

Prikaz

UDK 614.87:621.3.038.8

IDENTIFIKACIJA I MOTRENJE TOKSIČKIH
KOMPONENATA U PLINSKOJ FAZI POMOĆU
LASERSKE FOTOAKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE

D. D. Bićanić¹, I. Šimonović² i F. Harren³

Odjel za fiziku i meteorologiju, Sveučilište Wageningen, Wageningen, Nizozemska¹, Zavod za nuklearnu medicinu, Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Klinički bolnički centar, Zagreb² i Odjel za lasersku i molekularnu fiziku, Sveučilište u Nijmegen, Nijmegen, Nizozemska³

(Primljeno 18. IV 1986)

U ovom se članku navode neki osnovni principi laserske fotoakustične spektroskopije u plinskoj fazi, kao i primjene te metode u proučavanjima problema općenite onečišćenosti zraka. Tehnološki razvoj na polju lasera i elektronike dosegao je razinu koja omogućuje realizaciju jednog praktičnog, ekonomičnog aparata (monitor-analizator) visoke osjetljivosti čije se funkcioniranje zasniva na fotoakustičnom principu.

Svrha ovog članka je da zainteresiranim čitaocima pomogne pri dobivanju osnovnih uvida u korisnost upotrebe fotoakustične spektroskopije. Pritom smo se ograničili na osnovne fizičke principe i samo neke od rezultata zabilježenih u radu s plinskim komponentama.

Pojava povećanih koncentracija raznih toksičkih komponenata u zraku posljedica je sve većeg stupnja opće onečišćenosti atmosfere. Ovakva situacija postaje (ovisno o industrijskim i geografskim uvjetima) sve ozbiljniji zdravstveni problem izloženog stanovništva, pa se nekoliko zadnjih godina opaža postepena tendencija ka snižavanju maksimalno dopuštenih vrijednosti koncentracija.

Usporedo s tim trendom nameće se, sam po sebi, i sve akutniji problem potrebe za metodom kontrole atmosferskih i industrijskih polutanata. Realizacija ovakvih napora omogućila bi bolji uvid u niz fizičkih i kemijskih procesa odgovornih za fenomene kao što su na primjer kisela kiša, produkcija smoga itd. Slijedeći su faktori važni kao kriterij prilikom izbora najprikladnije metode:

— sposobnost detektiranja što nižeg nivoa koncentracija (tzv. detekcijska granica);

— selektivnost ili specifičnost, tj. sposobnost detektiranja određene supstancije uz istodobnu prisutnost drugih interferirajućih komponenata;

— vlastita tromost, pod kojom se razumijeva vremenski interval od trenutka faktičnog izvođenja mjerenja do trenutka dobivanja odgovarajućeg mjernog signala;

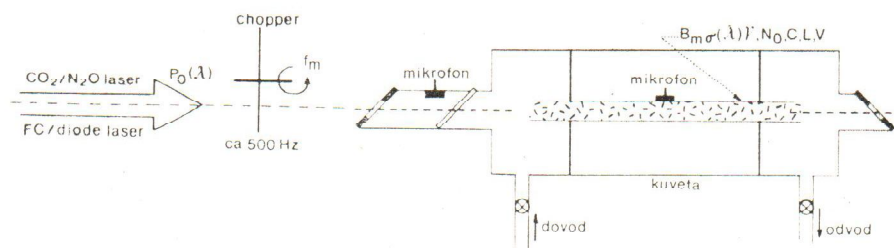
— mono-, -poli karakter upotrijebljenog instrumentarija, tj. eventualna mogućnost upotrebe jednog te istog aparata za proučavanje nekoliko komponenata. To je pak u uskoj svezi s financijskim aspektom investicije;

— prostor koji zauzima instrumentarij potreban za izvođenje mjerenja, zatim vijek trajanja aparature te konačno razina obrazovanja osoblja koje treba izvoditi mjerenja.

