

**PRIMENA FOTOAKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE ZA ANALIZU I MERENJE GASOVA**  
**APPLICATION OF PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY FOR GAS ANALYSIS AND MEASUREMENT**Elena Stojkovski, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – ELEKTROTEHNIKA I RAČUNARSTVO**

**Kratak sadržaj** – U ovom radu opisan je fotoakustični efekat, njegova istorija i teorijska pozadina efekta. Objasnjene su dve metode fotoakustike: fotoakustična spektroskopija i fotoakustično snimanje. Praktičan deo rada predstavlja detektovanje koncentracije CO<sub>2</sub> u zatvorenoj prostoriji u različitim uslovima putem CO<sub>2</sub> 3 Click pločice koja se bazira na principu fotoakustične spektroskopije.

**Ključne reči:** Fotoakustika, fotoakustična spektroskopija, fotoakustično snimanje

**Abstract** – This paper presents photoacoustic effect alongside with its history and theoretical background. Two methods of photoacoustics are explained: photoacoustic spectroscopy and photoacoustic imaging. Practical part of this paper considers measuring CO<sub>2</sub> concentration in a room in different conditions using CO<sub>2</sub> 3 Click board which is based on photoacoustic spectroscopy.

**Keywords:** Photoacoustics, photoacoustic spectroscopy, photoacoustic imaging.

**1. UVOD**

Fotoakustika (FA) predstavlja neinvanzivnu metodu za detekciju ili određivanje koncentracije željene supstance, kao i za kreiranje visokokvalitetnih slika (mapa) bioloških tkiva u zavisnosti od koncentracije merene supstance [1]. Fotoakustika, poznata i kao optoakustika, se zasniva na fotoakustičnom efektu. Odnosi se na metodu generisanja akustičnih talasa pomoću svetlosnih talasa ili nekog drugog vida radijacione energije [2]. Metoda je primenjiva na materijale u tečnom, čvrstom i gasovitom stanju.

Fotoakustika najveću primenu nalazi u analizi gasova i u medicini. Senzori za detektovanje su izuzetno precizni, imaju dobru rezoluciju i ponovljivost, i kao takvi su idealni za određivanje koncentracije primesa (gasova) u vazduhu.

Zbog osobine da merenja nisu invanzivna, fotoakustika sve veću primenu nalazi u medicini za razne detekcije i snimanja bez potrebe za hirurškim zahvatima [3]. Zračenja koja se koriste nisu jonizujuća i ne mogu imati negativan uticaj na zdravlje.

**NAPOMENA:**

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bio dr Jovan Bajić, vanr. prof.

Rad se sastoji od teorijskog dela praćenog praktičnim testiranjem radi bolje demonstracije rada sa fotoakustičnim senzorima i određivanjem kvaliteta merenja.

**2. OSNOVE FOTOAKUSTIKE****2.1. Kratak pregled istorije fotoakustičnog efekta**

Nakon otkrića telefona 1876. godine, Aleksandar Gram Bel počinje da istražuje kako bi mogao da primeni svetlosnu energiju u prenosu govora i time kreira bežični telefon. Prva istraživanja su se bazirala na fotosenzitivnim svojstvima selena koji, pri osvetljavanju modulisanim izvorom svetlosti (zračenjem sa periodičnim fluktacijama intenziteta) emituje zvuk čiji ton zavisi od frekvencije modulacije izvora [4].

Bel je prvi fotofon predstavio 1880. godine. Fotofon se sastojao od predajnika i prijemnika, i služio je za bežičnu komunikaciju na bazi prenosa svetlosne energije i njenim detektovanjem i konvertovanjem u akustični signal pomoću selena.

Nakon nekoliko publikacija od strane par naučnika, daljih istraživanja na temu fotoakustike skoro pa i nije bilo do 1938. godine kada je u Lenjingradu naučnik Veignerov opisao metodu analize gasa baziranu na fotoakustičnom efektu. Američki fizičar August Herman Pfund je 1939. godine opisao identičan uređaj kao Veignerov koji je služio za detekciju CO i CO<sub>2</sub> u malim koncentracijama. Prvo diferencijalno merenje fotoakustičnom metodom ostvareno je 1943. godine, čime je povećana osetljivost i smanjeni su šumovi [1].

