

FORMALDEHYD V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ – STANOVENÍ FORMALDEHYDU METODOU LASEROVÉ A FOTOAKUSTICKÉ DETEKCE

MARTIN FERUS^{a,b}, JAROSLAV CIHELKA^{a,b}
a SVATOPLUK CÍVIŠ^a

^a Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského v.v.i., Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 128 23 Praha 8, ^b Fyzikální ústav v .v. i., Akademie věd České republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8
civis@jh-inst.cas.cz

Došlo 19.7.07, přijato 7.11.07.

Klíčová slova: formaldehyd, stanovení formaldehydu, spektrální metody, fotoakustická detekce

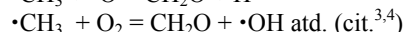
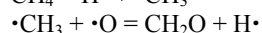
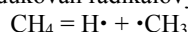
Obsah

1. Formaldehyd v životním prostředí
 - 1.1. Stanovené limity
 - 1.2. Vliv formaldehydu na zdraví
 - 1.3. Stanovení formaldehydu
 - 1.3.1. Spektrofotometrické stanovení
 - 1.3.2. Chemiluminiscenční stanovení
 - 1.3.3. Fluorimetrie
 - 1.3.4. Chromatografické stanovení
 - 1.3.5. Senzory
 - 1.3.6. Spektrální metody
2. Fotoakustická a laserová detekce
 - 2.1. Laserová detekce
 - 2.2. Fotoakustická detekce
 - 2.3. Měření spekter
3. Závěr

1. Formaldehyd v životním prostředí

Formaldehyd je nejvíce zastoupenou karbonylovou sloučeninou v zemské atmosféře a byl detegován i v mezihvězdném prostoru¹. Je zařazen do skupiny těkavých organických látek (tzv. VOC), které jsou v přírodě běžně emitovány do atmosféry. Jejich významným zdrojem je rovněž činnost člověka. Přirozená koncentrace formaldehydu ve vzduchu² činí průměrně $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, ve městech se pohybuje v hodnotách desítek $\mu\text{g m}^{-3}$.

Zdrojem formaldehydu ve vnějším prostředí jsou zejména spalovací procesy, ve kterých je formaldehyd produkován radikálovými reakcemi, např.:



Průmyslové kotle na LPG produkují průměrně $11,2 \text{ mg}$ formaldehydu na 1 kg paliva, kotle na zemní plyn $8,8 \text{ mg kg}^{-1}$ a naftové $4,12 \text{ mg kg}^{-1}$ (cit.⁵). Významným zdrojem formaldehydu je rovněž cigaretový kouř⁶. Jeho prekurzory jsou při teplotách pod 500°C sacharidy a polysacharidy. Při vyšších teplotách se koncentrace formaldehydu v kouři snižuje⁷. Kouř z cigaret obsahuje až $130 \mu\text{g m}^{-3}$ formaldehydu a silní kuřáci (20 cigaret denně) jsou expozováni 1 mg formaldehydu denně⁸. Formaldehyd byl detegován také v kouři ze spalování dřeva^{9,10}. Nezanedbatelným zdrojem je i automobilová doprava. Automobily emitují mezi $16,5$ – $115,2 \text{ mg}$ formaldehydu na km jízdy¹¹, přičemž významnějším producentem jsou vznětové motory (až 1000 mg formaldehydu na 1 kg paliva¹²).

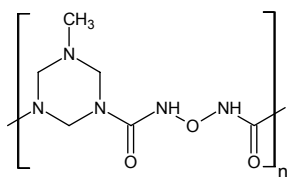
Formaldehyd je meziproduktem fotochemických reakcí v atmosféře. Sám je fotolýzován zejména při 320 nm za vzniku oxidu uhelnatého¹³. Formaldehyd byl v městských oblastech prokázán i ve sněhu¹⁴.

Dnešní člověk uvnitř budov tráví až tři čtvrtiny svého života, u nemocných a starších lidí pak toto číslo dosahuje téměř 100% . Koncentrace některých látek (výjimku tvoří např. SO_2 nebo O_3) mohou dosahovat ve vnitřních prostorech vyšších hodnot než venku^{15,16}. To platí zejména pro řadu těkavých organických látek (VOC) včetně formaldehydu. Jeho koncentrace zde mohou dosahovat až desetinásobku hodnot obvyklých pro venkovní prostředí^{17,18} (tab. I).

Majoritním zdrojem formaldehydu ve vnitřních prostorech jsou zejména dřevěné materiály – dřevotřísky a překližky¹⁹. Při jejich výrobě se používá pojidel na bázi formaldehydu²⁰ (obr. 1). 100 g takového materiálu uvolňuje několik miligramů formaldehydu²¹. Povrchovou úpravou se emise sníží až desetkrát. Formaldehyd je uvolňován i z materiálů na bázi vinylu – PVC a gumy. Nebyl však prokázán v emisích z linolea, které je ovšem charakteris-

Tabulka I
Porovnání koncentrací formaldehydu z různých míst

Koncentrace [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Lokalizace	Lit.
58,25	město São Paulo	35
8 až 23,5	město Ljubljana	99
6	město Hongkong	100
max 100	město – silný provoz, inverze	9
25	byty	101
9 až 70	byty	102
60 až 622	byty	50
8 až 33	knihovny	114



Obr. 1. Struktura močovino-formaldehydového polymeru

tické jinými aldehydy. Dalším zdrojem formaldehydu jsou barvy²² a fermeže^{23,24}. Emise formaldehydu ze všech materiálů časem exponenciálně klesají. Např. u nového koberce dochází ke snížení emisí VOC na polovinu cca po 3 měsících¹⁰⁸. Teplota a vlhkost vzduchu²⁷ navyšuje emise formaldehydu na každých 10 °C asi 2–3krát^{25,26}. Obměna vzduchu v místnostech snižuje koncentrace formaldehydu, zdvojnásobená cirkulace redukuje koncentrace této škodliviny o polovinu. Jestliže však vnitřní zdroje formaldehydu dominují nad cirkulací, větrání úroveň formaldehydu významně nesnižuje²⁷.

Formaldehyd není problémem jen ve vnitřních prostorech, ale i na pracovištích, např. v papírnách²⁸, provozech zpracovávajících dřevotřísku, či v nemocničním prostředí, kde i na řádně odvětrávaných patologických pracovištích se skladovanými vzorky může dosahovat koncentrace formaldehydu²⁹ od 375 $\mu\text{g m}^{-3}$ až k 2875 $\mu\text{g m}^{-3}$, krátkodobě i 10 750 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Formaldehyd vzniká v těle jako sekundární produkt oxidace lipidů. Byl dokázán ve vzduchu vydechovaném lidmi s rakovinou plic, což je zřejmě způsobeno produkcí nekrotických proteinů indukujících právě zvýšenou oxidací lipidů. Také u pacientek s rakovinou prsu bylo ve vydechovaném vzduchu změřeno mezi 562,5–1500 $\mu\text{g m}^{-3}$ formaldehydu. Zdravá žena vydechovala oproti tomu 375 až 750 $\mu\text{g m}^{-3}$ (cit.³⁰).