U posljednjih nekoliko godina navedenoj problematici posvećeno je širom svijeta mnogo pažnje. To je i dovelo do razvoja i optimalizacije niza novih, modernih analitičkih metoda za proučavanje materije u sva tri agregatna stanja. U većini od njih upotreba svojstava laserskog zračenja igra bitnu ulogu (1). I takozvana laserska fotoakustična spektroskopija pripada takvoj grupi. Namjera nam je da ovim člankom čitaoce upoznamo s osnovnim principima te metode, momentalnim stanjem razvoja kao i s nekim primjenama laserske fotoakustike u plinskoj fazi koje bi mogle biti od koristi u toksikologiji.

Upotreba fotoakustične spektroskopije zasniva se na pojavi fotoakustičnog efekta što ga je još 1881. otkrio veliki učenjak A. G. Bell (2). U biti, fizički je princip vrlo jednostavan: zračenje određene valne duljine λ emitirano od nekog izvora zračenja interagira s molekulama plina, koje su za tu svrhu »smještene« u specijalno pripremljenom prostoru, tzv. apsorpcijskoj kivetu. Ako je emisijska frekvencija f_0 izvora zračenja (ustvari se ne radi o jednoj jedinoj frekvenciji nego o liniji određene spektralne širine) jednaka jednoj od karakterističnih apsorpcijskih frekvencija f_n (i ovdje se zapravo radi o liniji spektralne širine zbog Dopplerova ili sudarnog proširenja) plina u kivetu, dolazi do pobuđenja odgovarajućeg molekularnog nivoa i kratko vrijeme nakon toga (ovisno o pritisku unutar kivete) do relaksacije putem neradijacijskih sudara. Na taj način povećava se kinetička energija molekula plina, a to je pak ekvivalentno porastu temperature plina. Zbog toga dolazi i do odgovarajućeg porasta tlaka plina koji se nalazi u kivetu. Upotrebom rotacijskog sektora (mehanički »chopper«) koji se umeće između izvora zračenja i kivete periodički se modulira intenzitet zračenja što dovodi do pobuđenja akustičkog titranja (tj. stvaranja zvuka) pri istoj modulacijskoj frekvenciji f_m . Osjetljiv mikrofon (ili druga vrsta pretvarača) u kombinaciji sa sinkronom detekcijom pomoću faznog pojačala upotrebljava se za detekciju amplitude zvučnog signala (vidi sliku 1).

Mnoga ispitivanja (3—6) pokazala su da je amplituda A zvučnog signala direktno proporcionalna snazi upadnog snopa zračenja P_0 (λ) pri određenoj valnoj duljini λ , broju apsorbirajućih molekula po jedinici volumena N_a , osjetljivosti kivete S_m i veličini apsorpcijskog presjeka



Sl. 1. Shema laserskog fotoakustičnog spektrometra. Na prednjem dijelu glavne kivete pričvršćena je referentna kiveta u kojoj se nalazi smjesa poznate koncentracije.

$\sigma(\lambda)$ pri istoj valnoj duljini. Jedinice u MKSA sustava za P_σ , N_a , S_m , i σ su vat, molekule/m³, volt m/vat i m²/molekula, dok se amplituda A mjeri u voltima. Dakle, u slučaju slabe apsorpcije:

$$A = P_0(\lambda) N_a S_m \sigma(\lambda) \quad (1)$$

U jednadžbi (1) izraz $N_a \sigma(\lambda)$ predstavlja ustvari frakcijsku apsorpciju (prema upadnoj snazi) po jedinici dužine, ili drugim riječima:

$$N_a \sigma(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{P_0(\lambda) L} \text{ apsorbirano od molekula plina} \quad (2)$$

gdje je L dužina kivete a $P(\lambda)$ dio upadne energije apsorbiran od strane molekule plina. Osim toga veza između koncentracije C i N_a dana je jednadžbom (3):

$$N_a = N_0 C \quad (3)$$

gdje je $N_0 = 2,7 \times 10^{25}$ molekula/m³ (pri standardnim uvjetima) a C je frakcijska koncentracija bez dimenzije. Kombinirajući jednadžbe (1), (2) i (3) lako se dobiva:

$$A = P_0(\lambda) N_0 \sigma(\lambda) C S_m \quad (4)$$

Potpunosti radi, navedimo i eksplicitni izraz za S_m (7):

$$S_m = (\gamma - 1) B_m L 2/\pi^2 f_m V \quad (5)$$

gdje je B_m osjetljivost mikrofona (mV/Pa), f_m je modulacijska frekvencija (Hz), V je volumen kivete (m³) a γ je omjer vrijednosti specifične topline pri konstantnom pritisku c_p i konstantnom volumenu c_v (taj je

broj veći od 1). Korisno je napomenuti vezu između $\sigma(\lambda)$ i koeficijenta apsorpcije $\alpha(\lambda)$ koji se mjeri u ($\text{atm}^{-1} \text{m}^{-1}$):

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda) p / C N_0 \quad (6)$$

gdje p predstavlja pritisak (u jedinicama atmosfere).