**2.2. Fotoakustični efekat**

Slika 1. Dijagram principa nastajanja FA efekta

Na slici 1 dat je dijagram principa nastajanja FA efekta. Snop svetlosti ili nekog vida elektromagnetskog zračenja usmeri se u materijal. Materijal apsorbira snop, što kao posledicu ima zagrevanje materijala, te dolazi do termičkog širenja. S obzirom da je snop modulisan ili pulsirajući, naizmenično dolazi do zagrevanja i hlađenja, to jest, do fluktuacija pritiska. Usled promena pritiska nastaju vibracije koje proizvode akustičan signal [5]. Signal se može detektovati mikrofonom, piezoelektričnim i piezoelektričnim materijalima, fotodiodama... Izborom talasne dužine izvora vrši se izbor analita koji se detektuje, obzirom da različiti analiti apsorbiraju različite talasne dužine svetlosti.

### 2.3. Teorijska pozadina FA efekta

Pri laserskoj pobudi dolazi do promene temperature. U tom procesu se menja i zapremina. Definiše se odnos  $\Delta V/V$  kao:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\kappa p + \beta T \quad (1)$$

gde  $\beta$  predstavlja termalni koeficijent širenja zapremine,  $p$  promenu pritiska,  $T$  promenu temperature, dok je  $\kappa$  izotermalna kompresibilnost. Laseri koji se koriste kao izvori imaju termičko ograničenje i ograničenje naprezanja, te usled toga odnos  $\Delta V/V$  ima zanemarljivu vrednost, ukoliko se to uvrsti u formuli (1) dobije se:

$$p_0 = \frac{\beta T}{\kappa} \quad (2)$$

Dodatne formule neophodne za izvođenje su:

$$T = \frac{\eta_{th} A_e}{\rho C_v} \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{\beta}{\kappa \rho C_v} \quad (4)$$

$$A_e = F \mu_a \quad (5)$$

U formuli (3) izražena je temperatura  $T$  preko procenta svetlosti konvertovanog u toplotu  $\eta_{th}$ , specifične optičke apsorpcije  $A_e$ , gustine  $\rho$  i specifične toplotne konstante pri nepromenljivoj zapremini  $C_v$ .  $\Gamma$  u formuli (4) predstavlja Gruneisenov parametar. Ukoliko se specifična optička apsorpcija  $A_e$  izrazi preko optičke gustine protoka  $F$  i optičkog koeficijenta apsorpcije  $\mu_a$  dobija se formula (5). Ubacivanjem formula (3), (4) i (5) u formulu (2) dobija se krajnja formula za porast pritiska do kojeg dolazi tokom fotoakustičnog efekta:

$$p_0 = \Gamma \eta_{th} \mu_a F \quad (6)$$

Iz formule (6) može se primetiti da porast pritiska zavisi od Gruneisenovog parametra  $\Gamma$  (koji direktno zavisi od temperature), efikasnosti pretvaranja svetlosti u toplotu  $\eta_{th}$ , optičkog koeficijenta apsorpcije  $\mu_a$  i optičke gustine protoka  $F$ .

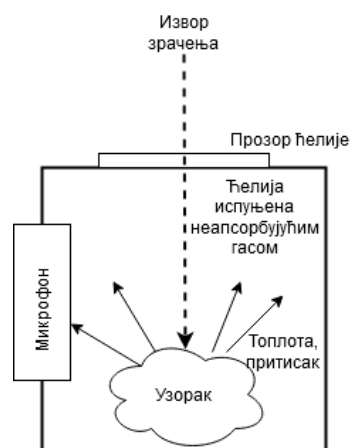
### 3. FOTOAKUSTIČNA SPEKTROKOPIJA

Spektroskopija definiše nauku interakcije energije sa materijom i koristi se za kvantitativne i kvalitativne analize [6]. Najstariji oblik spektroskopije je optička spektroskopija. Mane konvencionalnih metoda optičke

spektroskopije prevaziđene su fotoakustičnom spektroskopijom.

Fotoakustična spektroskopija se zasniva na fotoakustičnom efektu. Na slici 2 dat je šematski prikaz ćelije za FA spektroskopiju. Tokom merenja neophodno je uzorak koji se analizira postaviti u zatvorenu ćeliju, dok se ostatak ćelije ispunjava nekim neapsorbirajućim gasom. U ćeliji se nalazi i mikroskop koji služi za detekciju akustičnog signala. Akustični talas koji se generiše proporcionalan je apsorbovanoj energiji. FA signal zavisi od konstante ćelije, optičke snage izvora i koeficijenta apsorpcije [7]. Koeficijent apsorpcije zavisi od koncentracije gasa i poprečnog preseka. Iz ovoga sledi da porastom koncentracije analita raste koeficijent apsorpcije, a samim time dobija se i porast FA signala koji se detektuje. Na ovom principu zasnivaju se merenja u FA spektroskopiji.

