegspektrumok szerkezetazonosító problémáját tárgyalja információelméleti alapon Grotch [191].

3.6 Optikai spektroszkópia

Ebbe a csoportba soroljuk a spektrofotometriás méréseket a vákuum UV-től a távoli IR-ig, beleértve a lumineszcencia-

rotációs disperziós- és a Raman-spektroszkópiát is. A komputerezett berendezésekben a nagy mérési sebesség mellett rendszerint kevés idő áll rendelkezésre real-time aritmetikai műveletekre. A mérőberendezések tervezésekor a legfontosabb feladat a software/hardware funkciók körének és arányának megállapítása.

A komputeres spektroszkópiai munkák a hatvanas évek elején indultak meg. Bracket [192] már 1960-ban leírt egy mágnesszalagos adattárolót, amely spektroszkópiai mérési eredmények digitális rögzítésére volt alkalmas. A nagy felbontás érdekében nagyon hatékony digitális diszkriminációs rendszert alkalmazott, amely a sávszélesség/az effektív spektrális résszélesség értéket 10-nél nagyobb értéken tartotta. A mérési eredményt nagy komputer off-line üzemmódban értékelte.

Az on-line komputerezés első lépései e területen is a konvencionális mérőrendszerek és a komputer összekapcsolását jelentették: UR-10 kétsugaru IR-spektrométer [193], Raman-spektrométer [194], Beckman FS-720 Fourier-interferométer [195].

A spektroszkópiai laboratóriumok on-line komputerezése tekinthető a fejlődés következő fázisának. Ezeknél a mérőközpontoknál az egyes berendezések kézi kapcsolású kommutátor segítségével köthetők a komputeres mérőrendszerhez. /Lásd az 1. ábrát./ Ilyen témával foglalkoznak Anderson [196], Johnson [197], Szöke [198] és Grant [199] közleményei.

Az előbbiekkal hasonló szinten vannak a kereskedelemben kapható on-line komputeres mérőberendezések is /Varian Spectroscopy System, Dietz-Elektronik stb./. Ezek a digitális szinképelőállítás mellett rendszerint alkalmasak sávfelbontásra, szűrésre, differencia-analízisre, integrálásra, differenciálásra, kinetikai vizsgálatokra, többkomponensű rendszerek analízisére, a maximumhelyek felkeresésére, színmérésre, ciklikus /multiscan vagy CATs/ mérésre stb. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a műveletek legtöbbször legmagasabb szinten nagy komputeren lehet elvégezni. Ezért a legcélszerűbb az on-line rendszertől csak azt várni, hogy jó minőségű digitális szinképet állítson elő. A nagy komputeres munkák előkészítését segítik a mérőközpontok speciális analóg és digitális display rendszerei.

Klaumnitzer [200] egy viszonylag fejlett, olcsó berendezést ír le közleményében. Hannon [201] az UV-spektroszkópia területére alkalmazta time-sharing rendszerű berendezését, míg Scherer

és Kint [202] egy "close-loop" üzemeltetésű on-line komputerrel szerzett tapasztalataikról számolnak be. A komputer-rendszerrel két Raman- és egy nagy felbontású IR-spektrométert üzemeltettek.

A lumineszcencia spektrumok egy része /steady state lumineszcencia/ közvetlenül mérhető a fent ismertetett on-line berendezésekkel. /Foszforeszcencia-méréseknél csupán a méréstartomány helyes megválasztására kell ügyelni!/ Más jellegű feladat az élettartam mérése. Interkombinációs átmenetek élettartama általában 10^{-4} és 10^0 sec közé esik, így hardware-vezérelt, gyors mérőberendezéssel már rögzíthető a lecsengési görbe. /100 Mc/sec óra és 256-os felbontás esetén a mérési ciklusidő kisebb mint 3 mikrosec./ Megengedett átmeneteknél a lecsengési idő a nsec tartományba esik. Mérése csak ciklikus technikával oldható meg. Ezért minden flash impulzusra csak egyetlen amplitudó-mérés történik. A mintavételezés időpontját egy nsec-os /vagy subnsec-os/ felbontású késleltető áramkör jelöli ki [203]. A lecsengési görbék komputeres mérésével foglalkozik Szőke reportja [204, 205].

A spektroszkópia napjainkban leggyorsabban fejlődő ága a Fourier-spektroszkópia /vagy interferometria/. A berendezés kémiai /helyesebben fizikai/ processzora egy Michelson-interferométer, amelynek mérési eredményeit digitális tároló rögzíti. Ebből régebben hullámanalizátorral állították elő az analóg szinképet /Beckman/, míg a modern készülékekben minikomputer végzi a Fourier-transzformációt [206, 207 - 209].

Gyakorlati szempontból nagyon jelentősek a spektroszkópiai és szétválasztástechnikai berendezések kombinációi. Ezek az analitikai célműszerek nagyfokú automatizáltságot és ellenőrzést igényelnek, ami a modern műszertechnikában azonos a komputerezéssel. Frazer [210] a desztillációs technikát kombinálta Technicon Autoanalyser-ral, s ily módon mikrogram mennyiségű N-t tudott meghatározni. Jelentősnek ígérkezett, de nem fejlődött ki a spektrofotometria és gázkromatográfia kapcsolata /Digilab/.

A spektroszkópiai mérési eredmények kiértékelésének komputeres módszereit számos kutató és kutatócsoport tanulmányozta. Az egyik uttörő munka Savitzky [211] nevéhez fűződik, aki módszert dolgozott ki a mérési eredmények simítására és differenciálására. A nagygépi programok rendszerének kifejlesztése Jones [212 - 216] reportjaiban és közleményeiben található. A megfelelő célprogramok kifejlesztése mellett hasznos az irodalomértékelő összefoglalása is [217]. Hasonló rendszer kiépítéséről számol be Szőke [198, 219, 220] és Inouye [218].

Különösen fontosak a Fourier-spektroszkópiái programok, amelyek az interferometriás mérési eredményeket hozzák spektroszkópiái formába. Richards [221], Low [222], Cooley és Tukey [223], Kiss [224], Horlick és Malmstadt [225] Ridyard [226] transzformációs programjai jó eredménnyel használhatók, azonban ma már a kis mérőkomputerekre írt programok tekinthetők a leghatékonyabb módszereknek, mert ezekben nemcsak a kiértékelés, hanem az adatgyűjtés is megfelelő sulyal szerepel, s így a legkedvezőbb feltételek mellett kerülhet sor a nagygépi komputeres adatkiértékelésre.