Dále bylo zjištěno, že formaldehyd vzniká po smrti enzymatickou redukcí trimethylamin-*N*-oxidu v tkáních mořských ryb a koryšů určených ke konzumaci³¹. Akceptovatelný denní příjem formaldehydu je podle americké Agentury pro ochranu prostředí (EPA) 0,2 mg kg^{-1} . Přitom hluboce zmražená treska obsahuje kolem 4–10 mg kg^{-1} formaldehydu, makrela zmražená doma a uchovávaná po dobu 2 měsíců obsahuje 10,1 mg kg^{-1} , sardinka kolem 6 mg kg^{-1} , pstruh kolem 3,5 mg kg^{-1} (cit.³²). Formaldehyd je rovněž obsažen v alkoholických nápojích, kde byl stanoven v množstvích od 0,27 mg l^{-1} (značka Místá z Itálie) až po 3,01 mg l^{-1} (španělská brandy)³³. Formaldehyd byl nalezen ve vysokých koncentracích až 494 mg kg^{-1} v houkách shiitake (*Lentinula edodes*)³⁴.

1.1. Stanovené limity

Limitní koncentrace formaldehydu považované za bezpečné jsou stanoveny pro dlouhodobý pobyt řádově

v desítkách $\mu\text{g m}^{-3}$, v případě kratších expozic ve stovkách $\mu\text{g m}^{-3}$.

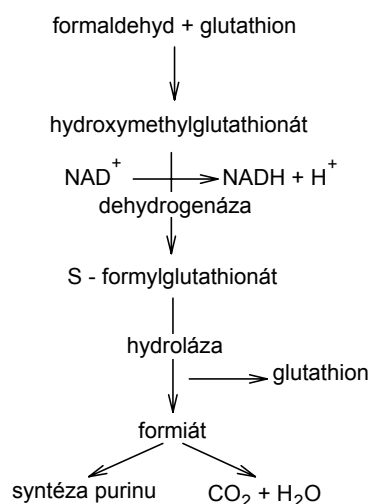
Světová zdravotnická organizace (WHO) připouští třicetiminutový limit koncentrace formaldehydu³⁵ 108 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Americká rada vládních hygieniků pro průmysl (ACGIH) doporučuje jako krátkodobý limit 375 $\mu\text{g m}^{-3}$, Americký Národní institut pro pracovní bezpečnost a zdraví (U.S.NIOSH) patnáctiminutový limit 125 $\mu\text{g m}^{-3}$ a dlouhodobě 20 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 6/2003 Sb. (cit.³⁶) stanovuje limitní hodinovou koncentraci formaldehydu v místnostech na 60 $\mu\text{g m}^{-3}$. Pro pracoviště je stanoven podle nařízení vlády 178/2001 Sb. (cit.³⁷) přípustný expoziční limit (PEL) na 0,5 mg m^{-3} a nejvyšší mezní přípustná koncentrace (NPK-P) na 1 mg m^{-3} . Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR 26/2001 Sb. zakazuje používání formaldehydu jako potravinářského aditiva (např. bakteriostatické činidlo v sýrech) E240, povoleno je množství do 5 % v kosmetických přípravcích na tvrzení nehtů. Jednotkové riziko pro formaldehyd je podle EPA $1,3 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{g m}^{-3}$. Kerns a spol.³⁸ zjistili, že při příjmu 14,3 mg $\text{kg}^{-1} \text{den}^{-1}$ onemocní 94 ze 140 sledovaných krys rakovinou. Til a spol.³⁹ stanovili referenční dávku (RfD) na 0,2 mg $\text{kg}^{-1} \text{den}^{-1}$, nejnižší limit, kdy ještě není pozorován škodlivý účinek (NOAEL) 15 mg $\text{kg}^{-1} \text{den}^{-1}$ a nejnižší limit, kdy došlo k pozorování škodlivého účinku (LOAEL) 82 mg $\text{kg}^{-1} \text{den}^{-1}$. Limit NOAEL pro poškození nosní sliznice^{40,41} byl stanoven na 1,25 mg m^{-3} .

1.2. Vliv formaldehydu na zdraví

Formaldehyd je elektrofilní sloučenina, která může reagovat s makromolekulami v organismu (DNA, RNA, proteiny) za tvorby reverzibilních i ireverzibilních aduktů. Formaldehyd je produkován v organismu mj. i oxidační demethylací xenobiotik. Po vstupu do organismu se



Obr. 2. Schematické znázornění odbourávání formaldehydu v organismu

formaldehyd váže na glutathion a enzymatickými reakcemi vzniká kyselina mravenčí, která je přeměněna na CO_2 a vodu, nebo se zapojuje do syntetických procesů^{42,43} (obr. 2).

Expozici formaldehydu, resp. VOC ve vnitřních prostorech, je přikládána řada obtíží zahrnujících astma, astmatické symptomy jako noční dušnost, onemocnění průdušek a plicní nedostatečnost^{44,45}.

Formaldehyd lze vnímat čichem při koncentracích 0,0875–1,5 mg m^{-3} . Někteří citliví jedinci pociťují horkost v obličeji již při koncentracích 0,01 mg m^{-3} . Astmatici⁴⁶ pociťují symptomy při 2,5 mg m^{-3} . Při akutní expozici nastává podráždění hrdla (0,1 mg m^{-3}), podráždění očí (1 mg m^{-3}), únava, bolesti hlavy, nevolnost a po čase zánět spojivek. Při dlouhodobé expozici se dostavuje bronchitida, laryngitida, faryngitida⁴⁷. Dále při větších akutních expozicích lze pozorovat ztížené dýchání (10 mg m^{-3}), poškození dýchacích cest (40 mg m^{-3}), dušení (80 mg m^{-3}) a smrt ($\approx 125 \text{ mg m}^{-3}$)⁴⁸. Bylo prokázáno, že expozice formaldehydu vyšší než 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ vede u dětí k prokazatelnému riziku vzniku astmatu⁴⁹. Podráždění kůže způsobuje roztok s koncentrací vyšší než 2 %, avšak citlivé osoby nesnesou již 0,05% roztok.

Předpokládá se, že VOC včetně formaldehydu přispívají ke vzniku tzv. SBS, syndromu nemoci v budovách (Sick Building Syndrome).

Imunotoxické působení formaldehydu je stále předmětem sporů. Podle některých studií je právě toto působení příčinou pozdějšího podráždění kůže a snížené rezistence k infekcím (rhinitis, pneumonie)^{50,51}. Neutrofily jsou buňky schopné migrovat tkáněmi do postižených míst a pohltit (fagocytovat) bakterie. Hrají důležitou roli v rezistenci proti infekcím⁵². Při expozici formaldehydu je znatelně snížena schopnost těchto buněk produkovat peroxid vodíku⁵³, kterým zabíjejí mikroby. Působení formaldehydu může vést až k dermatitidě a alergii^{54,55}. Prevalence citlivosti na formaldehyd v řádech ppm se však zdá být malá⁵⁶. Wilhelmsson a Holmström⁵⁷ zjistili, že dlouhotrvající expozice formaldehydu spouští alergickou reakci zprostředkovanou imunoglobulinem E, která je běžná při atopii (velká přecitlivělost organismu projevující se alergickou reakcí). Práce publikovaná Lindenem však tento fakt vyvrací⁵⁸. Studie, zabývající se reakcí na krátkodobou expozici 412,5–1662,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ formaldehydu během pobytu v laboratoři, nic podobného nezjistila⁵⁹. V lidských průdušnicových buňkách vystavených formaldehydu je ve větší míře přítomen protein Hs 680. Pokusy na krysách poukazují na snížení exprese ribosomálního fosfoproteinu P2 a kalmodulinu⁶⁰. Formaldehyd se také váže kovalentně na lidský sérový albumin (tzn. je hapténem HSA) za vzniku aduktů F-HSA, proti němuž Thrasher a spol.⁶¹ našli v organismu protilátky. Také Carraro a spol.⁶² označuje F-HSA jako biomarker expozice formaldehydu.