Prednosti primene FA spektroskopije su da je merenje neosetljivo na rasejanje svetlosti, metoda nije destruktivna, nije potrebna priprema uzorka za analizu, osetljivost merenja se povećava povećanjem intenziteta izvora svetlosti...

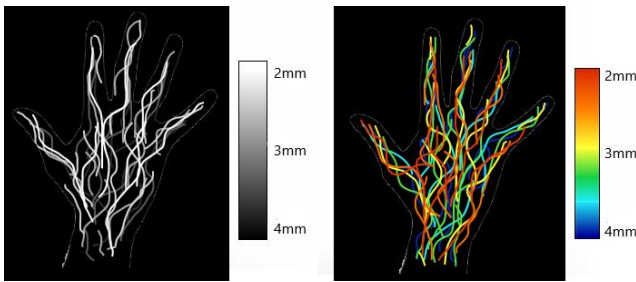


Slika 2. Šematski prikaz ćelije za FA spektroskopiju

### 4. FOTOAKUSTIČNO SNIMANJE

Fotoakustično snimanje omogućava mnogo bolju rezoluciju od drugih metoda optičkog snimanja koje se primenjuju u medicini. Bazira se na generisanju ultrazvučnog zračenja pomoću lasera radi dobijanja slika visoke rezolucije. Obezbeđuju *in vivo* ili *in vitro* snimanja i analize [8]. Ovom metodom moguće je dobiti slike poprečnog preseka, ali i trodimenzionalne slike.

Skice trodimenzionalne slike krvnih sudova u šaci dobijenih FA metodom prikazane su na slici 3. Krvni sudovi se prikazuju različitim intenzitetom jedne boje ili različitim bojama. Intenzitet boje (ili boja, zavisno od načina prikaza) zavisi od dubine na kojoj je krvni sud snimljen. Uz sliku obično stoji skala koja govori vezu između intenziteta (ili boje) i dubine snimanja. Kod snimaka poprečnog preseka se slike takođe prikazuju na jedan od ova dva načina, gde intenzitet ili boja daju informaciju o koncentraciji analita umesto o dubini na kojoj je došlo do detekcije. Snimanje nije ograničeno na krvne sudove, već je moguće detektovati i druge molekule i strukture od interesa.



Slika 3. Slika trodimenzionalnih slika dobijenih FA snimanjem

U FA snimanju primenjuju se nejonizovani elektromagnetski i ultrazvučni talasi kombinovano radi ostvarivanja veće dubine prodiranja za snimanje slika bez mrlja sa visokim elektromagnetskim kontrastom i visokom ultrazvučnom rezolucijom [9].

Dodatna prednost FA snimanja je ta što je moguće vršiti terapije zračenjem paralelno sa snimanjem, čime se šteti na vremenu i utrošku energije jer ne zahteva odvojene procedure za snimanje i terapiju.

Kontrast je jedan od parametara sa najvećim značajem u FA snimanju. Razlike u bojama i / ili intenzitetu pri snimanju stvaraju kontrast, omogućavajući bolju vidljivost detalja na slici. Veći kontrast omogućava bolju segmentaciju slike, pogotovo pri reprezentaciji slike putem boja. Kontrast nije uvek konstantan već zavisi od interakcije izvora svetlosti sa uzorkom. FA slike se mogu tumačiti kao mape koje prikazuju raspoređenost porasta pritiska  $p_0$  u tkivu. Po formuli (6) pritisak zavisi od koeficijenta apsorpcije.

Koeficijent apsorpcije je dominantni parametar koji određuje mehanizam kontrasta u FA snimanju. Ovo dovodi do zaključka će da analiti koji imaju mali koeficijent apsorpcije davati manji kontrast i biće teži za uočavanje [10]. Radi poboljšanja kontrasta kod snimanja ovih analita, u tkivo se injektuju kontrastni agensi koji povećavaju kontrast, ali i rezoluciju i dubinu prodiranja.

## 5. TESTIRANJE SENZORA NA BAZI FOTOAKUSTIČNE SPEKTROSKOPIJE ZA MERENJE KONCENTRACIJE CO<sub>2</sub>

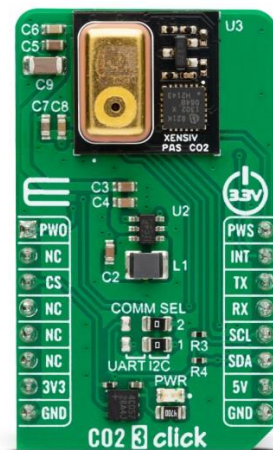
Radi demonstracije rada FA senzora, za svrhe ovog rada testirana je CO<sub>2</sub> 3 Click pločica (Slika 4) proizvedena od strane firme Mikroelektronika sa sedištem u Beogradu. Na pločici se nalazi XENSIV™ PASCO2V01BUMA1 senzor koji služi za visoko precizna merenja koncentracije CO<sub>2</sub> bazirana na fotoakustičnoj spektroskopiji. Pločica je korišćena zajedno sa Fusion for ARM v8 razvojnim sistemom, dok je programiranje i praćenje rezultata rađeno u softverskom alatu NECTOStudio.