A kis komputeres méréstechnika analitikai szempontból igen jól hasznosítható a többkomponensű rendszerek analízisében. DeTar [227] az IR-tartományra, Mandeleš és Cantor [228] az UV-területre dolgozott ki analízáló programokat. Egyensúlyi rendszerek spektroszkópiái vizsgálatára biztosít lehetőséget Kankare [229] programja, amely az egyensúlyi állandót tudja számolni szinképi adatokból.

Az optikai spektroszkópia alkalmazásának egyik legfontosabb területe a szerkezetazonosítás. Az ismeretlen anyag mért és az ismert anyagok tárolt szinképe biztosít erre lehetőséget. Az utóbbi azonban csak akkor "aktív", ha gépi úton könnyen mobilizálható. Erre szolgálnak a mágnesszalagos tárolás különböző formái /file-szerkesztés/. Anderson az ASTM kártyákra dolgozott ki olyan eljárást, amelynél 1000 kártya/sec sebességgel végezhető az összehasonlítás [230], míg Erley a lyukszalagon tárolt szinképeket kis komputerrel hasonlítja össze a mért szinképpel [231, 232]. Reid és munkatársai az UV-szinképterületre dolgoztak ki komputeres azonosító programot [233]. Kisebb memóriát igényel az ún. "hash-code" használata [234-236].

3.7 NMR-spektroszkópia

A nagyfelbontású NMR a mágneses paraméterek kvantitatív meghatározása révén kiváló eszköze a kémiai szerkezetkutatásnak. Az utóbbi időben egyre nagyobb súlyt fektetnek a komputerezett mérőberendezések kifejlesztésére, amely lehetőséget biztosít intra- és intermolekuláris kicserélődési vizsgálatokra is.

Lusebrink és Sederholm [238] a Varian A-60 spektrométer komputerezését ismerteti, amely a Varian Spectro-Systemhez hason-

lóan ciklikus átlagolással biztosítja a jó mérési eredményt. A komputer gondoskodik a mágneses tér homogenitásának optimalizálásáról, a csúcok helyzetének pontos meghatározásáról és az eredmények megfelelő formájú kiadásáról. Az utána következő komputeres kiértékelés magába foglalja a numerikus integrálást, simitást, Fourier-transzformációt, spektrum-szimulációt. Memóriaigénye 5 spinig 4K, 7 spinig 8K.

Hasonló teljesítményűek a Satoh [239] és Schoolery [240] által leírt komputerezett mérőrendszerek és az NMR-Specialties kereskedelmi készüléktípusa is.

A komputeres méréstechnikához jobban illeszkedik az új, ún. impulzus NMR-technika vagy más néven a Fourier NMR-spektroszkópia [241]. A nagyintenzitású rádiófrekvenciás impulzusok időfüggvényben interferogramot eredményeznek, amelyből az NMR-spektrum Fourier-transzformációval állítható elő. Nagy előnye a módszernek, hogy lecsengési jelek gyorsan nyerhetők, s ezek ismétlésével és átlagolásával a mérés pontossága jelentős mértékben növelhető.

Számos nagy műszergyár készít komputervezérelt impulzus-NMR készüléket /Digilab Inc., Japan Electron Optics Lab., NMR-Specialties, Varian stb./. A készülékek kedvező mérési tulajdonságai /rövid felvételi idő - mintegy századrésze a scanning módszernek - és a nagyságrendekkel kedvezőbb jel/zaj-viszony/ alapján várható, hogy a jövőben ez a készüléktípus fog elterjedni.

Az NMR-berendezések többsége nem képes digitális adatfeldolgozásra, vagy beépített komputerrendszere nem alkalmas nagyobb feladatok megoldására /általában mindig ez a helyzet/, ezért fontosak az off-line üzemeltetésű programrendszerek. Swalen és munkatársai összefoglalásukban [242] behatóan vizsgálják az off-line software-eket és a komputerezett berendezések adatfeldolgozó képességét is. Metzger [243] összefoglalása csak a software-ekre terjed ki.

A legegyszerűbb szinkép-kiértékelő programok az ún. "trial-and-error" csoportba tartoznak, amelynek alapja a paraméterek becslésszerű, manuális beállítása, majd az ezekkel kiszámított adatoknak és a kísérleti spektrum adatainak eltérését hibaként kezeli. A legjobb közelítést a legkisebb hiba jelzi [244 - 253]. Wiberg és Nist [253] közöltek számított szinképeket az AB, AB₂, ABC, AB₃, A₂B₃, AB₄, A₂B₂ rendszerekre. A trial-and-

error módszer legnagyobb előnye az, hogy alkalmazásához nem kell a mágneses paramétereket meghatározni a spektrumból, de maximálisan csak 3-spin rendszerekre használható [254].

Nagyobb spinrendszereknél az iteratív módszert használják jó eredménnyel [244, 254]. Swalen [244] hét-spin rendszerre is jó eredményeket kapott ezzel a módszerrel. Problémák adódnak azonban a 4-spin-rendszereknél, amelyekhez Keller [255] speciális programot fejlesztett ki.

Az inter- és intramolekuláris kicserélődési reakciók sebessége nagy felbontású vagy spin-echo készülékekkel könnyen meghatározható, ha értéke 1 és 10^6 sec^{-1} értékek közé esik [256]. Allerhand [257] kritikai munkájában behatóan értékeli az e területen használt módszereket.

Az NMR vonalszélesség és jelalak felhasználható a kicserélődési reakciók sebességi állandójának meghatározására [258]. Fittelő programot ismertet ehhez a feladathoz Gutowski [256]. Az itt felsorolt programok matematikai algoritmusát és fizikai tartalmát kritikailag tárgyalja Swalen [242].

3.8 ESR-spektroszkópia

Talán a korlátozott felhasználás az oka annak, hogy az irodalomban kevesebb közlemény foglalkozik az ESR-spektrométerek komputerezésével, mint az azonos kategóriába tartozó egyéb nagyműszerekével. Jonhson és munkatársai [259] ismertetik konvencionális spektrométerük komputerezési problémáit.