Iz jednadžbi 4 i 6 slijedi izravno da se (pod pretpostavkom da je vrijednost $\sigma(\lambda)$ ili $\alpha(\lambda)$ poznata za supstanciju koja se ispituje) može fotoakustičnim mjerenjima uspostaviti jednoznačna veza između amplitude A i koncentracije C . Obrnuto: varijacijom valne duljine izvora zračenja λ pri konstantnoj koncentraciji C molekula plina dobiva se fotoakustični spektar plina koji je u izravnoj korelaciji s apsorpcijskim spektrom supstancije.

Pronalazak lasera velike izlazne snage sedamdesetih godina (npr. CO_2 lasera) izazvao je u laboratorijima svijeta ponovno rađanje interesa za lasersku fotoakustičnu spektroskopiju. *Kreuzer i Kreuzer i sur.* (8, 9) prvi su demonstrirali da se upotrebom lasera lako mogu doseći detekcijske granice i od nekoliko ppb (po volumenu) za većinu molekula koje se danas smatraju atmosferskim polutantima. Prve eksperimente autori su izveli s CO i CO_2 laserima u infracrvenom području elektromagnetskog spektra pobuđujući karakteristične vibracijsko-rotacijske frekvencije. Linearna veza između fotoakustičnog signala A i koncentracije C zapažena je u rasponu od čak 6 redova veličine. Osim toga mjerenja se obavljaju izravno, praktički »on-line«, bez nekog posebnog pripremanja mjernog uzorka. Naravno da osim infracrvenog, i sva druga područja elektromagnetskog spektra dolaze u obzir za primjenu fotoakustike pod uvjetom da postoji koincidencija između emisijske i apsorpcijske frekvencije. Isto tako uloga mikrofona ostaje nepromijenjena bez obzira na valnu duljinu upotrijebljenog zračenja, što je važna činjenica zbog cijene kvalitetnih detektora.

Nažalost, CO_2 laserom se ne može postići kontinuirana emisija zračenja. Drugim riječima takav laser emitira koherentno zračenje valnih duljina između 9 i 11 μm na nekih 100 diskretnih linija. Kod drugih infracrvenih lasera, kao npr. diodnog lasera ili tzv. »color-center« lasera, mehanizmi odgovorni za stimuliranu emisiju garantiraju, istina, male iznose izlazne snage, ali zato na bilo kojoj valnoj duljini unutar spektralnog intervala emisije lasera. Iz gore navedenog slijedi da je za izvođenje fotoakustičnih mjerenja potrebno, pored izvora zračenja odgovarajuće frekvencije, imati na raspolaganju i fotoakustičnu kivetu. Postoje dva osnovna tipa kiveta: rezonantni i nerezonantni. Atribut »rezonantan« odnosi se na činjenicu da kiveta svojom geometrijskom konstrukcijom (dimenzijama) djeluje sama kao akustični rezonator te kao takav pojačava amplitudu generiranog zvučnog signala na modula-cijskoj frekvenciji f_m . Ovakva kiveta posjeduje visok akustički faktor kvalitete Q definiran kao $Q = f_0 / \Delta f$ (f_0 je rezonantna frekvencija u Hz,