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) dnes formaldehyd řadí do skupiny 1 „jako karcinogenní pro člověka“⁶³, ačkoliv dříve byl zařazen do skupiny 2A mezi látky, které jsou z karcinogenních účinků pouze po-

dezřelé⁶⁴. Po inhalaci formaldehydu byly pozorovány adukty DNA v nosní sliznici⁶⁵. Chronická expozice je spojována s rakovinou nosu a nosohltanu⁶⁶, avšak karcinogenita formaldehydu byla v řadě studií prokázána typicky při vyšších koncentracích. Úmrtnost na myeloidní leukémii u dělníků, vystavených působení formaldehydu, podle studie provedené Pinkertonem⁶⁷ vzrůstá hlavně při dlouhodobé expozici (zde 20 let). Výměna sesterských chromatid (test mutagenity) byla indukována při překročení koncentrace 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ (cit.⁶⁸). Křivka dávka-účinek přitom zaznamenává patrný nárůst při dávce 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$, resp. mezi koncentracemi 2500 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 7500 $\mu\text{g m}^{-3}$. Na buňkách savců bylo pozorováno síťování DNA s proteiny a zlomy ssDNA jak *in vitro*, tak *in vivo*. Tato poškození jsou však efektivně opravována⁶⁹.

Odhaduje se, že kolem 70–75 % předpokládaného rizika rakoviny způsobeného VOC připadá na formaldehyd v kombinaci s polycyklickými aromatickými uhlovodíky, butadienem a benzenem. Nebezpečí plynoucí z přítomnosti těchto VOC v prostředí je přirovnáváno k riziku plynoucímu z expozice radonu či cigaretovému kouři⁷⁰.

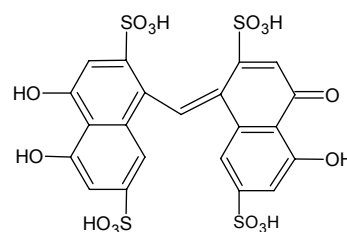
1.3. Stanovení formaldehydu

1.3.1. Spektrofotometrická stanovení

Klasickým stanovením je reakce s kyselinou chromotropovou (4,5-dihydroxynafthalen-2,7-disulfonovou), která probíhá ve vodném 1% roztoku okyseleném kyselinou sírovou. Vzniká fialový produkt, který lze stanovit spektrofotometricky při 570–580 nm (obr. 3). Mez detekce je 81 $\mu\text{g m}^{-3}$. Další klasická metoda je založena na reakci pararosanilinu, siřičitanu a formaldehydu. Vzniká purpurově zbarvená látka silně absorbující při 570 nm (cit.^{71–74}), v tomto případě je mez detekce v řádech desítek $\mu\text{g m}^{-3}$.

1.3.2. Chemiluminiscenční stanovení

Chemiluminiscenční stanovení je založeno na reakci formaldehydu s kyselinou gallovou (3,4,5-trihydroxybenzoová) a peroxidem vodíku v silně alkalickém prostředí. Excitované singletové atomy kyslíku vyzařují světlo s emisními pásy 463 nm, 702 nm a 762 nm a přecházejí při tom do základního stavu⁷⁵. Limit detekce je 12,3 $\mu\text{g m}^{-3}$.



$$\lambda = 570\text{--}580 \text{ nm}$$

Obr. 3. Struktura uvažovaného produktu reakce formaldehydu s kyselinou chromotropovou

1.3.3. Fluorimetrie

Fluorimetricky lze detegovat produkt Hantzschovy reakce formaldehydu s činidlem standardním fluorimetrem. Octan amonný, kyselina octová a acetylaceton (pentan-2,4-dion) reagují s formaldehydem za vzniku 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidinu⁷⁶. Stanovení lze rovněž provést v průtokovém režimu reakcí 5,5-dimethylcyklohexan-1,3-dionu (dimedonu) v prostředí octanu amonného. Excituje se zářením o vlnové délce 395 nm a emisní maximum je při 465 nm. Bylo dosaženo limitu detekce⁷⁷ 1,125 $\mu\text{g m}^{-3}$. Fluorimetrie byla rovněž použita při reakci HCHO s formátdehydrogenasou (FDH). Záření o vlnové délce 350 nm excituje molekuly vzniklého NADH, které pak emitují záření s maximem o vlnové délce 450 nm (cit.⁷⁸). Mez detekce je 0,25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Jiná metoda je založena na katalytickém rozkladu formaldehydu. Produkty při přechodu do nižšího energetického stavu emitují záření. Pro rozklad formaldehydu se ukázal jako nejvhodnější katalyzátor $\text{V}_2\text{O}_5\text{-4 TiO}_2$ zahřátý na teplotu 370 °C. Je emitováno záření o vlnové délce 490 nm. Použit byl detektor s optickým filtrem a fotonásobičem. Citlivost byla v řádech⁷⁹ mg m^{-3} . Fluorescence indukovaná laserem⁸⁰ oproti tomu používá k excitaci molekul formaldehydu laditelný laser. Citlivost metody je 12 $\mu\text{g m}^{-3}$.

1.3.4. Chromatografické stanovení

Běžnou metodou je použití vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC) v kombinaci s různými detektory, zejména typu s diodovým polem. Metoda však vyžaduje chemickou reakci formaldehydu s derivatizačním činidlem, např. směsí ethyl-3-oxobutanoátu s amoniakem v Hantzschově dihydropyridinové syntéze (reakce na obr. 4). Reakce vede ke vzniku diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dikarboxylátu, který se stanoví HPLC s mobilní fází směsí methanolu a vody⁸¹.

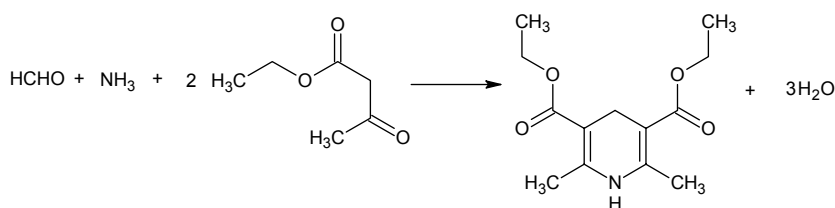
Je rovněž možné provést mikroextrakci na pevnou fázi (SPME). Sorpce VOC (vč. formaldehydu) probíhá na

poly(dimethylsiloxan)divinylbenzenové vlákno (PDMS/DVB) impregnované *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamin-hydrochloridem (PFBHA) jakožto derivatizační látkou 2 min extrakcí vodného roztoku. Vzorkování probíhá 10 min. Následně se produkt stanoví plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem (FID) či fotoionizačním detektorem (PID). Limit detekce^{82–84} je 6,25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Mikroextrakce na pevnou fázi (SPME) byla využita rovněž ve spojení s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií s isotopovým zředěním. Použit byl isotopově značený formaldehyd s uhlíkem ^{13}C a formaldehyd byl derivatizován *in situ* pentafluorfenylhydrazinem⁸⁵ (reakce na obr. 5). Hmotnostní detekce SPME-GC-MS (MSD 5973 od Agilent Technologies) byla využita v práci Bianchiho a spol.⁸⁶.