A gyakorlatban talán a legnagyobb jelentősége e tekintetben az általános célra készült kereskedelmi on-line komputereknek van, amelyek ESR-spektrométerek üzemeltetésére is használhatók. Ilyen a Varian SpectroSystem, amely alkalmas a spektrométer ciklikus üzemeltetésére /időátlagolásra/, simitásra, első momentum számítására, spektrumszimulációra. Az on-line komputer zárt hurku (closed-loop) fűrészgenerátor kontrollja mellett készíti a felvételeket. Mérés közben és mérés után analóg display mutatja a memóriában tárolt eredményeket. Adatkiadó rendszerének formátuma megegyezik a szokásos analóg készülékekével.

A nagykomputeres software hasonló felépítésű, mint az NMR-spektrométeré. Az ezzel kapcsolatos eredményeket illetően az NMR-fejezetre utalunk.

3.9 Elektrokémia

Az elektrokémiai adatok komputeres tanulmányozását első-sorban nem a nagy adattömeg, hanem a fokozott pontosság és a mérési sebesség iránti igény, valamint a mérendő adatok nagy dinamikája indokolja. Mindhárom követelmény azonban messze a software-vezérelt automatika határain belül van [260], [261].

Laurel és munkatársai [262, 263] a kronokulometria területén végeztek méréseket időfüggvényben, míg Perone és munkatársai [264] a gyors derivatív polarográfiához használták eredménnyel az on-line komputerezett mérőrendszert. Mikroelektrodán, oldatban, nagy sebességgel növelték a leválási potenciál értékét, miközben mérték az elektrolízis áramot és annak első ill. második deriváltját. A mintavételezés sebessége 500 adat/sec, míg egy mérési ciklus időtartama 1 sec volt. A mérési ciklusokat 2048-szor ismételték és megállapították, hogy a jel/zaj viszony javult, jelentősen nőtt az érzékenység és az egész mérési folyamat meglehetősen rövid ideig tartott. /5 sec-onként ismételték a méréseket!/

Gutknecht és Perone továbbfejlesztették az átfedő polarográfiás görbék dekonvolúciós analitikai technikáját [265]. A komputeres mérésre alapozott módszert eredményesen használták többkomponensű rendszerek kvantitatív analizisére [266].

Lauer és Osteryoung [267] ill. Stephens és munkatársai [268] egy általános rendeltetésű komputer-rendszert irtak le, amelynek méréstechnikai alkalmazásai között kihangsúlyozott jelentőséggel szerepelnek a különféle elektrokémiai mérések: kronokulometria, egyen- és váltóáramu polarográfia stb. Keller és Osteryoung [269] interface-t készítettek impulzuspolarográfiához /függő higanyesepp-elektrodák esetén/, míg Ramely [270] egy fűrészgenerátort ismertet elektrokémiai mérésekhez. Fujiwara [271] a konvencionális polarográfia on-line komputerezését írja le.

Perone és munkatársai [272] nagy erőfeszítéssel dolgoztak az elektrokémiai módszerek teljesítőképességének fokozásán. Ecélből igénybevették a modern real-time módszereket is. Megállapították, hogy jó eredmények nyerhetők olyan sokkomponensű rendszerek analizisé-nél, ahol az egyes komponensek leválási potenciálja közötti különbség nagyobb, mint 150 mV. Ugyancsak eredményesek voltak azok a kísérletek is, amelyekben nagyon, kedvezőtlen koncentráció-arányú /1000:1 Tl:Pb/ keverékek analizise volt a feladat.

Egy másik kísérletükben [273] Perone és munkatársai a kísérleti paramétereket software-es iteratív optimalizációval szabályozták, s a módszer eredményesnek bizonyult olyan esetekben is, amikor a kísérleti paramétereket nehéz kézbentartani.

3.10 Reakciókinetikai és reakciómechanizmus-vizsgálatok

A reakciókinetikai, katalizis- és reakciómechanizmus-vizsgálatokhoz általában gyors mérőberendezésre van szükség. A kinetikai folyamatról bármely egyparaméteres mérőberendezés tud használható információt szolgáltatni, ha a jelenség detektálására alkalmas, mivel a másik koordináta az idő. A reakciómechanizmusok tanulmányozására azonban már annál eredményesebben használható egy mérőrendszer, minél több változtatható /és közben tartható/ paramétert tud rendelkezésünkre bocsátani /energia, polarizáció, hőmérséklet, stb/. Ezért előnyös a spektroszkópiai módszerek használata.

Analitikai szempontból nagy jelentősége van a reakciókinetikai eljárásnak, mert segítségével a detektálási /és mérési/ határ jelentős mértékben csökkenthető: kedvező esetben még a pM-koncentráció is elérhető a szokásos spektrofotometriás pontossággal / $\pm 1\%$ /. James és Pardue [274] alkalikus foszfatáz és ozmium meghatározására használta a komputerezett reakciókinetikai berendezést. Hicks és munkatársai [275] komputerezett klinikai laboratóriumukban alkalmazták ezt a módszert enzimkoncentráció meghatározására.

Deming és Pardue [282] egy kifelbontású ADC-vel végzett eredményes kísérleteket a reakciómechanizmusok vizsgálatával kapcsolatban. Margerum és munkatársai [276] kinetikai berendezésükkel többkomponensű rendszereket analizáltak. A néhány percig gyűjtött eredményeket a legkisebb négyzet módszerrel fittelték. Jó eredményeket kaptak olyan esetekben, amikor a reakciósebesség-arányok a 15:1 és a 120:1 tartományba estek.

Toren és munkatársai [277] leírják egy komputer spektrofotométer interface-t reakciósebesség komputeres méréséhez.

Különösen érdekes kinetikai vizsgálóberendezésnek ígérkezik az ún. "stopped-flow" spektrofotometria [283, 284], amelynek segítségével a msec-os folyamatok kvantitatív spektroszkópiai módszerekkel vizsgálhatók - beleértve a lecsengési jelenségeket is.

Perone és Kirschler [278] komputeres berendezéssel monitorozza az elektrokémiai folyamatokat.

A reakciósebesség és a reakciómechanizmusok vizsgálatának fontos módszere a flash fotolízis. A molekulák a nagyintenzitású fényimpulzus hatására gerjesztett vagy ionizált állapotba kerülnek, amelyek között energia-kicserélődés közben kémiai kötések alakulhatnak ki. Szőke [279] egy on-line komputerezett rendszert ír le a flash-indukált sec-os reakciók spektroszkópiai vizsgálatára. A mérési eredményeket 3K memóriaelem tárolja, amiről egy mátrix display axonometriás képet ad. A mérési eredményeket nagy komputeren értékelik.

Okaya [280] nagysebességű kinetikai berendezése flash fotolízis vizsgálatokra is alkalmas /20 mérés/msec/.