kod koje se opaža maksimalna amplituda zvučnog signala, dok Δf predstavlja spektralni pojas određene širine (u Hz) izmjeren između dviju vrijednosti frekvencija s obje strane f_0 pri kojima je vrijednost amplitude signala pala na $\sqrt{2}/2 = 70\%$ od maksimalne vrijednosti). Za postizanje što većeg faktora Q potrebno je dakle pobuditi što višu frekvenciju f_0 uz što manju vrijednost pojasa Δf . Fotoakustična kiveta izgrađena je obično u obliku cijevi i posjeduje dakle cilindričnu simetriju. U takvoj cijevi moguće je pobuditi tri vrste rezonantnih oscilacija u raznim modovima: longitudinalne, azimutalne i radijalne — svaka od njih karakterizirana je specifičnom raspodjelom akustičkog vala unutar cijevi. Frekvencija oscilacije prvog, najnižeg radijalnog moda viša je od odgovarajućih frekvencija za azimutalni i longitudinalni mod za kivetu određenih dimenzija. Osim toga pobuđenje radijalnog moda osigurava simetričnu raspodjelu s obzirom na longitudinalnu os cijevi. To je važno s obzirom na činjenicu da upadni snop laserskog zračenja također posjeduje cilindričnu simetriju uslijed čega dolazi do »optimalne interakcije« fotona i molekula.

Rezonantna frekvencija prvog radijalnog moda iznosi obično 2—4 kHz, što može predstavljati problem s obzirom na činjenicu da većina mehaničkih modulatora radi unutar raspona frekvencija od 0 do 2 kHz. Rezonantna je kiveta vrlo osjetljiva na vrstu plina koji se istražuje, jer je brzina širenja zvučnog vala (a time i rezonantna frekvencija) ovisna o gustoći (sastavu) smjese. Upotreba ovakve rezonantne kivete preporučuje se zato pri finim mjerenjima niskih koncentracija ili kod monitoringa (u vremenu) koncentracije jedne, specifične komponente.

Grupe u Wageningenu i Nijmegenu u Nizozemskoj upravo izvode fotoakustične eksperimente u plinskoj fazi s kivetom u obliku šuplje cijevi dužine 250 mm i promjera 9 mm. Prva, najniža rezonantna frekvencija za ovakvu kivetu je longitudinalni mod pri 650 Hz (trbuh vala u sredini, a čvorovi na krajevima cijevi). Mjerenjima se ispostavilo da je faktor kvalitete jednak 35. Usporedbe radi spomenimo kivetu čiji su nacrt predložili *Gerlach i Amer* (10) kojom se služi i *Sigris* (11) u svojim mjerenjima. Takva kiveta ima Q faktor od 500 pri frekvenciji koja odgovara prvom radijalnom modu pri 2500 Hz. Nerezonantne kivete svih oblika i dimenzija navode se u stručnoj literaturi (12—13). Općenito se smatra da pri konstrukciji optimalnog tipa treba težiti što manjem obujmu kivete uz što veću dužinu kivete. Poželjno je da omjer volumen/površina bude što veći zbog mogućeg efekta adsorpcije na unutrašnjim stijenkama kivete (najprikladniji materijal za izgradnju kivete je Kaynar, ili tzv. plavi teflon). Kod kiveta s premalim promjerom difuzija usmjerena od sredine cijevi prema stijenci kivete igrat će dominantnu ulogu, pa će inače potencijalno prisutna toplinska energija biti »izgubljena« za molekule plina u kiveti.

Prilikom fotoakustičnih mjerenja u realnom vremenu (»on-line«) s uzorkom smjese koja se prosisava kroz kivetu potrebno je pri konstrukciji