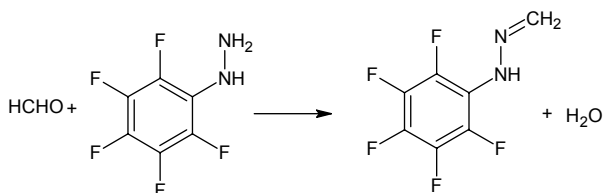
1.3.5. Senzory

Ke stanovení formaldehydu lze použít biosenzory různých konstrukcí. Základem je reakce analytu s enzymem – např. formaldehydu a formaldehyddehydrogenasy na povrchu membrány s NAD jako kofaktorem. Tento systém byl přichycen na elektrodě pokryté platinovou čerň a lipofilní látkou – solí tetrathiafulvalenu a tetra-*k*-cyanindimethanu. Předávané elektrony jsou amperometricky detegovány⁸⁷. Byl rovněž použit biosenzor konstruovaný ze zlatých a chromových vrstev napařených na keramickém nosiči s aktivní vrstvou alkoholoxidas s hovězím sérovým albuminem, dextranem a laktinolem. Reakce senzoru byla měřena konduktometricky⁸⁸. Formaldehyd lze stanovit v koncentracích desetinných mmol l^{-1} . Problémem těchto analýz je selektivita enzymu. Jinou (starší) metodou bylo uchycení enzymatického komplexu NAD^+ s redukováným glutathionem na vibrující piezoelektrický krystal. Vznikem reakčních produktů na povrchu se snížila frekvence vibrací krystalu⁸⁹. Limit detekce je v řádu mg g^{-1} .

Klasickým senzorem bez použití enzymů je např. metoda mikrosenzoru založeného na oxidaci



Obr. 4. Derivatizační reakce HCHO s ethyl-3-oxobutanoátem; produkt se stanoví metodou HPLC



Obr. 5. Derivatizace HCHO pentafluorfenylhydrazinem; produkt se stanoví plynovou chromatografií

formaldehydu na žhaveném katalyzátoru NiO. Měřeny jsou elektrické vlastnosti filmu NiO s limitem detekce⁹⁰ $1500 \mu\text{g m}^{-3}$.

1.3.6. Spektrální metody

Formaldehyd byl stanovován metodou diferenční laserové spektroskopie DOAS. Principem metody je rychlá změna absorpce látky v úzkém vlnočtovém intervalu. Výhodou stanovení je eliminace změn v prostředí (atmosféra). Diferenční laserová spektroskopie využila laserů (laser typu DFB s vlnovou délkou 1561 nm a typu DBR s vlnovou délkou 1083 nm) operujících ve spektrální oblasti $3,53 \mu\text{m}$ (2832 cm^{-1}) s použitím periodicky přepólovávaného krystalu LiNbO_3 (PPLN) a HgCdTe (MCT) detektoru. Bylo dosaženo detekčního limitu⁹¹ $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$.

Formaldehyd byl rovněž detegován optoakustickou detekcí⁹² při koncentracích v jednotkách $\mu\text{g m}^{-3}$ (ppb). V experimentu byl použit diodový 6 W Nd:YAG laser v kombinaci s optickým parametrickým oscilátorem a periodicky přepólovávaným krystalem LiNbO_3 . Hrubé ladění bylo prováděno změnou teploty PPLN krystalu, jemné pak pohybem zrcadla za pomoci mikro-krokového motorku. Měřeno bylo v rozsahu $2785\text{--}2840 \text{ cm}^{-1}$ s limitem detekce $3,75 \mu\text{g m}^{-3}$.

Zajímavé možnosti nabízí klasická absorpční spektroskopie za použití diodových laserů⁹³. Mez detekce je obvykle $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Velmi nízký limit detekce byl zaznamenán Wertem⁹⁴. Metoda založená na zmíněné laserové absorpční spektroskopii využívající diodu bázi solí olova dosáhla v multireflexní cele s optickou dráhou 100 m meze detekce $6,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g m}^{-3}$ při jednodominutovém integračním čase.

1.3.7. Standardní testy a stanovení

Standardním testem pro stanovení emise formaldehydu z materiálů je komorový test (Švédská norma SS 27 02 36, norma ENV 717-1). Provádí se uzavřením 1 m^2 vzorku do komory o objemu 1 m^3 při 23°C , 50% vlhkosti s jednotkovou výměnou vzduchu za hodinu. Formaldehyd je stanoven fotometricky po reakci absorpčního roztoku s kyselinou chromotropovou nebo acetylacetonem. Komo-

ra s překližkou a dřevotřískou ve studii Z. Queho⁹⁵ obsahovala po 24 h $725 \mu\text{g m}^{-3}$ formaldehydu. Podle NIOSH (cit.⁷³) se komorový test provádí absorpcí formaldehydu do $0,1 \text{ M NaOH}$ nebo $1\% \text{ NaHSO}_3$ a následnou analýzou HPLC. Pro vzorek o objemu 60 l je limit detekce $37,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Je rovněž doporučována plynová chromatografie s FID detektorem. Metoda namáčení vzorku v 50 ml vody o teplotě 40°C po dobu 3 h je normována podle EN 717-3/1996. Formaldehyd je stanoven fotometricky za použití acetylacetonu. Podle DIN EN 120 je materiál propírán toluenem a vodou. Formaldehyd je zachycován v destilované nebo deionizované vodě, kde následně probíhá Hantzschova reakce s amonnými ionty (octan amonný) a acetylacetonem. Reakce vede k diacetyldihydrolutidinu. Stanovení probíhá na UV spektrometru. Na základě množství formaldehydu uvolňovaného do prostředí (zde modelově do komory, resp. roztoku) jsou materiály rozděleny do tříd E1 (10 mg ze 100 g výrobku, resp. pod $1,5 \text{ mg l}^{-1}$) a E2 (do 30 mg ze 100 g výrobku, resp. $1,5 \text{ mg l}^{-1}$). Podrobné shrnutí nabízí práce Risholma⁹⁶.