Byerley és Fahidy [281] nagykomputeres programot publikálnak, amely a kísérleti eredmények szimulálására használható, feltételezett reakciómechanizmusok és kinetikai paraméterek alapján.

IRODALOM

4. IRODALOM

4.1 Monográfiák

- [1] W.R. Uttal: Real-time komputers. Harper and Row New York, 1968
- [2] D.F. Hoeschele; Jr.: Analog-to-Digital/Digital-to-Analog Conversion Techniques. Wiley, New York, 1968
- [3] H.V. Malmstadt és C.G. Enke: Digital Electronics for Scientists. Benjamin, New York, 1970
- [4] J. Martin: Design of Real-time Computer Systems. Prentice Hall Inc. New Jersey, 1967
- [5] R.H. Moore és R.K. Ziegler: The solution of the General Least Squares Problem with Special Reference to High-Speed Computers. Report, Government Printing Office. LA-2367. Washington.
- [6] J. Mandel: The Statistical Analysis of Experimental Data. Interscience New York, 1964
- [7] S.P. Perone: Applications of Computers to Chemical Instrumentation. II. kötet. Szerk: Mattson, Mark és MacDonald M. Decker, New York 1971.
- [8] J.S. Matson, H.B. Mark, Jr. és H.C. MacDonald: Applications of Computers to Chemical Instrumentation. I. és II. kötet. M. Dekker, New York, 1971.

4.2 Összefoglalások

- [9] Szőke J.: KFKI report 1971- 37
- [10] J. Szőke: KFKI report 1972- 5
- [11] C.W. Childs, P.S. Hallman és P.D. Perrin: Talanta 1969, 16, 629.
- [12] D.E. Smith: J. Ass. Offic. Anal. Chem. 1969, 52, 206
- [13] N.R. Kuzel, H.E. Rhodebush és C.E. Stevenson: J. Pharm. Sci. 1969. 58, 381
- [14] R. Venkataraghavan, R.J. Klimovski és W.F. McLafferty: Accouts Chem. Res. 1970. 3, 158
- [15] R.A. Edwards: Labor. Managem. 1965 szept. és okt.
- [16] J. Swalen: Proc. IBM Sci. Comp. Symp. on Computer Chemistry IBM Data Proc. Div. White Plains 1969 9. oldal
- [17] S.P. Perone: J. Chrom. Sci. 1969, 7, 714; Anal.Chem. 1971, 43, 1288
- [18] L.C. Hobbs: Datamation 1969 március
- [19] K.B. Wibergh: J. Chem. Educ. 1970, 47, 113
- [20] M. French: Elec. Electron Eng. 1970, 18, 62
- [21] W.C. Carter: Comp. Decisions 1970, nov.17. oldal.
- [22] S.P. Perone: J. Chem. Ed. 1970, 47, 105
- [23] G. Lauer és R.A. Osteryoung: Anal. Chem. 1968, 40, 10 30A
- [24] J.W. Frazer: Anal. Chem. 1968, 40, 8, 26A

4.3 Mérőközpont

- [25] R.G. McKee: Anal. Chem. 1970, 42, 11 91A
- [26] G.S. Wilson és L. Ramely: Anal. Chem. 1969, 42, 611
- [27] K.L. Konnerth: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 132
- [28] H.C. Freeman, J.M. Guss, C.F. Nackolds, R. Page és A. Webster: Acta Crystall. A. 1970, 26, 149
- [29] S.P. Perone: Anal. Chem. 1971, 43, 1288
- [30] E.W. Firth és D.J.E. Ingram: J. Sci. Instr. 1967, 44, 821
- [31] L.C. Allen és LeR. F. Johnson: J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2668

- [32] M.P. Klein és W.G. Barton: Rev. Sci. Instr. 1963, 34, 754
- [33] A. Bluhm, J.A. Sousa és J. Weinstein: Appl. Spectr. 1964, 18, 188
- [34] R.E. Cutrell és C.F. Schroeder: Rev. Sci. Instr. 1965, 36, 1249
- [35] D.S. Erley: Anal. Chem. 1968, 40, 894
- [36] F.E. Lyttle: Anal. Chem. 1970, 42, 355
- [37] F.E. Lyttle és T.L. Brazie: Anal. Chem. 1970, 42, 1532
- [38] P.C. Jurs, B.R. Kowalski és T.L. Isenhour: Anal. Chem. 1969, 41, 21
- [39] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour és C.N. Reilley: 1969, 21, 690
- [40] L.E. Wagen és T.L. Isenhour: Anal. Chem. 1970, 42, 737
- [41] L.B. Sybrandt és S.P. Perone: Anal. Chem. 1971, 43, 382
- [42] D.O. Jones és S.P. Perone: Anal. Chem. 1970, 42, 1151
- [43] I.G. William és H.C. Bolton: Anal. Chem. 1969. 41, 1755; 1762
- [44] R.D.B. Fraser és E. Suzuki: Anal. Chem. 1966, 38, 1770
- [45] J.R. Morrey: Anal. Chem. 1968, 40, 905
- [46] J. Szóke: Proc. Coll. Spectr. Intern. Heidelberg. 1971
321. oldal
- [47] B.R. Kowalski, P.C. Jurs, T.L. Isenhour és C.N. Reilley:
Anal. Chem. 1969, 41, 695; 1945
- [48] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour és C.N. Reilley:
Anal. Chem. 1969, 41, 690; 1949
- [49] T. Aczel, D.E. Allan, J.H. Harding és E.A. Knipp: Anal.
Chem. 1970, 42, 341
- [50] P.C. Jurs: Anal. Chem. 1971, 43, 364
- [51] C.E. Klopstein: Pittsburgh Conference Anal. Chem. Appl.
Spectr. Cleveland, Ohio, 1971, március.
- [52] C.H. Sederholm: Pittsburgh Conference Anal. Chem. Appl.
Spectr. Cleveland, Ohio, 1971, március
- [53] Láng I.: KFKI report 1971-