Razvojni sistem i softverski alat su takođe razvijeni od strane firme Mikroelektronika. Merenja su rađena u kućnim uslovima zbog ograničenja na desktop računar. Meren je nivo CO<sub>2</sub> u maloj prostoriji sa otvorenim prozorima, nakon čega se merio porast koncentracije u istoj prostoriji ali sa zatvorenim prozorima.

Merenja su vršena sa jednom, dve i tri osobe prisutne u prostoriji. Poslednje merenje demonstrira uticaj duvanskog dima u neposrednoj blizini senzora na porast koncentracije.

Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1. Svako od ovih 5 merenja nalazi se u novom redu tabele. Merenja su označena slovima. Opis merenja po slovima je sledeći:

- A: Koncentracija u prostoriji sa otvorenim prozorima, u prostoriji je boravila jedna osoba
- B: Koncentracija 10 minuta nakon zatvaranja prozora, u prostoriji je boravila jedna osoba
- C: Koncentracija 20 minuta nakon zatvaranja prozora, u prostoriji su boravile tri osobe
- D: Koncentracija 30 minuta nakon zatvaranja prozora, u prostoriji su boravile dve osobe
- E: Koncentracija 40 minuta nakon zatvaranja prozora, u prostoriji su boravile dve osobe
- F: Koncentracija 10 minuta nakon otvaranja prozora, u prostoriji su boravile dve osobe



Slika 4. CO<sub>2</sub> 3 Click pločica [10]

Svi rezultati prikazani su u jedinici ppm (eng. parts-per million, delova u milion). Sva merenja izvršena su 8 puta u razmacima od nekoliko sekundi radi utvrđivanja ponovljivosti uređaja, te u tabeli postoji 8 kolona sa rezultatima.

Tabela 1. Rezultati merenja koncentracije CO<sub>2</sub>

	1	2	3	4	5	6	7	8
A	442	444	444	443	445	446	445	446
B	500	499	497	495	495	495	497	498
C	685	681	681	681	676	676	675	677
D	799	798	799	798	798	797	795	796
E	876	874	872	870	869	868	865	862
F	551	549	550	551	552	552	552	552

Iz tabele se može uočiti da su u svakom redu izmerene vrednosti približno jednake. Za svako merenje je računata srednja vrednost. U odnosu na srednje vrednosti, najmanja vrednost maksimalnog odstupanja dobijena je u merenju F i iznosi 1,125ppm. Najveća vrednost maksimalnog odstupanja od srednje vrednosti merenja dobijena je u merenju E i iznosi 7,5ppm. Ova odstupanja su minimalna u odnosu na izmerene vrednosti, te se može reći da senzor meri sa malim odstupanjima i dobrom ponovljivošću.

Nakon 40 minuta merenja koncentracija CO<sub>2</sub> u prostoriji se udvostručila (Tabela 1, red E). 10 minuta nakon otvaranja prozora koncentracija drastično smanjila

(Tabela 1, red *F*) i skoro dostigla vrednost dobijenu pre zatvaranja prozora (Tabela 1, red *A*). Kao zaključak sledi da je često otvaranje prozora neophodno radi održavanja kvaliteta vazduha u prostoriji.

Dobijeni rezultati su vezani za uslove u kojima je vršeno merenje. Porast koncentracije zavisi od veličine prostorije, broja osoba u prostoriji, ali i zdravstvenog stanja i aktivnosti osoba u prostoriji (ukoliko osoba, na primer, trenira u prostoriji, zbog ubrzanog disanja bi koncentracija CO<sub>2</sub> brže rasla, dok sporije disane rezultuje manjim porastom koncentracije). Na opadanje koncentracije provetravanjem, osim pomenutih faktora koji utiču, treba uzeti u obzir i koliki su prozori i koliko prozora je otvoreno. Dodatni faktori koji takođe utiču na merenja jesu postojanje mehanizma koji utiče na koncentraciju (klima, ventilacija, aspirator...), kao okruženje u kojem se nalazi prostorija (selo / grad, količina saobraćaja, količina zelenila...).