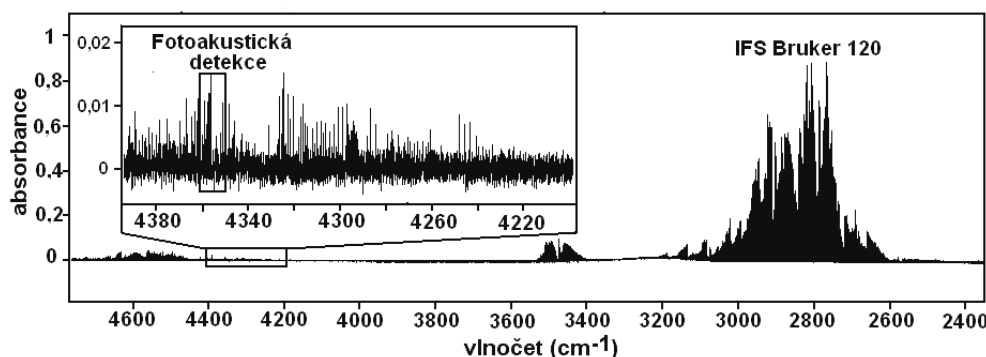
Podle vyhlášky 211/2004 Sb. (cit.⁹⁷) ve znění pozdějších předpisů se formaldehyd stanovuje Schiffovým činidlem srovnáním zabarvení roztoku se standardem a podle vyhlášky 222/1996 Sb. (cit.⁹⁸) se formaldehyd stanovuje reakcí s kyselinou chromotropovou spektrofotometricky při 570 nm . České hygienické stanice používají ke stanovení formaldehydu pararosanilovou metodu.

2. Fotoakustická a laserová detekce

2.1. Laserová detekce

Absorpční spektrální metody jsou založeny na měření rozdílu intenzit mezi vstupním a výstupním zářením. Při monitorování nízkých koncentrací absorbujících látek jsou rozsahy vstupních a výstupních intenzit použitého záření velmi malé.

Aplikace laserových detekčních technik má řadu výhod. Použitím laseru a technik založených na jeho aplikaci např. metodou vícenásobného odrazu (tzv. cavity ring



Obr. 6. Spektrum formaldehydu v blízké infračervené oblasti při tlaku 1 Torr ; označen je spektrální rozsah MQW laseru fotoakustické detekce. Širokopásmové spektrum bylo měřeno spektrometrem IFS Bruker 120

down) nebo fotoakustické detekce lze značně zvýšit detekční citlivost i při nízkých koncentracích studovaných látek.

V této práci byl použit diodový GaInAsSb/AlGaAsSb (tzv. MQW) laser^{104–106} ve spojení s fotoakustickou detekční aparaturou koncipovanou pro měření ve spektrální oblasti 2,3 μm (4356 cm^{-1}) (obr. 6). Diodové lasery jsou schopny pracovat za laboratorní teploty v oblasti středního infračerveného záření. V jednom módu jsou změnou proudu laditelné v rozsahu desítek recipročních centimetrů. Dosahují dostatečného výkonu při nízkém optickém šumu. Relativně vysoký výkon dovoluje nahradit klasickou absorpční laserovou techniku rezonančním fotoakustickým uspořádáním.

2.2. Fotoakustická detekce

Fotoakustický systém umožňuje detegovat slabé signály za nepřítomnosti silného ofsetového signálu pozadí. Jednou z cest, jak využít této myšlenky, je opustit klasické absorpční schéma vyhodnocení na základě rozdílu vstupních a výstupních signálů a měřit absorbovanou energii jiným způsobem. Molekula, která absorbuje foton, má několik možností, jak se zbavit této energie. Za atmosférického tlaku je nejpravděpodobnější cestou kolize s jinou molekulou a konverze absorbované energie na kinetickou energii molekulárního pohybu. Jestliže se excitační záření pohybuje v infračervené spektrální oblasti, pak je absorbováno molekulami a následuje vibračně-translační relaxace. Vznik kinetické energie molekuly se projevuje změnou tlaku v uzavřeném objemu vzorkovací kyvety. Tato změna může být velice citlivě detegována mikrofonom. Získaný fotoakustický signál (S) lze jednoduše vyjádřit jako:

$$S = CN\sigma P \quad (1)$$

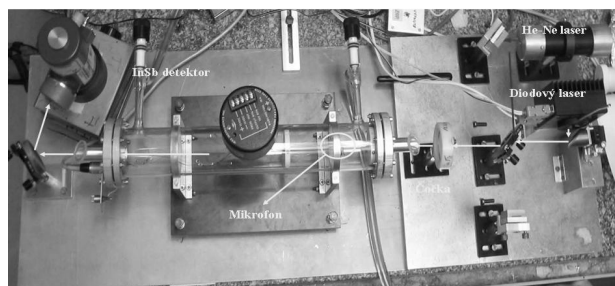
kde C je konstanta charakterizující parametry fotoakustické cely (délka, účinný průřez a citlivost mikrofону), N je počet absorbujících molekul v cm^3 , σ je absorpční účinný průřez absorbující molekuly a P je výkon laseru. V porovnání s klasickou absorpční spektrometrií je fotoakustický signál měřen prakticky na nulovém pozadí. Tento fakt spolu s lineární charakteristikou mikrofónu poskytuje obrovský dynamický rozsah (až 5 řádů nebo více).

Minimální detegovatelnou fotoakustickou absorpční $N_{\min}\sigma L$ lze určit jako:

$$N_{\min}\sigma L = \frac{S_{\min}}{PC} = 10^{-8} \quad (2)$$

kde $N_{\min}$ je minimální detegovatelná koncentrace dané molekuly, L je optická dráha a $S_{\min}$ je minimální šum mikrofónu ($S_{\min}/P = 30\text{--}50\text{ nV W}^{-1}$ a $C \approx 3.5\text{ V cm W}^{-1}$). Z rovnice (1) a (2) lze odvodit, že malé absorpce a tudíž stopové koncentrace mohou být fotoakusticky detegovány (PA) i na malé optické dráze.

Fotoakustický jev byl poprvé popsán Grahamem Bellem v roce 1880 (cit.¹⁰⁷), když přes mechanický přerušovač



Obr. 7. Fotoakustická aparatura; na obrázku vpravo nahoře je He-Ne trasovací laser. Vlastní dioda je teplotně stabilizována v držáku Thorlab TCLMD M9. Paprsek je fokusován optickou soustavou do akustického rezonátoru mezi dvojicí měřících mikrofónů. Svazek, který prochází kyvetou je paralelně monitorován polovodičovým InSb detektorem

zaostřil sluneční záření do kapalného vzorku a pomocí sluchátka registroval akustický signál se stejnou frekvencí, jakou měl přerušovač. Podobného jevu lze dosáhnout nejen v kapalinách, ale i ve skupenstvích plynných a pevných. Krátce po zveřejnění Bellovy práce se tímto jevem zabývali další badatelé jako Tyndall¹⁰⁸, Rayleigh¹⁰⁹ nebo Röntgen¹¹⁰.

První využití tohoto jevu ke stanovení plynů, kdy již můžeme hovořit o PA detekci, lze nalézt až v práci Vienrova¹¹¹ z konce 30. let 20. století.

Velkého rozmachu dosáhla fotoakustická detekce rozvojem laserů jako zdrojů pro buzení akustického signálu. V roce 1968 byl poprvé použit CO_2 laser pro detekci CO_2 v dusíku¹¹². V 80. letech vzrostla poptávka po citlivém detekčním zařízení pro studium stopových látek v atmosféře.

Při měření bylo využito rezonance signálu uvnitř akustické kyvety (vznik stojatého vlnění uvnitř rezonátoru, kdy platí vztah $k\lambda = l/2$, kde l je délka rezonátoru, λ vlnová délka a k je celé číslo). Metoda je nazývána „rezonanční fotoakustická detekce“.