4.4 Nukleáris mérés technika

- [54] S.J. Lindenbaum: Ann. Rev. Nucl. Sci. 1966, 16, 619
- [55] J.A. Jones: Trans. Nucl. Sci. 1967, 14, 576.
- [56] W.C. Hamilton: At. Energy Comm. Rep. BNL-10238 Brookhaven Natl. Lab. Upton N.Y. 1966.
- [57] J.L. Frides, R. Sutter, H. Palensky, G. Bennett, G. Igo, W.D. Simpson, R.L. Stearns és M.D. Corley: Nucl. Instrum. Meth. 1967. 54, 1.
- [58] B. Eiben, H. Faissner, M. Holder, J. König, K. Krisor és H. Umbach: Nucl. Instrum. Meth. 1969, 73, 83
- [59] W.T. Ford, P.A. Pirdue, R.S. Remnal, A.J. Smith és P.A. Souder: Nucl. Instrum. Meth. 1970, 87, 241
- [60] Y. Askenazi és I. Carmi: Nucl. Instrum. Meth. 1970, 89, 125
- [61] J.C. Hiebert, C.C. Hamilton, T.H. Sathre és R.C. Rogers: Nucl. Instrum. Meth. 1970, 86, 45
- [62] P.R. Alderson és N. Dawson: Nucl. Instrum. Meth. 1970. 86, 35
- [63] W.D. Emmerich, P. Elzer és A. Hoffmann: Nucl. Instrum. Meth. 1970, 81, 277
- [64] F. Merchez, J. Poux és M. Tournier: Nucl. Instr. Meth. 1970, 81, 173
- [65] P.R. Bevington: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 119
- [66] G.L. Murray és B.E.F. Macefield: Nucl. Instr. Meth. 1967 51, 229
- [67] J. Fryklund és W. Loveland: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 75
- [68] B.J. Allen és J.R. Bird: At. Energy /Austr/ 1966, 9, 6
- [69] J.F. Mollenauer: Trans. Nucl. Sci. 1967, 14, 611
- [70] F.C. Anson D.J. Barclay: Anal. Chem. 1968, 40, 1791
- [71] H.D. Taft és P.J. Martin: Phys. Abstr. Sci. Abstr. 1967, 70, 449
- [72] B.E. Haissig és A.L. Schipper, Jr.: Anal. Chem. 1970. 42, 1456
- [73] N.P. Wilburn és L.D. Coffin: At. Energy Comm. Report BNWL-CC-700. Battelle N.W. Lab. Richland. Washington 1966.
- [74] E. Der-Mateosin: Nucl. Instr. Meth. 1969. 73, 77
- [75] F.J. Kerrigan: Anal. Chem. 1966. 38, 1677

- [76] T.L. Isenhour és G.H. Morrison: Anal. Chem. 1964, 36, 1083
- [77] R.E. Wainerdi, L.E. Fite és E.L. Steele: US At. Energy Comm. Rep. NASA-CR-52997
- [78] K.G. Heinen és G. Larrabee: Anal. Chem. 1966, 38, 1853
- [79] P.J.M. Korthoven, M.A. Wechter és A.F. Voigt: Anal. Chem. 1967, 39, 1594
- [80] E. Schonfeld: Nucl. Instr. Meth. 1967. 42, 213
- [81] S.C. Choy és R.A. Schmitt: Nature 1965, 205, 758
- [82] H.P. Yule: Anal. Chem. 1966, 38, 103
- [83] D.E. Hull és J.T. Gilmore: Anal. Chem. 1964. 36, 2072
- [84] W.E. Kuykendall és R.E. Wainerdi: Trans. Am. Nucl. Soc. 1960, 2, 95.
- [85] N.P. Menon és D.W. Berry: Anal. Chim. A. 1967. 38, 349
- [86] J.A. Blackburn: Anal. Chem. 1967, 39, 100
- [87] J. Pauly, G. Guzzi, F. Girardi és A. Borella: Nucl. Instr. Meth. 1966, 42, 15
- [88] I.M. Padgan, G.J. Pearson és V.N. Beck: IEEE Trans. Nucl. Sci. 1970. 17, 211
- [89] J.F. Mollenauer: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 87
- [90] J. Birnbaum, T. Kwap, M. Mikelsons, P. Summers, J.F. Schoefield és F. Carruba: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 52.

4.5 Elemanalizis

- [91] H. Franke és K. Post: Z. anal. Chem. 1966, 222, 144
- [92] E.F. Ditzel és L.E. Giddings: Appl. Opt. 1967, 6, 2085
- [93] N.R.D. Aslund és B.T. Cronhiort: IBM J. Res. Develop. 1964. 8, 160
- [94] A.L. Schalge, D.H. Thurnau és G.B. Miller: Appl. Spectr. 1964, 18, 30
- [95] D.M. Shaw: Canad. Spectr. 1965. 10, 3
- [96] C.S. Joyce: Canad. Spectr. 1965, 10, 33
- [97] F.A. Pohl: Z. anal. Chemie 1965, 209, 19
- [98] D.D. Tunnicliff és J.R. Weaver: Anal. Chem. 1964, 36, 2318
- [99] M.F. Hasler: Anal. Chem. 1967. 39 6, 26A

- [100] J.L. Malakoff, J. Ramirez-Munoz és W.G. Scott: Anal. Chim. A. 1968, 42, 515
- [101] R.H. Wendt: Atom. Absorp. Newsletter 1968, 7, 28
- [102] J.R. Morrey: Anal. Chem. 1968, 40, 905
- [103] M. Margoshes és S.D. Rasberry: Anal. Chem. 1969, 41, 1165
- [104] W.G. Boyle és W. Sunderland: Anal. Chem. 1970, 42, 1403
- [105] H.R. Cooper és R.L. Vaughn: Trans AIME 1969, 244, 295
- [106] J.L. Malakoff, J. Ramirez-Munoz és C.P. Aime: Anal. Chim. A. 1966, 36, 328
- [107] J.L. Malakoff, J. Ramirez-Munoz: és C.P. Aime: Anal. Chim. A. 1968, 43, 37
- [108] S.S. So és H.R. Plotts: J. Electrochem. Soc. 1968, 115, 64
- [109] J.D. Brown: Anal. Chem. 1966, 38, 89
- [110] J. Szivek, E.J. Paulson és L.S. Valberg: Canad. Spectr. 1966, 11, 72