Kao što je i očekivano, koncentracija CO<sub>2</sub> je bila u porastu tokom celog merenja. U tabeli 2 upisane su izmerene vrednosti porasta koncentracije u prostoriji u zavisnosti od broja osoba u njoj. Vidi se da je koncentracija najmanje rasla kada je jedna osoba boravila u prostoriji, dok je najveći porast zabeležen kada su u prostoriji boravile tri osobe, što je teorijski bilo očekivano i potvrđeno je i u praksi ovim merenjem.

Tabela 2. Porast koncentracije CO<sub>2</sub> u prostoriji u zavisnosti od broja osoba u njoj

Broj osoba	1	2	3
Porast	52,625	118,5	182

Poslednje merenje pratilo je porast koncentracije CO<sub>2</sub> u zavisnosti od količine duvanskog dima u neposrednoj blizini senzora. Rezultati su prikazani u tabeli 3. Prvo merenje zabeleženo je pre paljenja cigarete u zatvorenom prostoru, drugo je zabeleženo nakon jednog dima od cigarete usmerenog direktno u pravcu senzora, treće nakon dva dima... Koncentracija CO<sub>2</sub> u okolini senzora se udvostručila nakon šestog dima usmerenog na senzor. U prostoriji bi se, nakon nekog vremena, ova koncentracija rasporedila, te ona ne bi bila toliko povećana, praćen je samo porast pri direktnom usmeravanju dima u senzor.

Tabela 3. Porast koncentracije CO<sub>2</sub> uzrokovan duvanskim dimom u neposrednoj blizini senzora

Br. dim.	0	1	2	3	4	5	6
Koncentr.	578	608	781	964	1086	1127	1184

## 6. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisani su fotoakustični efekat, fotoakustična spektroskopija i fotoakustično snimanje. Objasnjen je princip nastajanja fotoakustičnog signala i date su teorijske osnove neophodne za razumevanje nastajanja signala i uticaja drugih parametara na signal koji se generiše. Teorijski deo rada praćen je i praktičnim testiranjem korišćenjem senzora baziranog na fotoakustičnoj spektroskopiji. Svi rezultati su bili u skladu sa očekivanjima i potvrdili su očekivanja dobijena teorijski. Senzor je pokazao izuzetno dobru ponovljivost u

merenjima. Osetljivost senzora je na visokom nivou i sa lakoćom detektuje i male promene koncentracije CO<sub>2</sub>.

## 7. LITERATURA

- [1] Allan Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1990.
- [2] Andrew C. Tam, "Applications of photoacoustic sensing techniques", Review of Modern Physics. Vol. 58, iss. 2, pp.381-431, 1990.
- [3] Слободан З. Тодосијевић, "Развој фотоакустичног мерног система за термичку карактеризацију танких узорака", Електротехнички факултет, Универзитет у Београду, 2017.
- [4] Srirang Manohar and Daniel Razansky. "Photoacoustics: a historical review", Advances in Optics and Photonics, Vol. 8, iss. 4, pp.586, 2016.
- [5] Syahril Siregar, "Application of Carbon Nanotubes for Photoacoustic Imaging Contrast Agent", Doctor dissertation, School of Biomedical Engineering, Tohoku University, Sendai, 2018.
- [6] Allan Rosencwaig, "Photoacoustic Spectroscopy", Ann. Rev. Biophys. Bioeng, Vol 9, pp. 31-54, 1980.
- [7] Christoph Haisch, "Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements", Measurement Science and Technology, Vol. 23, 2012.
- [8] A. Dolet, R. Ammanouil, V. Petrilli, C. Richard, P. Tortoli, D. Vray, F. Varray, "In Vitro and In Vivo Multispectral Photoacoustic Imaging for the Evaluation of Chromophore Concentration", Sensors, 2021.
- [9] Lihong V. Wang, "Photoacoustic Imaging and Spectroscopy", 1<sup>st</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, SAD, 2017.
- [10] Paul Beard, "Biomedical Photoacoustic Imaging", Interface Focus, Vol. 1, No. 4, pp. 602-631, 2011.
- [11] Mikroelektronika. "CO<sub>2</sub> 3 Click", доступно на интернет страници <https://www.mikroe.com/co2-3-click>, (последњи пут приступљено: 29.09.2023.).

### Kratka biografija:



**Elena Stojkovski** rođena u Vršcu 1999. godine. Diplomski rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Elektrotehnike i računarstva – Primenjena elektronika odbranila je 2022. godine. kontakt: elenakjm9@gmail.com