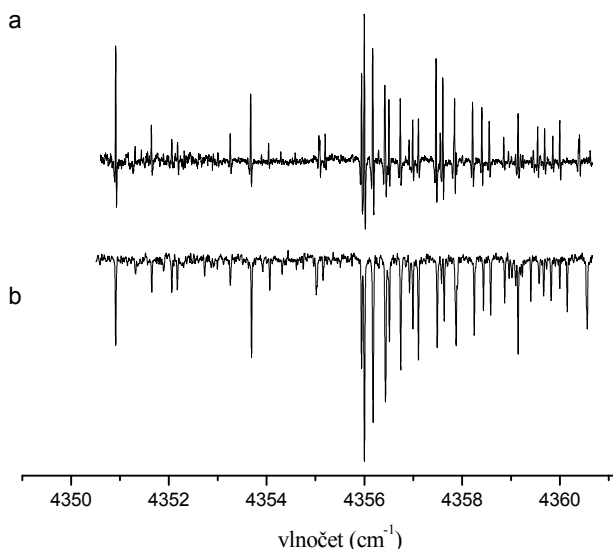
Fotoakustická kyveta (obr. 7) je dvouplášťová, přičemž vlastní skleněný rezonátor má průměr 5 mm a délku 200 mm. Rezonanční frekvence zařízení je cca 380 Hz. Uprostřed rezonátoru jsou proti sobě umístěny dva mikrofóny Knowles EK-3024, jejichž signál je veden do fázově citlivého zesilovače (Stanford Research System-SR 530 Lock-in amplifier) a data jsou ukládána v počítači. Kyveta je v Brewsterově úhlu opatřena okénky z fluoridu vápenatého.

2.3. Měření spekter

Měření probíhalo za laboratorní teploty při frekvenční modulaci laseru na kmitočtu 388 Hz. Tato hodnota byla získána experimentálně kalibračním měřením pro vlnově 4355 cm^{-1} . Signál byl zpracováván za použití druhé derivace ($2f$), kde f je fundamentální modulační frekvence. Pro kalibraci bylo použito spektrum s rozlišením 0,01 cm^{-1} , získané měřením spektrometrem s Fourierovou transfor-

mací Bruker IFS 120 HR.

Při vlastním experimentu byl plynný formaldehyd uvolňován zahříváním paraformaldehydu na 80 °C. Takto získaný vzorek byl ředěn dusíkem na výsledný tlak



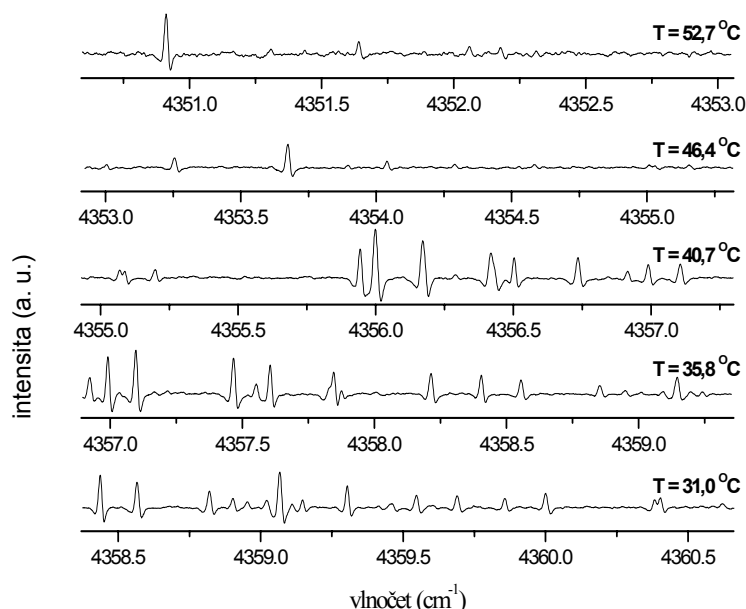
Obr. 8. Laserdiodové fotoakustické spektrum formaldehydu (a) zředěného vzduchem v poměru 1:3 při tlaku 55 Torr a spektrum změřeném při tlaku 10 Torr přístrojem Bruker IFS 120 (b)

55 Torr. Měření bylo provedeno ve stacionárním stavu. Laserová dioda byla laděna v požadovaném frekvenčním rozsahu excitačním proudem od 60 do 90 mA při teplotách 31 až 52,7 °C, čímž bylo dosaženo kontinuálního proladění v rozsahu 10 cm⁻¹. V oblasti emise GaInAsSb/AlGaAsSb diody se nacházejí absorpční pásy formaldehydu, především $\nu_3 + \nu_5$, dále pak pásy $\nu_2 + \nu_5$, $\nu_2 + \nu_3 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ a $2\nu_3 + \nu_6$. Výsledné linie byly srovnány s velmi přesnými analýzami spekter od J. M. Flauda¹¹³.

Srovnáním dat z FT spektrometru a diodového laseru byly pro fotoakustické měření vybrány tři nejintenzivnější linie v oblasti 4356 cm⁻¹. Na nich bylo provedeno fotoakustické měření s detekčním limitem 125 µg m⁻³. Obr. 8 ukazuje diskutovanou část spektra naměřenou laserovou fotoakustickou detekcí v porovnání se spektrem měřeným spektrometrem s Fourierovou transformací. Část změřených fotoakustických a laserových spekter zachycují obr. 9 a 10, přičemž tepelné ladění laseru je ukázáno na obr. 9. Při měření nízkých koncentrací byla provedena tři měření s integračním časem 150 s. Jejich výsledky pak byly průměrovány.

3. Závěr

Formaldehyd je látkou, jež ohrožuje zdraví člověka hlavně svou prokázanou karcinogenitou. Z tohoto důvodu je třeba vyvarovat se jeho expozici zejména ve vnitřních prostorech, ale pokud možno také venku.



Obr. 9. Laserem měřené spektrum formaldehydu při koncentraci 1250 µg m⁻³ ve vzduchu (50 Torr); obrázek též zachycuje stabilizační teploty laseru pro jednotlivé spektrální oblasti

Pro stanovení této sloučeniny byla vyvinuta řada metod a to i standardizovaných. V laboratoři FT a laserové spektrometrie byla vyzkoušena metoda rezonanční fotoakustické detekce. Fotoakustická detekce se ukázala jako velice jednoduchá, levná a prakticky použitelná metoda. Její nevýhodou však je menší citlivost ve srovnání se spektrofotometrickými technikami využívajícími absorpci či emisi záření ve viditelné oblasti světla.

Na základě studia infračervených spekter se ukázalo, že vhodným laserem konstruovaným pro oblast $3,5\ \mu\text{m}$ ($2800\ \text{cm}^{-1}$) by se dosáhlo o 3 řády větší citlivosti díky mnohonásobně větší absorpci základního absorpčního pásu formaldehydu oproti slabým kombinačním pásům v oblasti $4350\ \text{cm}^{-1}$. Všechny v současnosti komerčně dostupné lasery, emitující záření v oblasti $3,5\ \mu\text{m}$, pracují při teplotě kapalného dusíku či teplotách nižších. Dalšího možného zvýšení citlivosti lze docílit použitím výkonnějších laserů. Takovými lasery jsou nově konstruované kvantově kaskádové lasery, pracující v pulzním nebo kontinuálním režimu, jejichž výkon je řádově $40\times$ větší, než u námi použitých GaInAsSb/AlGaAsSb laserů. Kombinací těchto faktorů lze tedy očekávat citlivost řádově v oblasti jednotek ppb, tedy hodnot z hlediska možných analytických aplikací již velice slibných.