4.6 Röntgendiffrakció

- [111] J.M. Bennett és J.C. Kendrew: Acta Cryst. 1952, 5, 109
- [112] F.R. Ahmed és D.W.J. Cruickshank: Acta Cryst. 1952, 5, 852
- [113] P.J. Wheatley: Acta Cryst. 1953, 6, 369
- [114] C.C.F. Blake, D.F. Koenig, G.A. Mair, A.C.T. North, D.C. Phillips, és V.R. Sarma: Nature 1965, 206, 757
- [115] J.C. Kendrew, R.E. Dickerson, B.E. Strandberg, R.G. Hart, D.R. Davies, D.C. Phillips és V.C. Shore: Nature 1960, 185, 422
- [116] J. Drenth, J.N. Jansonius, R. Koekoek, H.M. Swen, és B. G. Wolthers: Nature, 1968, 218, 929
- [117] M.F. Perutz, H. Muirhead, J.M. Cox és L.C.G. Goaman: Nature 1968, 219, 131
- [118] D.P. Shoemaker: World of Crystallographic Computer Programs, 2nd Ed. Polycrystal Book Service Pittsburgh 1966
- [119] J.S. Rollett: Computing Methods in Crystallography Pergamon, Oxford 1965.
- [120] H. Cole, Y. Okaya és Chambers: Rev. Sci. Instrum. 1963, 34, 872
- [121] H. Cole: Proceedings of the IBM Scientific Computing Symposium on Computer-Aided Experimentation. IBM. White Plains, New York 1966. 1. oldal.

- [122] W.R. Busing, R.D. Ellison, H.A. Levv, S.P. King és R.T. Roseberry: At. Energy Comm. Report ORNL-4143, 1968.
- [123] G.C. Fueg, E. Sanchez, H. Gasparoux és S. Flandrois: Ccmpt. Rend. Acad. Sci. Ser. B, 1970, 271, 784
- [124] H.C. Freeman, J.M. Guss, C.F. Nackolds, R. Page és A. Webster: Acta Crystallogr. Sect. A. 1970. 26, 149
- [125] C.R. Desper: Advances in X-Ray Analysis. Vol. 12. Plenum Press, New York 1969. 404. oldaltól.
- [126] Y. Jitaka: Kogyo Kagaku Zasshi 1968, 71, 14
- [127] H. Cole: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 5
- [128] S. Abrahamson: J. Sci. Instr. 1966, 43, 931
- [129] L.K. Frevel: Anal. Chem. 1966, 38, 1914
- [130] W.A. Wooster: Acta Cryst. 1967, 23, 714
- [131] S. Abrahamson, S. Aleby, K. Larsson, B. Nilsson, K. Selin és A. Westerdahl: A. Chem. Scand. 1965, 19, 758
- [132] N.F.M. Henry, és K. Lonsdale: International Tables for, X-ray Crastallography Vol. 1. Kynoch Press, Birmingham, 1952
- [133] K. Anzenhofer: Acta Cryst. 1964, 17, 1079
- [134] P. Cherin, R. Madigen és T. Martin: Nature, 1965, 207, 391
- [135] T.H. Gossling: Acta Cryst. 1967, 22, 465
- [136] K.L. Frevel: Anal. Chem. 1965, 37, 471
- [137] W.D. Hoff, W. Wallace és W.J. Kithingman: J. Sci. Instr. 1965, 42, 171
- [138] R. Lefker: Anal. Chem. 1964, 36, 332
- [139] I.P. Virodov: Kristallografiya 1964. 9, 397
- [140] F.W. Mathews és L. Thomxson: Anal. Chem. 1966, 38, 666
- [141] K. Komada, J.E. Bridon, és B.C. Stone: Geochim. Cosmi-chim. Acta 1967, 31, 649

4.7 Gázkromatográfia

- [142] J.E. Oberholzer: Anal. Chem. 1967, 39, 959

- [143] J.E. Oberholzer: J. Chromatogr. Sci. 1969, 2, 720
- [144] J.E. Oberholzer és L.B. Rogers: Anal. Chem. 1969, 41, 1234
- [145] F.C. Mears: Hydrocarbon Process 1967, 46, 105
- [146] P. Westergaard, L. Hemmingsen és P. W. Hansen: J. Chromatogr. 1969, 40, 16
- [147] F. Baumann, A.C. Brown és M.B. Mitchell: J. Chrom. Sci. 1970, 8, 20
- [148] R.D. McCullough: J. Gas Chromatogr. 1967, 5, 595
- [149] J. Baudisch: Chromatographia 1968, /11,-12/, 443
- [150] S.P. Perone és J. F. Eagleston: J. Chem. Ed. 1971, 48, 438
- [151] W. Simon, W.P. Castelli és D.D. Rutstein: J. Gas Chrom. 1967, 5, 578
- [152] P.D. Klein és B.A. Kunze-Falkner: Anal. Chem. 1965, 37, 1245
- [153] A.H. Anderson, T.C. Gibb és A.B. Littlewood: Anal. Chem. 1970, 42, 434
- [154] A.H. Anderson, T.C. Gibb és A.B. Littlewood: J. Chrom. Sci. 1970, 8, 640
- [155] C.D. Scott, D.D. Chilcote és W.W. Pitt: Clin. Chem. 1970, 16, 637
- [156] A.W. Westerberg: Anal. Chem. 1969, 41, 1770
- [157] H.A. Hancock, Jr., L.A. Dahm és J.F. Muldoom: J. Chrom. Sci. 1970, 8, 57
- [158] M.F. Burke és R.G. Thurman: J. Chromatogr. Sci. 1970, 8, 39
- [159] R.G. Thurman, K.A. Mueller és M.F. Burke: J. Chromatogr. Sci. 1971, 9, 77
- [160] J.W. Frazer: Anal. Chem. 1968, 40 8, 26A
- [161] J.W. Frazer: Chem. Instrum. 1970. 2, 271
- [162] A.W. Westerberg: Anal. Chem. 1969, 41, 1595
- [163] P.P. Briggs: Contr. Eng. 1967, 14, 75
- [164] H.R. Felton, H.A. Hancock és J.L. Knupp, Jr.: Instrum. Control Systems 1967, 40, 83

- [165] A.J. Raymond, D.M.G. Lawrey és T.J. Mayer: J. Chromatogr. Sci. 1970, 8, 1
- [166] F. Tivin: J. Chromatogr. Sci. 1970, 8, 13
- [167] W.O. Wilson és J.G.W. Price: J. Chromatogr. Sci. 1970, 8, 31