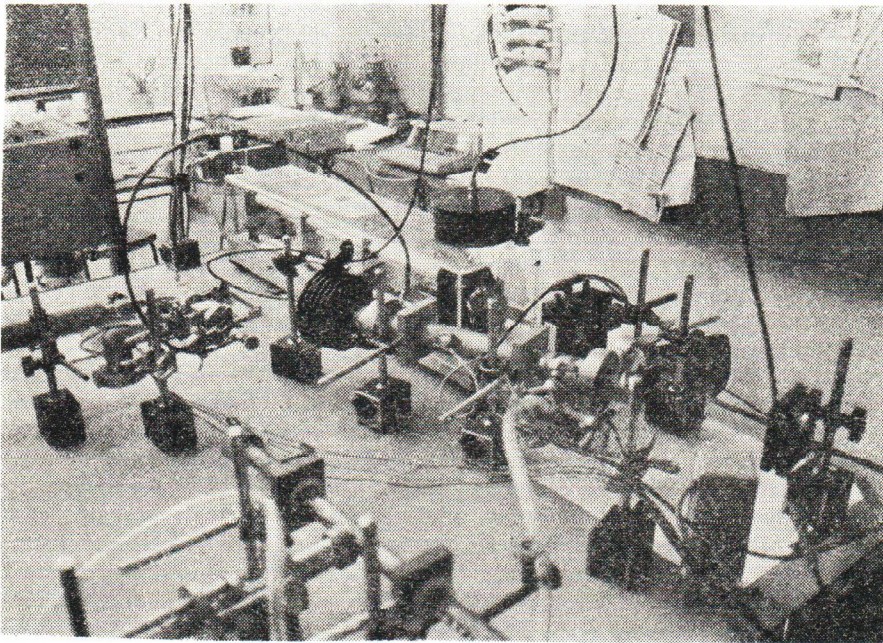
posvetiti posebnu pažnju lokaciji montiranja dovodne i odvodne cijevi. Faktor kvalitete Q najmanje je poremećen kada se dovodna i odvodna cijev montiraju na mjestima gdje je amplituda zvučnog vala jednaka nuli (čvor), dok se mikrofona nalazi tamo gdje akustički val ima maksimalnu amplitudu (trbuh vala). Umetanjem regulatora protoka u dovodni/izlazni sistem postiže se dalje smanjenje gradijenta tlaka preko dužine kivete.

Usporedno s generiranjem zvučnog signala (zbog prisutnosti molekula plina koje apsorbiraju zračenje) dolazi, neovisno o tipu kivete, do pojave »šuma« zbog apsorpcije i raspršenja upadnog zračenja na materijalu od kojeg je izgrađen prozor kojim se zatvara kiveta. S obzirom na to da se apsorpcijom prozor kivete zagrijava, a to se događa tempom modulacijske frekvencije, mikrofona će takav »šum« »prepoznati« kao pravi signal i registrirati ga. Takav šum direktno je proporcionalan sa snagom upadnog zračenja. Jedan, od nas prokušani, način za smanjenje takvog efekta sastoji se u smještavanju fotoakustičke kivete unutar jedne druge, duže, šuplje cijevi na koju su pričvršćeni prozori pod Brewsterovim kutom. Drugim riječima, udaljenost između površine prozora i mikrofona razlikuje se (veća je) od udaljenosti između otvorenog kraja kivete i mikrofona.

Detekcijska granica za odabranu vrstu molekule ovisi i o stupnju stabilizacije laserske snage, kao i frekvencije rotacijskog sektora kojom se postiže modulacija. S obzirom na to da je amplituda zvučnog signala upravo proporcionalna snazi izvora $P_0(\lambda)$, svaka promjena laserske snage mogla bi se pogrešno protumačiti kao promjena u koncentraciji C apsorbirajućih molekula. Poželjno je zato da se amplituda A fotoakustičkog signala (istosmjerni napon) mjerena na izlazu faznog pojačala podijeli sa snagom upadnog laserskog zračenja prije dosezanja kivete. Eksperimentalno se to lako postiže umetanjem folije od polupropusnog materijala (npr. cinkov selenid $ZnSe$), čime se manji dio upadne energije usmjeruje prema detektoru topline (npr. termočlanak) i čiji je izlazni signal (istosmjerni napon) direktno proporcionalan snazi zračenja. Dva signala istosmjernog napona uvode se u djelitelj napona. Tako se postiže normalizirani fotoakustični spektar (varijacije u snazi izvora su eliminirane) koji se registrira pisačem kao funkcija valne duljine. S obzirom na sretnu okolnost da većina atmosferskih polutanata ima vrlo bogat vibracijsko-rotacijski spektar baš u infracrvenom području ($1-15 \mu m$) unutar kojeg emitiraju poluvodički laser $PbS_{1-x}Se_x$ ($0,8-2 \mu m$), color-centar laser, HF i DF laser ($2-5 \mu m$), te CO i CO₂ laseri ($7-12 \mu m$) razumljivo je da je problematika onečišćenja atmosfere dosad bila najpogodniji teren za primjenu fotoakustične spektroskopije.