Autoři děkují za podporu projektu Grantové agentuře Akademie věd České republiky (Grant č. IAA400400705 a ESF programu INTROP).

Seznam zkratk

DBR	Distributed Bragg reflector laser – typ diodového laseru
DFB	Distributed feed-back laser – typ diodového laseru
EPA	Environmental protection agency – Agentura ochrany prostředí (USA)
HSA	human serum albumin – lidský sérový albumin
IARC	International agency for research on cancer
LOAEL	lowest observable adverse effect level – nejnižší limit s pozorovaným škodlivým účinkem
MQW	Multi-quantum well
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health – Národní institut pro pracovní bezpečnost a zdraví
NOAEL	no observable adverse effect level – nejnižší limit, kdy není pozorován škodlivý účinek
NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním prostředí
PA	fotoakustická detekce
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons – PAU polycyklické aromatické uhlovodíky
PEL	přípustný expoziční limit
PVC	polyvinylchlorid
RfD	referenční dávka
SBS	sick building syndrome – syndrom onemocnění

v budovách

SPME	solid phase microextraction – mikroextrakce na pevnou fázi
VOC	volatile organic compounds – těkavé organické sloučeniny
WHO	World health organisation – Světová zdravotnická organizace

LITERATURA

1. Ehrenfreund P., Charnley S. B.: *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427 (2000).
2. *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. Vol. 62: *Wood Dust and Formaldehyde*. IARC, Lyon 1995.
3. Turns S. R.: *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. Mc Graw-Hill, New York 1996.
4. Yossefy D., Ashcroft S. J., Hacohen J.: *Fuel* 7, 1061 (1995).
5. Karademir A.: *Fuel* 85, 1894 (2006).
6. *Tobacco smoking*. vol. 38: *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, IARC, Lyon 1985.
7. Baker R. R., Coburn S., Liu C.: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 77, 12 (2006).
8. *Concise International Chemical Assessment Document 40 – Formaldehyde*. WHO, Geneva 2002.
9. *Environmental Health Criteria Document 89*. WHO, Geneva 1989.
10. Lipari F., Dasch J. M., Scruggs W. F.: *Sci. Technol.* 18, 326 (1984).
11. Ramdahl T., Alfheim I., Rustad S., Olsen T.: *Chemosphere* 11, 601 (1982).
12. de Abrantes R., de Assuncao J. V., Hirai E. Y.: *Rev. Saude Publica* 39, 479 (2005).
13. Kohoutek J., Holoubek I.: *Vývoj složení emisí z automobilové dopravy v závislosti na technickém pokroku v konstrukci vozidel*. Tocoen Report č. 116, Brno 1996.
14. Pinceloup S., Laverdet G., Magdin F.: *J. Photochem. Photobiol., A* 157, 275 (2003).
15. Domine F., Shepson P. B.: *Science* 279, 1506 (2002).
16. Godish T.: *Atmos. Environ.* 23, 1695 (1989).
17. Hoeppe P., Martinac I.: *Int. J. Biometeorol.* 42, 1695 (1998).
18. Samet J.: *Am. Rev. Respir. Dis.* 142, 915 (1990).
19. Kim S., Kim J. A., Kim H. J.: *Polym. Test.* 25, 605 (2006).
20. Kelly T. J., Smith D. L., Satola J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 81 (1999).
21. Brown S. K.: *Indoor Air* 9, 209 (1999).
22. Chang J. C. S., Fortmann R., Roache N., Lao H. C.: *Indoor Air* 9, 253 (1999).
23. Howard E. M., McCrillis R. C., Krebs K. A., Fortman R., Lao H. C., Guo Z.: *J. Air Waste Manage*

- 48, 924 (1998).
24. Chang J. C. S., Guo Z., Fortmann R., Lao H. C.: *Indoor Air* 12, 10 (2002).
25. Brown V., Crump D., Gavin M.: *Building Res. Establishment*. BRE report BR 299. London 1996.
26. Gilbert N. L., Gauvin D., Guay M.: *Environ. Res.* 102, 1 (2006).
27. Sherman M. H., Hodgson A. T.: *Indoor Air* 14, 2 (2004).
28. Kauppinen T., Teschke K., Savela A., Kogevinas M., Boffetta P.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 70, 119 (1997).
29. Koda S., Kumagai S., Ohara H.: *Acta Med. Okayama* 53, 217 (1999).
30. Ebeler S. E.: *J. Chromatogr., B* 702, 211 (1997).
31. Sotelo C. G., Pineiro C., Perez-Martin R. I.: *Lebensm.-Unters. Forsch.* 200, 14 (1995).
32. Bianchi F.: *Food Chem.* 100, 1049 (2007).
33. Burini G., Coli R.: *Anal. Chim. Acta* 511, 15 (2004).
34. Liu J.: *Talanta* 65, 705 (2005).
35. *Update and revision of WHO air quality guidelines for Europe*. WHO, Copenhagen 1994. Dostupné z URL: <http://www.who.nl/index1.htm> [2001Out17], staženo 1.8.2007.
36. Vyhláška 6/2003 Sb. *kteou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb*.
37. Nařízení vlády 178/2001 Sb. *kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci*.
38. Vyhláška 26/2001 Sb. *o hygienických požadavcích na kosmetické prostředky, o náležitostech žádosti neuvedení ingredience na obalu kosmetického prostředku a o požadavcích na vzdělání a praxi fyzické osoby zodpovědné za výrobu kosmetického prostředku*.
39. Kerns W. D.: *Cancer Res.* 43, 4382 (1983).
40. Til H. P.: *Food Chem. Toxicol.* 27, 78 (1989).
41. Josje H. E.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 79, 283 (2006).
42. Bos P. M. J.: *Crit. Rev. Toxicol.* 21, 423 (1992).
43. *Formaldehyde*. Chapter 5.8., WHO Regional Office for Europe, Copenhagen 2001.
44. Norback D.: *Occup. Environ. Med.* 52, 388 (1995).
45. Weislander G.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 69, 115 (1997).
46. Witek T. J., Schachter E. N., Brody D. J.: *Arch. Environ. Health* 42, 230 (1987).
47. Carrer P., Maroni M., Alcini D.: *Sci. Total Environ.* 270, 33 (2001).
48. Shi Q. W., Jia D. Y., Geng S. B.: *Chin. J. Contam. Contr. Air Condit. Technol.* 2, 38 (2005).
49. Rumchev K., Spickett J., Bulsara M.: *Eur. Respir. J.* 20, 403 (2002).
50. Agovska A., Nosko M.: *Probl. Hyg.* 1, 3 (2000).
51. Nosko M., Petrova E., Lyapina M.: *Hyg. Public Health* 2, 16 (1999).
52. Sawyer D. W., Donovitz G. R., Mandell G. L.: *Rev. Infect. Dis.* 11, S1532 (1989).
53. Lyapina M., Zhelezova G., Petrova E., Boev M.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 77, 335 (2004).
54. Garrett M. H., Rayment P. R., Hooper M. A., Abramson M. J., Hooper B. M.: *Clin. Exp. Allergy* 28, 459 (1998).
55. Nordman H., Keskinen H., Tuppurainen M.: *J. Allergy Clin. Immunol.* 75, 91 (1985).
56. Becher R.: *Toxicol. Lett.* 86, 155 (1996).
57. Wilhelmsson B., Holmstrom M.: *Scand. J. Work Environ. Health* 18, 403 (1992).
58. Linden S.: *Allergy* 48, 525 (1983).
59. Ohmichi K., Komiyama M., Matsuno Y.: *J. Health Sci.* 52, 642 (2006).
60. Jung Y. M., Chung H., Han B. D.: *Toxicol. Lett.* 164, S299 (2006).
61. Thrasher J. D., Broughton A., Madison R.: *Arch. Environ. Occup. H.* 45, 271 (1990).
62. Carraro E., Gasparini S., Gilli G.: *Environ. Res.* 80, 132 (1999).
63. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. vol. 88: *Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol*. IARC, Lyon 2004.
64. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans*. vol. 62. *Wood dust and formaldehyde*. IARC, Lyon 1995.
65. Zhong W. G., Hee S. S. Q.: *Mutat. Res. – Rev. Mutat.* 563, 13 (2004).
66. *Proposed Residential Indoor Air Quality Guidelines for Formaldehyde*. Health Canada, Ottawa 2005.
67. Pinkerton L. E., Hein M. J., Stayner L. T.: *J. Occup. Environ. Med.* 61, 193 (2004).
68. Kreiger R. A., Garry V. F.: *Mutat. Res.* 120, 51 (1983).
69. Grafstrom R. C., Fornace A., Harris C. C.: *Cancer Res.* 44, 4323 (1984).
70. Wallace L. A.: *Environ. Health Perspect.* 95, 7 (1991).
71. Georgiou P. E., Ho C. K.: *Can. J. Chem.* 67, 871 (1989).
72. Feigl F.: *Spot Tests in Organic Analysis*. 7. vyd. Elsevier, Amsterdam 1966.
73. *Manual of Analytical Methods (NMAM) 4th ed.* NIOSH 8/15/94. Dostupné z URL: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/default.html>, staženo 1.8.2007.
74. MacFadyen D. A.: *J. Biol. Chem.* 158, 107 (1945).
75. Maeda Y., Hu X., Itou S., Kitano M., Bandow H., Munemori M.: *Analyst* 119, 2237 (1994).
76. Kelly T. J., Fortune C. R.: *Int. J. Environ. Annal. Chem.* 54, 249 (1994).
77. Sakai T.: *Talanta* 58, 1271 (2002).
78. Lazrus A. L., Fong K. L., Lind A. J.: *Anal. Chem.* 60, 1074 (1988).
79. K. Zhou.: *Sens. Actuators, B* 119, 392 (2006).
80. Möhlmann G. R.: *Appl. Spectrosc.* 39, 98 (1985).
81. Burini G., Coli R.: *Anal. Chim. Acta* 511, 155