4.8 Tömegspektrometria

- [168] R. Venkataraghavan, F.W. McLafferty és J.W. Amy: Anal. Chem. 1967, 39, 178
- [169] R.A. Hites és K. Bieman: Anal. Chem. 1967, 39, 965
- [170] C. Merritt Jr., P. Issenberg, M.L. Bazinet, B.N. Green, T.O. Nerron és J.G. Murray: Anal. Chem. 1965, 37, 1037
- [171] W.J. McMurray, B.N. Greene és S.R. Lipsky: Anal. Chem. 1966, 38, 1194
- [172] A.I. Burlingame, D.H. Smith és R.W. Olsen: Anal. Chem. 1968, 40, 1791
- [173] R. Knutti és R.E. Buhler: Chimia 1970, 24, 437
- [174] R.A.W. Jonhstone, F.A. Mellon és S.D. Ward: Int. J. Mass Spectr. Ion. Phys. 1970, 5, 241
- [175] T.R. Lusebrink és C.H. Sederholm: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 65
- [176] Y. Okaya: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 128
- [177] W.E. Reynolds, V.A. Bacon, J.C. Bridges, T.C. Coburn, B. Halpern, J. Lederberg, E.C. Levinthal, E. Steed és R.B. Tucker: Anal. Chem. 1970, 42, 1122
- [178] R.W. Stacy és B. Waxman: Computer in Biomedical Research Vol. 2. Academic Press New York. 1965
- [179] J. Housemann és F.W. Hafner: J. Sci. Instr. 1971, 4, 46
- [180] N.A. Jones, R.D. Friesen és W. Pyper: Rev. Sci. Instr. 1970, 41, 1828
- [181] E. J. Bonelli: Amer. Lab. 1971, 3/2/, 27
- [182] C.R. Lagergren és J.J. Stoffreis: Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1970, 3, 429

- [183] M.A. Grayson és R.J. Conrads: Anal. Chem. 1970, 42, 456
- [184] R.A. Hites és K. Bieman: Anal. Chem. 1968, 40, 1217
- [185] C.C. Sweeley, B.D. Ray, W.I. Wood, J. F. Holland és M.I. Kirchevski: Anal. Chem. 1970, 42, 1505
- [186] R.C. Murphy, M.V. Djuricis, S.P. Markley, K. Biemann: Science 1969, 165, 695
- [187] I.R. Althaus, K. Biemann, J. Biller, P.F. Donaghue, D.A. Evans, H.J. Foerster, H.S. Hertz, C.E. Hignite, R.C. Murphy, G. Preti és V. Reinhold: Experientia 1970, 26, 714B
- [188] D.G. Luenberger és U.E. Dennis: J. Chromatography 1966, 38, 715
- [189] R.A. Hites és K. Bieman: Anal. Chem. 1970, 42, 855
- [190] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour és C.N. Reilley: Anal. Chem. 1970, 42, 1387
- [191] S.L. Grotch: Anal. Chem. 1970, 42, 1214

4.9 Optikai spektroszkópia

- [192] F.S. Bracket: J. Opt. Soc. Am. 1960, 50, 1193
- [193] Szóke J.: UR-10 spektrofotométer komputerezése. KFKI report 1972.
- [194] E.D. Schmied, G. Berthold, H. Berthold és B. Brosa: Bunsengesellsch. 1971, 75, 149
- [195] J.N. Gayles Jr., W.L. Hoznik és D.O. Wilson: IBM J. Res. Develop. 1970, 14, 25
- [196] R.E. Anderson: Lawrence Radiation Lab. Livermore Report. UCRL-70638 és UCRL-72093. 1963.
- [197] B. Johnson, T. Kuga és H.M. Gladnev: IBM. J. Res. Develop. 1969, 13, 36
- [198] J. Szóke: Coll. Papers of CSI Heidelberg 1971, 321 old.
- [199] P.M. Grant: IBM. J. Res. Develop. 1969, 13, 15
- [200] G.K. Klaumnitzer: Appl. Opt. 1970, 9, 2183
- [201] D.M. Hannon: IBM. J. Res. Develop. 1969, 13, 79
- [202] J.R. Scherer és S. Kint: Appl. Opt. 1970, 9, 1615

- [203] I.B. Berlman: Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Academic Press. New York. 1965
- [204] Szóke J.: KFKI report 1972
- [205] Szóke J.: KFKI report 1972
- [206] Szóke J.: KFKI report 1972
- [207] Digilab FS-14 spektrométer prospektusa
- [208] Coderg FIR spektrométer prospektusa
- [209] Polytec FIR-30 spektrométer prospektusa
- [210] J.W. Frazer, G.D. Jones, R. Lim, M.C. Waggoner és L.B. és Rogers: Anal. Chem. 1969, 41, 1485
- [211] A. Savitzky és M.J.E. Colay: Anal. Chem. 1964, 36, 1627
- [212] R.N. Jones, T.E. Bach, H. Fuhrer, V.B. Kartha, J. Pitha, K. Seshadri, R. Venkataraghavan: és R.P. Young: NRC Bull. No. 11. 1968.
- [213] J. Pitha és R.N. Jones: NRC Bull. NO. 12.1968.
- [214] R.N. Jones és R.P. Young: NRC Bull. NO. 13. 1969.
- [215] R.N. Jones, R. Venkataraghavan és J.W. Hopkins: Spectrochim. A. 1967, 23A, 925; 941
- [216] J. Pitha és R.N. Jones: Canad. J. Chem. 1966, 44, 3031
- [217] K.S. Seshadri és R.N. Jones: Spectrochim. A. 1963, 19, 1013
- [218] T. Inouye, T. Harper és N.C. Rasmussen: Nucl. Instr. Meth. 1969, 67, 125.
- [219] J. Szóke, L. Varga és I. Nagypál: Proc. XIV. Coll. Spectr. Intern. Debrecen, 1967, 1205. oldal.
- [220] J. Szóke: KFKI report 1972
- [221] P.L. Richards: J. Opt. Soc. Am. 1964, 54, 1474
- [222] M.J.D. Low: Anal. Chem. 1969, 41 (6), 97A
- [223] J.W. Cooley és J.W. Tukey: Math. Comput. 1965, 19, 297
- [224] A.Z. Kiss: Hewlett-Packard J. 1970, 21, 10.
- [225] G. Horlick és H.W. Malmstadt: Anal. Chem. 1970, 42, 1361
- [226] J.N.A. Ridyard: Coll. Int. Cent. Nat. Rech. Sci. 1967, 161, 62