Posljednjih nekoliko godina održana su četiri svjetska kongresa (Ames 1979, Berkeley 1981, Pariz 1983, i Montreal 1985) a objavljen je i niz radova koji opisuju razne fotoakustične eksperimente izvršene u laboratorijima, kao i manji broj pokušaja obavljenih u stvarnim atmosferskim

uvjetima (5, 13—15). Oko 1980. pojavilo se na tržištu nekoliko, uglavnom skupih, modela fotoakustičnih spektrometara. U međuvremenu tehnološki razvoj samih poluvodičkih i plinskih lasera, CO₂ npr., kao i elektronskih komponenata i kompjutera stvorio je uvjete za produkciju kompaktnijih (tzv. valovodnog i radiofrekventnog pobuđenog tipa lasera) i jeftinijih lasera. Pravilnom konstrukcijom fotoakustične kivete i izborom mikrofona moguće je danas uz relativno nisku cijenu izgraditi automatizirani, praktičan fotoakustični spektrometar s CO₂ laserom kao izvorom zračenja (vidi sl. 2). Raspon spektralne emisije CO₂ lasera može



Sl. 2. CO₂ laser — fotoakustični uređaj Fakulteta u Wageningenu i Nijmegen-u za istraživanja u plinskoj fazi.

se i nešto proširiti (od 9 do 11 μ m na 8—12 μ m) upotrebom izotopa ugljika ili pak zamjenom N₂ s N₂O u sastavu aktivne smjese laserskog medija. Baždarenjem spektrometra pomoću mjernih uzoraka poznatih koncentracija dobiva se aparat visoke osjetljivosti i reproducibilnosti, s dugim vijekom trajanja i minimalnom potrebom održavanja.

Od mnogobrojnih eksperimentalnih fotoakustičnih radova odaberimo neke najzanimljivije. Loper i suradnici (16, 17) odredili su vrijednosti

koeficijenta apsorpcije $\alpha(\lambda)$ ($\text{atm}^{-1} \text{m}^{-1}$) na emisijskim valnim duljinama CO_2 lasera za slijedeće komponente: akrolein, stiren, etilakrilat, triklormetan, vinilbromid i vinilenklorid. Ista grupa objavljuje (18) i rezultate mjerenja obavljenih na hidrazinu, monometilhidrazinu (MMH) i dimetilhidrazinu (DMH), dimetilaminu, trimetilaminu i metanolu. Na osnovi dobivenih vrijednosti autori zaključuju da za većinu upravo navedenih komponenata detekcijska granica iznosi (u realnim atmosferskim uvjetima) od 5 do 30 ppb. U Jugoslaviji grupa Instituta za primijenjenu fiziku iz Beograda izvodi u dva navrata fotoakustična mjerenja na petnaestak atmosferskih polutanata, također s CO_2 laserom (19—20). Mjerenja su obavljena u laboratoriju pri totalnom pritisku od 1 atmosfere upotrebljavajući smjesu plina i dušika. Neke od komponenata: monokloretnan, freon-12, etilen, amonijak, etanol, toluen, vinilklorid, sumporni dioksid, metanol, izopropanol, cikloheksan, etilacetat i acetonitril. *Sigris* iz ETH u Zürichu (21) trenutno sa svojim suradnicima izvodi prva *in-situ* i «on-line» mjerenja dušikovih oksida, ozona, vodene pare i etilena na ulicama toga grada. Dosadašnja ispitivanja pokazuju da se u stvarnim, izvanlaboratorijskim uvjetima mogu doseći detekcijske granice od 3 do 5 ppb ovisno o komponenti čak i kada se smjesa prosisava (5 lit/sat). *Harren* u Nijmegenu (22) upotrebljavajući posebnu konstrukciju kivete doseže detekcijsku granicu od 0.3 ppb za etilen i 1 ppb za amonijak također u protočnom režimu od čak 14 lit/sat. Nijmegenska se grupa trenutno bavi mjerenjima na ozonu, sumpornom dioksidu, dimetilaminu, vodikovom peroksidu, sumporovodik, vodenoj pari i vinilkloridu. Grupa iz Wageningena koncentrira svoje napore na proučavanju komponenata važnih za poljoprivredu. Tako se momentalno izvode mjerenja s etilenom (spremišta voća i cvijeća), etilacetatom, acetoinom i undocenom (svi u vezi s procesom truljenja mesa), amonijakom (23) u vezi s kiselim kišom, nekim plinovima koji dolaze u obzir kao »mamac« za određene insekte, metanom (s obzirom na činjenicu da kod bakterija odgovornih za metanogenezu koncentracija metana ovisi o metabolizmu bakterija), te raznim »mirisima i parfemima« (npr. metilantranilat) u vezi s proučavanjem problematike olfaktorne psihofizike u ljudi (24, 25). Zanimljive vijesti stižu iz Engleske gdje *Johnson* (26) postiže diodnim laserom odlične rezultate (ispod ppb) na formaldehidu, klorovodik i sumporovodik. Nedavno su *Gilmore* i *Atkinson* (27) dosegli detekcijsku granicu od 1 ppb upotrebom kombinacije Nd:YAG lasera i lasera s organskom bojom, s komponentama kao što su formaldehid, dušikov dioksid i sumporni dioksid u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području. Popis tvari koje svojim karakterističnim spektrom dolaze u obzir za fotoakustična ispitivanja mnogo je duži. *Hubert* (28) tvrdi da se CO_2 laserom može teorijski pobuditi čak 250 komponenata. Nekoliko preglednih radova objavljeno je tokom proteklih godina (3—5, 13—15) ili se nalaze u tisku (29—34).