- (2004).
82. Liu J.: *Talanta* 65, 705 (2005).
 83. Koziel J. A., Noah J., Pawliszyn J.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1481 (2001).
 84. Martos P. A., Pawliszyn J.: *Anal. Chem.* 70, 2311 (1998).
 85. Rivero R. T., Topiwala V.: *J. Chromatogr., A* 1029, 217 (2004).
 86. Bianchi F., Careri M., Musci M.: *Food Chem.* 100, 1049 (2007).
 87. Dzyadevych S. V.: *Anal. Chim. Acta* 445, 47 (2001).
 88. Guilbault G. G.: *Anal. Chem.* 55, 1682 (1983).
 89. Rehle D., Leleux D., Erdelyi M.: *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 72, 947 (2001).
 90. Kataký R.: *Talanta* 56, 451 (2002).
 91. Lee C., Hsieh P., Chou C. L. P., Fu L., Chiang C.: *Microsyst. Technik.* 12, 893 (2006).
 92. Angelmahr M., Miklos A., Hess P.: *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 85, 285 (2006).
 93. Mackay G. I., Mayne L. K., Schiff H. I.: *Aerosol. Sci. Technol.* 12, 56 (1990).
 94. Wert P., Fried A., Rauenbuehler S., Walega J., Henry B.: *J. Geophys. Res.* 108, ACH1/1 (2003).
 95. Que Z., Furuno T.: *Wood Sci. Technol.* 41, 267 (2006).
 96. Risholm-Sundman M., Wallin N.: *Holz Roh Werkstoff* 57, 319 (1999).
 97. Vyhláška 211/2004 o metodách zkoušení a způsobu odběru a přípravy kontrolních vzorků.
 98. Vyhláška 222/1996 Sb. kterou se stanoví metody odběru vzorků, metody laboratorního zkoušení krmiv, doplňkových látek a premixů a způsob uchovávání vzorků podléhajících zkáze.
 99. Levart A., Veber M.: *Chemosphere* 44, 7014 (2001).
 100. Guo H., Lee S. C., Louie P. K. K., Ho K. F.: *Chemosphere* 57, 1363 (2004).
 101. Clarisse B., Laurent, A. M., Seta N., Le Moullec Y., El Hasnaoui A., Momas I.: *Environ. Res.* 92, 245 (2003).
 102. *Guidelines for Air Quality*. WHO, Geneva (2000).
 103. Yu Ch., Crump D.: *Build. Environ.* 33, 357 (1998).
 104. Civis S., Horka V., Simecek T.: *Spectrochim. Acta, A* 13, 3066 (2005).
 105. Salhi Y., Rouillard A.: *Semicond. Sci. Technol.* 19, 260 (2004).
 106. Tipton T., Choe J. I., Kukolich S. G., Hubbard R.: *J. Mol. Spectrosc.* 114, 239 (1985).
 107. Bell A. G.: *Am. J. Sci.* 20, 305 (1880).
 108. Tyndall J.: *Proc. R. Soc. London* 31, 307 (1881).
 109. Rayleigh J. W.: *Nature* 23, 274 (1881).
 110. Röntgen W. C.: *Ann. Phys.* 12, 155 (1881).
 111. Viengerov M. L.: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 19, 687 (1938).
 112. Kerr E. L., Atwood J. G.: *Appl. Opt.* 7, 915 (1968).
 113. Flaud J. M., Lafferty W. J., Sams R. L., Sharpe S. W.: *Mol. Phys.* 104, 1891 (2006).
 114. Hanoune B., LeBris T., Allou L.: *Atmos. Environ.* 40, 5768 (2006).

M. Ferus^{a,b}, J. Cihelka^{a,b}, and S. Civiš^a (^a J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, ^b Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Formaldehyde in the Environment – Determination of Formaldehyde by Laser and Photoacoustic Detection**

This work concerns the role of formaldehyde in the environment and describes the basic indoor and outdoor detection techniques. One of the laboratory techniques, laser photoacoustic spectroscopy, was used for detection of formaldehyde based on its absorption spectrum in a region around 4350 cm⁻¹. A new type of diode laser (GaInAsSb/AlGaAsSb – MQW (Multi-quantum well)) operating at room temperature in combination with a simple resonance photoacoustic cell provides the minimum detectable signal of formaldehyde, ca. 1250 µg m⁻³, at 4356 cm⁻¹.