- [227] D.F. DeTar: Anal. Chem. 1966, 38, 1794
- [228] S. Mandeles és C.R. Cantor: Biopolymers 1966, 4, 759
- [229] J.J. Kankare: Anal. Chem. 1970, 42, 1322
- [230] D.H. Anderson, és G.L. Covert: Anal. Chem. 1967, 39, 1288
- [231] D.S. Erley: Anal. Chem. 1968, 40, 894
- [232] D.S. Erley: Appl. Spectr. 1971. 25, 200
- [233] J.C. Reid és E.C. Wong: Appl. Spectr. 1966, 20, 320
- [234] P.C. Jurs: Anal. Chem. 1971, 43, 364
- [235] F.E. Lytle: Anal. Chem. 1971, 43, 1334
- [236] S.L. Grotch: Anal. Chem. 1970, 42, 1214
- [237] R. Cheng, B. Williams és M. Cooper: Phil. Mag. 1971, 23, 115

4.10 NMR-spektroszkópia

- [238] T.R. Lusebrink és C.H. Sederholm: IBM J. Res. Develop. 1969. 13.
- [239] T.C. Farrar: Anal. Chem. 1970, 42 4, 109A
- [240] S. Satoh, K. Kushida és T. Nishida: Bunseki Kogaku 1970, 19, 1110
- [241] J.N. Schoolery és L.H. Smithson: J. Am. Oil Chem. Soc. 1970, 47, 153
- [242] J.D. Swalen: az Emsley-Feeney-Sutcliffe: Progress in NMR Spectroscopy Vol, 1. Pergamon, Oxford. 1966.
- [243] J.A. Musso és J. Metzger: Bull. Soc. Chim. France 1968, 463.
- [244] J.D. Swalen és C.A. Reilly: J. Chem. Phys. 1962, 37, 21
- [245] R.C. Ferguson és D.W. Marquardt: J. Chem. Phys. 1964, 41, 2087
- [246] A.A. Bothner-By és C. Naar-Colin: J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 231

- [247] A.A. Bothner-By, C. Naar-Colin és H. Günther: J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 2748
- [248] S. Castellano és A.A. Bothner-By: J. Chem. Phys. 1964, 41, 3863
- [249] K.B. Wiberg: Computer Programing for Chemists 196. oldal. Benjamin, New York, 1965
- [250] D.R. Withman: J. Chem. Phys. 1962, 36, 2085
- [251] K.B. Wiberg: a Physical Organics Chemistry 531 és 551 oldalain Wilev, New York, 1964
- [252] K.B. Wiberg: Computer Programing for Chemists 20. oldal. Benjamin, New York. 1965.
- [253] K.B. Wiberg és B.J. Nist: Interpretation of NMR Spectra Benjamin New York 1962.
- [254] S. Castellano és J.S. Waugh: J. Chem. Phys. 1961, 34, 295
- [255] W.D. Keller, T.R. Lusebrink és C.H. Sederholm: J. Chem. Phys. 1966, 44, 782
- [256] H.S. Gutowsky, J. Jonas és T.H. Siddall: J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 4300
- [257] A. Allerhand, H.S. Gutowsky, J. Jones és R.A. Meinzer: J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 3185
- [258] F.A. Cotton, J.W. Faller és A. Musco: J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1438

4.11 ESR-spektroszkópia

- [259] B. Johnson, T. Kuga és H.M. Gladney: IBM. J. Res. Develop. 1969, 13, 36

4.12 Elektrokémia

- [260] G.L. Booman: Anal. Chem. 1966, 38, 1141
- [261] E.R. Brown, D.E. Smith és D.D. DeFord: Anal. Chem. 1966, 38, 1130

- [262] G. Lauer, R. Abel és F.C. Anson: Anal. Chem. 1967, 39, 765
- [263] F.C. Anson és D.J. Barclay: Anal. Chem. 1968, 40, 1791
- [264] S.P. Perone, J.E. Harrar, F.B. Stephens és R.E. Anderson: Anal. Chem. 1968, 40, 899
- [265] W.F. Gutknecht és S.P. Perone: Anal. Chem. 1970, 42, 906
- [266] R.H. Moore és R.K. Ziegler: The Solution of the General Least Squares Problem with Special Reference to High-Speed Computers. Report. LA-2367. 1959. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- [267] G. Lauer és R.A. Osteryoung: Anal. Chem. 1968, 40; (10), 30A
- [268] F.B. Stephens, F. Jakob, L.P. Rigdon és J.E. Harrar: Anal. Chem. 1970, 42, 764
- [269] H.E. Keller és R.A. Osteryoung: Anal. Chem. 1971, 43, 342
- [270] L. Ramely: Chem. Instr. 1970, 2, 415
- [271] S. Fujiwara, Y. Umezawa és T. Kugo: Bunseki Kagaku 1970, 19, 1119
- [272] S.P. Perone, D.O. Jones és W.F. Gutknecht: Anal. Chem. 1969, 41, 1154
- [273] S.P. Perone: Anal. Chem. 1971, 43, 1288

4.13 Reakciókinetika és reakciómechanizmusok

- [274] G.E. James és H.L. Pardue: Anal. Chem. 1969, 41, 1618
- [275] G.P. Hicks, A.A. Eggert és E.C. Toren, Jr.: Anal. Chem. 1970, 42, 729
- [276] B.G. Willis, W.H. Woodruff, J.R. Frysinger, D.W. Margerum, H.L. Pardue: Anal. Chem. 1970, 42, 1350
- [277] E.C. Toren, A.A. Effert, A.E. Sherry és G.P. Hicks: Clin. Chem. 1970, 16, 215
- [278] G.L. Kirschner és S.P. Perone: Symp. on Photochem. Meth. 9th. Natl. Meet. Soc. for Appl. Spectr. New Orleans 1970.
- [279] Szóke J.: KFKI report 1972

- [280] Y. Okaya: IBM J. Res. Develop. 1969, 13, 128
- [281] J.J. Eyerley és T.Z. Fahidy: IBM. J. Ros. Develop. 1969, 13, 61.
- [282] S.N. Deming, és H.L. Pardue: Anal. Chem. 1971, 43, 192
- [283] R.J. Desa és Q.H. Gibson: Comput. Biomed. Res. 1969, 2
494
- [284] B.G. Willis, J.A. Bittikofer, H.L. Pardue és D.W. Margerum: Anal. Chem. 1970, 42, 1340





Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet
Felölős kiadó: Szabó Elek, a KFKI
Kémiai Tudományos Tanácsának elnöke
Szakmai lektorok: Blasovszky Miklós,
Iványi Gyula

Példányszám: 245 Törzsszám: 72- 6294
Készült a KFKI sokszorosító üzemében,
Budapest
1972. január hó.