Naravno da se fotoakustična mjerenja uspješno izvode i u tekućoj

kao i u čvrstoj fazi. Sa sve većim brojem znanstvenih radnika uključених u fotoakustična ispitivanja sakuplja se sve više podataka koji pak doprinose boljem razumijevanju procesa što sudjeluju u procesu stvaranja zvučnog signala. Na taj način stvaraju se i uvjeti za rađanje ideja o novim primjenama. Realno je očekivati da će onečišćenje atmosfere i radne okoline u sljedećim godinama i dalje predstavljati glavnu temu ispitivanja. Detekcija krutih čestica i aerosola također je privlačan teren. Moguće je da će fotoakustična spektroskopija naći svoju primjenu i u kontroli raznih industrijskih procesa.

Literatura

1. Kliger, D.: *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*. Academic Press — New York, 1983.
2. Bell, A. G.: Upon the production of sound radiant energy. *Phil. Mag.*, 11 (1881) 510.
3. Dewey, C. F. Jr.: *Optoacoustic Spectroscopy*. *Opt. Eng.*, 13 (1974) 483.
4. Rosencwaig, A.: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York, 1981.
5. Tam, A.: *Photoacoustic Spectroscopy and other Applications*. U: Kliger, D., ur., *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, poglavlje 1, Academic Press, New York, 1983.
6. Dermtroder, W.: *Laser Spectroscopy — Basic Concepts and Instrumentation*, poglavlje 8, Springer Verlag, Berlin, 1982.
7. Vansteenkiste, T. H., Faxvog, F. R., Roessler, D. M.: *Photoacoustic Measurement of Carbon Monoxide Using a Semiconductor Diode Laser*. *Appl. Spec.*, 35 (1981) 194.
8. Kreuzer, L. B.: *Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy*. *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 2934.
9. Kreuzer, L. B., Keynon, N. D., Patel, C. K. N.: *Sensitive Detection of Ten Pollutant Gases by CO and CO₂ Lasers*. *Science*, 173 (1971) 347.
10. Gerlach, R., Amer, N. M.: *Brewster Window and Windowless Spectrophone for Intracavity Operation*. *Appl. Phys.*, 23 (1980) 319.
11. Rosengreen, L. G.: *Optimal Optoacoustic Detector Design*. *Appl. Opt.*, 14 (1975) 1960.
12. Sigrist, M. W.: *Laser Photoacoustic Spectroscopy of Air Pollutants*. *Proceedings of 4th International Topical Meeting on Photoacoustic, Photothermal and Related Sciences*, Montreal 1985.
13. Luscher, E., Tilgner, R., Korpiun, P., Coufal, H.: *Photoacoustic Effect*. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1983.
14. West, G. A., Reddy, V.: *Photoacoustic Spectroscopy*. *Rev. Sci. Inst.*, 54 (1983) 797.
15. Zharov, V. P., Letohov, V. S.: *Laserska Optiko Akusticeskaja Spektroskopija*. Nauka, Moskva 1984.
16. Loper, G. L., Calloway, R. A., Stamps, M. A., Gelbawchs, J. A.: *Carbon Dioxide Laser Absorption Spectra and Low ppb Photoacoustic Detection of Hydrazine Fuels*. *Appl. Opt.*, 19 (1980) 2727.
17. Beck, S. M., Loper, G. L., Gelbawchs, J. A.: *Photoacoustic Spectroscopy Applied to Low Level Hydrazine Monitoring*. *Proceedings of 4th International Topical Meeting on Photoacoustic, Photothermal and Related Sciences*, Montreal 1985.

18. Loper, G. L., Sasaki, G. R., Stamps, M. A.: Carbon Dioxide Laser Absorption Spectra of Toxic Industrial Compounds. *Appl. Opt.*, 21 (1982) 1648.
19. Jovičević, S., Skenderi, S., Konjević, N.: Spectrophone Measurements of Air Pollutants Absorption Coefficients at CO₂ Laser Wavelengths I. *Spec. Letts.*, 12 (1979) 259.
20. Jovičević, S., Skenderi, S., Konjević, N.: Spectrophone Measurements of Air Pollutants Absorption Coefficients at CO₂ Laser Wavelengths II. *Spec. Letts.*, 14 (1981) 415.
21. Sigrist, M. W.: Measurements of Low Concentration of Air Pollutants and other Applications of Laser Photoacoustic Spectroscopy in the Gas Phase. Proceedings of Symposium on Laser Photoacoustics, Wageningen 1986.
22. Harren, F.: Odio za lasersku i molekularnu fiziku, Fakultet prirodnih znanosti, Katolički univerzitet Nijmegen. Usmeno priopćenje, 1986.
23. Copeland, G. E., Aldridge, M. D., Harward, C. N.: Ambient Ammonia Measurements by Photoacoustic Spectroscopy. NASA — Old Dominion University Report 15648—63, 1982.
24. Bičanić, D. D., Schiet, F. T.: Potential Use of Laser Photoacoustic Spectroscopy in the Olfactory Psychophysics, Proceedings of 4th International Topical Meeting on Photoacoustic, Photothermal and Related Sciences, Montreal 1985.
25. Bičanić, D. D., Sikens, C. M., Schiet, F. T.: CO₂ Laser Photoacoustic Spectrum of Methyl Anthranilate. *Chem. Senses*, 10 (1985) 259.
26. Johnson, S. A.: Trace Gas Detection Using Infrared Lasers. *Anal. Proc.*, 23 (1986) 1.
27. Gilmore, D. A., Atkinson, G. H.: Quantitative Detection of Atmospheric Pollutants by Pulsed Photoacoustic Spectroscopy. *Canad. J. Phys.* (u tisku).
28. Hubert, M. H.: Laser Photoacoustic Detector — Measurements of Signature of a Selection of Environmental Contaminants. Report Ultra Laser Tech. Inc. Mississauga 83-715-1, 1985.
29. Bičanić, D. D.: Laser Photoacoustic Spectroscopy and the Air Pollution. *Analyt. Instrument.* (u tisku)
30. Sigrist, M. W.: In situ Measurements of Gaseous Air Pollutants with a Mobile CO₂ Laser Photoacoustic System. International Symposium on Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers, Freiburg 1986. *Helv. Phys. Acta* (u tisku).

Summary

IDENTIFICATION AND MONITORING OF TOXIC GASEOUS POLLUTANTS BY MEANS OF LASER PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

The paper deals with a few basic concepts of laser photoacoustic spectroscopy and its application for identification and monitoring of gaseous pollutants. The method has been steadily becoming more popular as a valuable analytical tool in the study of environmental and indoor pollution problems. Technological development has currently reached the point at which the realisation of a versatile, highly sensitive, relatively inexpensive and practical monitoring-analysing equipment based on the photoacoustic principle may be anticipated.

Department of Physics and Meteorology,
University of Wageningen, Wageningen, Holland¹,
Department for Nuclear Medicine, Clinical Hospital
Centre, Zagreb², Department for Laser and Molecular
Physics, University of Nijmegen, Nijmegen, Holland³

Received for publication
April 18, 1986